INTERACCIONES ROCA-SUELO-AGUA EN EL SECTOR NORESTE DEL BIERZO (LEÓN)

*Influencia de la litología en la composición
de los suelos y las aguas*

UNIVERSIDAD DE LEÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AGRARIAS

ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

Escuela Superior y Técnica de Ingeniería Agraria (E.S.T.I.A.)

**INTERACCIONES ROCA-SUELO-AGUA EN EL SECTOR
NORESTE DEL BIERZO (LEÓN). INFLUENCIA DE LA
LITOLOGÍA EN LA COMPOSICIÓN DE LOS SUELOS Y LAS
AGUAS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR PRESENTADA POR

SARA ALCALDE APARICIO

BAJO LA DIRECCIÓN DE LOS DOCTORES

D. MANUEL A. VIDAL BARDÁN

D. EDUARDO ALONSO HERRERO

León, 2014

Esta tesis doctoral se ha realizado dentro del Programa de doctorado de Tecnologías Agrarias, del Departamento de Ingeniería y Ciencias Agrarias, en el área de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de León, según lo establecido en el R.D. 778/1998, de 30 de abril de 1998, por el que se regula el tercer ciclo de estudios universitarios, la obtención y expedición del título de Doctor y otros estudios de postgrado en las Universidades públicas españolas. Se presenta esta memoria doctoral habiendo superado el conjunto de actividades de los periodos de docencia e investigación de los estudios de doctorado conducentes a la obtención del título de Doctor.

INTERACCIONES ROCA-SUELO-AGUA EN EL SECTOR NE DEL BIERZO (LEÓN)

INFLUENCIA DE LA LITOLOGÍA EN LA COMPOSICIÓN DE LOS SUELOS Y LAS AGUAS

TESIS DOCTORAL

SARA ALCALDE APARICIO

León, 2014

universidad
de león

Junta de
Castilla y León
Consejería de Educación

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación de organismos e instituciones públicas que han posibilitado la contratación de la autora.

Agradecer la obtención de una ayuda a la contratación de Personal Investigador de Reciente Titulación Universitaria (PIRTU), concedida al amparo de la Orden EDU/330/2008, de 3 de marzo de la Junta de Castilla y León, (B.O.C.yL. nº 44, de 4 de marzo), en el marco de la Estrategia Regional de Investigación Científica, Desarrollo Tecnológico e Innovación 2007-2013, cofinanciada por el Fondo Social Europeo y la Junta de Castilla y León.

Agradecer la obtención de una de las becas del Programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU), en el marco del Estatuto del Personal Investigador en Formación (PIF) del Programa Nacional de Formación de Recursos Humanos de Investigación, del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008-2011, concedida al amparo de la Orden EDU/1262/2009, por Resolución de 8 de julio de 2009 (B.O.E. nº 167, del 11 de julio) de la Secretaría General de Universidades, Dirección General de Política Universitaria del Ministerio de Educación.

A mis padres

y

a mis abuelos

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral se ha concluido gracias a una amplia colaboración. Agradezco a cada una de las personas y profesionales que han aportado su esfuerzo, trabajo y dedicación en alguna de las partes.

Mis directores

A Manuel Vidal y a Eduardo Alonso, directores y, a la vez, compañeros; por la confianza depositada en mí desde el inicio; por la comprensión mostrada en momentos difíciles; por ser parte activa de las largas expediciones y tediosas tareas de campo; por cederme muchas fotos de esta tesis, que espero sirvan como muestra de que también es vuestra; por el apoyo en la tarea de dar continuidad a mi formación; por ser un ejemplo del saber y del saber hacer; por enseñarme a través de vuestra experiencia los conocimientos que a día de hoy me llevo; por inculcarme el interés de la edafología y lograr así que los “suelos” formen parte de mi vida.

Mis compañeros

Al Área de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de León, por propiciar todos un ambiente agradable. A Eduardo Villa por ayudarme en el laboratorio y ser un gran asesor en los análisis de suelos. A Juan A. Robles por ser el guía en las primeras monitorizaciones de los ríos en El Bierzo. Al Grupo de Investigación de Suelos y Tecnologías del medio natural de la ULE, del que formo parte y en el que espero seguir participando. A todo el personal y a la dirección de la Escuela de Superior y Técnica de Ingeniería Agraria (ESTIA), centro en el que se me ha acogido calurosamente los últimos años. A la directiva y a todos los miembros del Departamento de Ingeniería y Ciencias Agrarias.

Servicios y laboratorios de investigación

A los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de La Coruña. A la dirección por permitirme realizar varias visitas y facilitar que las estancias hayan sido provechosas. A los técnicos de las distintas unidades, por la calidad y el rigor con los que se han efectuado todos los análisis. A todo el personal que hizo un hueco en sus tareas para enseñarme las instalaciones y el equipamiento. A Alicia Cantarero, responsable de la Unidad de Espectrometría Plasma-Masas (UEPM), por resolver mil dudas, por el interés mostrado en mi trabajo y demostrarme su gran profesionalidad. A Alberto Núñez, responsable de la Unidad de Análisis Estructural (UAE), que además de transmitirme personalmente el fundamento de las técnicas, ha enriquecido la memoria con algunas aportaciones y fotos.

Al Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de León. Gracias a Pablo Argüello y Federico López por el trabajo realizado, las explicaciones a mis múltiples preguntas y por toda la ayuda prestada. Al Servicio de Cartografía de la Universidad de León. Gracias a la dirección por los servicios prestados; A Nacho Prieto y Miguel Álvarez por facilitarme las tareas cartográficas, por el asesoramiento y, especialmente, por vuestra accesibilidad. A la Unidad del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en León; Gracias a la directora Ángela Suárez y a Luis González por su amabilidad y la ayuda al proporcionarme el soporte cartográfico geológico.

Centros de investigación

Al *Lancaster Environment Centre (LEC)* de *Lancaster University (United Kingdom)* por los meses de la estancia de investigación. En especial al grupo de investigación *Sustainable Water Management*. A Paul Smith y al Prof. K. Beven responsable de mi estancia. Al Prof. J. Quinton por contar conmigo en las actividades. A los amigos de esta experiencia: Jessica Davies, Alona Armstrong y Neville Llewellyn. Al resto de personas con las que compartí momentos dentro y fuera del ámbito laboral. Al *JC Environmental Research Centre*, *Teagasc (Agricultural & Food Development Authority of Ireland)*. A la gente del *ISIS Project*. A Billy Hamilton por ser un gran compañero y responsable del duro trabajo. A Iolanda Simo por ser una gran colega y brindarme toda la ayuda que estaba a su alcance.

Entidades públicas y privadas

A los Ayuntamientos de Folgoso de la Ribera, Torre del Bierzo e Igüeña. En especial, a la pedanía del municipio de La Ribera de Folgoso por las facilidades en la tramitación de los permisos para realizar calicatas en terrenos de utilidad pública y en fincas privadas. A la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil, en concreto, a los gestores del Organismo de cuenca (CECU) por proporcionar eficazmente innumerables peticiones a lo largo de estos años. A Endesa Generación S.A., Delegación UPH-Noroeste (Ponferrada-Montearenas), por toda información suministrada gratuitamente y la gran colaboración.

Una parte importante de este trabajo la ocupan también las que considero grandes personas. En cada una de las facetas profesionales de mi vida participan intensamente emociones, sentimientos y valores. Es por ello que un gran hueco en estas últimas e importantes líneas se merece toda esta gente.

Mis amigos

A Inés Fuertes, gracias por tu gran y valioso apoyo. Me has demostrado que además de compañera, eres gran amiga y siempre te voy a agradecer los consejos que me ayudaron a salir del atasco.

A Óscar González, gracias por poder contar contigo. Me conoces muy bien y has compartido conmigo muchos de los momentos clave. Mejor que nadie puedes comprender lo que conlleva “la tesis”.

Al resto de mis amigos y amigas. Los que os habéis preocupado e interesado muchos días por mí, aquellos en los que hemos compartido alegrías y otras que no lo eran tanto. Estoy segura de que los que en algún momento leéis estas líneas, sois los que estáis ahora mismo en mi cabeza. Todos sabéis ya porque merecéis esta mención. A mis incondicionales: Carmen y Raquel; A la amiga y ambientóloga: Iria; A los posgraduados: Marzia, María, Tere y Javi; A las de la niñez: Marta y Silvia; A los emprendedores: Ruth y Rafa; A las “haditas”: Eva, Gema y Natalia. A la gente de la Asociación ADAS, por promover una iniciativa que me ha ayudado a mejorar mi situación personal.

Mi familia

A mis padres y a mis abuelos, a los que va dedicado por completo este trabajo. Sin vosotros no sería posible. A mi padre y a mi madre, a los que debo agradecer ser lo que soy y haber llegado hasta el final. A mi abuela y a mi abuelo, que son el pilar de mi integridad como persona y como profesional. Al resto de mi familia por su apoyo para continuar ante todas las dificultades y por la comprensión que han mostrado en las situaciones más difíciles; A mis tíos, y en especial, a mis tías, ellas conocen el valor del esfuerzo y la entrega incondicional; a mis primas y a mis primos, por compartir tanto y conservar siempre nuestra amistad. Por una lista bastante más larga que no escribiré en detalle, ya que, quedan muchas páginas por leer u ojear en esta memoria y me piden brevedad.

Y así, por fin, llegó el deseado momento.

El documento final se hizo esperar y, afortunadamente, ¡aquí está ya! Quizás el tiempo ha hecho que por el camino se pierda un poco la gran ilusión con la que comenzó esta etapa. Aunque bien es cierto que todavía conservo parte de ella, la suficiente para emprender nuevas etapas, nuevos caminos y nuevas experiencias profesionales. Aunque la situación en la que escribo, a día de hoy en nuestro país no es muy alentadora para la generación de investigadores que finalizamos, miro con esperanza y optimismo al futuro. ¡Ojalá las puertas se abran y se valore el esfuerzo de estos años!

A todos y a cada uno de los que estuvisteis, estáis y estaréis conmigo, simplemente...

MUCHAS GRACIAS.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE CONTENIDOS

<u>INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	11
<u>I. INTRODUCCIÓN</u>	13
I.1. RELACIÓN ENTRE LITOLOGÍA Y CALIDAD NATURAL DE SUELOS Y AGUAS	13
I.2. PÉRDIDA DE LA CALIDAD NATURAL DE SUELOS Y AGUAS	15
I.3. NECESIDAD DE PROTECCIÓN DE LOS SUELOS Y LAS AGUAS	17
<u>II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</u>	21
II.1 JUSTIFICACIÓN	21
II.2 OBJETIVOS	23
<u>III. RESUMEN Y PRESENTACIÓN</u>	25
III.1.RESUMEN/ <i>ABSTRACT</i>	25
III.2.PRESENTACIÓN	28
<u>PRIMERA PARTE: DESCRIPCIÓN, CONDICIONES Y ANTECEDENTES DEL ÁMBITO DE ESTUDIO: EL SECTOR NE DEL BIERZO</u>	29
<u>Capítulo 1.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁMBITO DE ESTUDIO</u>	31
1.1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA	31
1.1.2. RASGOS FISIOGRÁFICOS	32
1.1.3. CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS	33
1.1.4. RASGOS GEOMORFOLÓGICOS	40
1.1.5. MARCO HIDROGRÁFICO	41
1.1.6. CONDICIONES CLIMÁTICAS Y VEGETACIÓN	43
<u>Capítulo 1.2. FACTORES DE INFLUENCIA ROCA-SUELO-AGUA</u>	47
1.2.1. FACTORES LITOLÓGICOS	47
1.2.2. FACTORES EDÁFICOS	56
1.2.3. FACTORES HIDROLÓGICOS	62

<u>Capítulo 1.3. ESTADO ANTECEDENTE DE LOS SUELOS Y LAS AGUAS</u>	69
1.3.1. ESTADO DE LOS SUELOS	69
1.3.2. ESTADO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS	70
1.3.3. ESTADO DE LAS AGUAS SUPERFICIALES	71
1.3.4. OTRAS CONSIDERACIONES	71
 <u>SEGUNDA PARTE: ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LAS ROCAS, LOS SUELOS Y LAS AGUAS</u>	 75
 <u>Capítulo 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS DEL ANÁLISIS DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS</u>	 77
2.1.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE MUESTREO	77
2.1.1.1. ADQUISICIÓN DE DATOS Y LOCALIZACIÓN DE PERFILES	77
2.1.1.2. DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE PERFILES	77
2.1.1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE ROCAS	78
2.1.1.4. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELOS	81
2.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	85
2.1.2.1. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE LOS SUELOS	85
2.1.2.2. ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS	88
2.1.2.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS	92
 <u>Capítulo 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS DEL ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS, SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES</u>	 95
2.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE MUESTREO	95
2.2.1.1. ADQUISICIÓN DE DATOS Y TOMA DE MUESTRAS	95
2.2.1.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO DE MUESTREO	101
2.2.1.3. EXTRACCIÓN DE LAS AGUAS DEL SUELO	101
2.2.1.4. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS	105
2.2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	107
 <u>Capítulo 2.3. RESULTADOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES DEL ESTUDIO DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS</u>	 109
2.3.1. DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS PERFILES	109
2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE PARÁMETROS EDÁFICOS	111

2.3.3. PROPIEDADES Y PROCESOS EDÁFICOS	116
2.3.4. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS	119
2.3.5. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SUELOS	124
2.3.6. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS ROCAS	133
2.3.7. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS	134
2.3.8. ANEJOS	137
<u>Capítulo 2.4. RESULTADOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES DEL ESTUDIO DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS, SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES</u>	197
2.4.1. CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS	197
2.4.2. COMPOSICIÓN HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS	203
2.4.3. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS	209
2.4.4. PROPIEDADES Y PROCESOS HIDROQUÍMICOS	220
2.4.5. ANEJOS	225
<u>TERCERA PARTE: IDENTIFICACIÓN DE INTERACCIONES ROCA-SUELO-AGUA MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIANTE</u>	257
<u>Capítulo 3.1. PROPUESTA METODOLÓGICA DE ANÁLISIS DEL FACTOR LITOLÓGICO</u>	259
3.1.1. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE SÍNTESIS FACTORIAL DE ROCAS Y SUELOS	260
3.1.1.1. SÍNTESIS FACTORIAL DE LAS ROCAS	260
3.1.1.2. SÍNTESIS FACTORIAL DE LOS SUELOS	265
3.1.2. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE CLASIFICACIÓN	370
3.1.2.1. CLASIFICACIÓN CLÚSTER DE LAS ROCAS	370
3.1.2.2. CLASIFICACIÓN CLÚSTER DE LOS SUELOS	372
3.1.3. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DISCRIMINANTE	278
3.1.3.1. DISCRIMINANTE DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS	278
3.1.3.2. DISCRIMINANTE DE LAS AGUAS	286
3.1.4. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE SÍNTESIS FACTORIAL DE LAS AGUAS	294
3.1.5. ANEJOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	305

<u>Capítulo 3.2. APROXIMACIÓN A LOS EMMA (END-MEMBER MIXING ANALYSIS)</u>	315
3.2.1. METODOLOGÍA EMMA	315
3.2.1.1. ANTECEDENTES	315
3.2.1.2. BASE CONCEPTUAL	317
3.2.2. FASES INICIALES DE LOS EMMA	319
3.2.2.1. ELECCIÓN DE POSIBLES TRAZADORES Y DEFINICIÓN DE ORÍGENES	320
3.2.2.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES FINALES (END-MEMBERS)	328
3.2.3. APROXIMACIÓN FACTORIAL	331
<u>IV. DISCUSIÓN Y SÍNTESIS FINAL</u>	337
4.1. RELEVANCIA DE ALGUNAS PROPIEDADES Y PROCESOS EDÁFICOS	339
4.2. ACIDEZ Y HETEROGENEIDAD MINERALÓGICA	341
4.3. DOMINIO MINERALÓGICO Y ALGUNAS SINGULARIDADES	348
4.4. INTERÉS DE ALGUNOS PROCESOS HIDROQUÍMICOS	351
4.5. RELEVANCIA DEL QUIMISMO DE LAS AGUAS	354
4.6. INTERPRETACIONES DEL ANÁLISIS DEL FACTOR LITOLÓGICO	358
4.7. CONSIDERACIONES DE LA APROXIMACIÓN A LOS EMMA	370
<u>V. CONCLUSIONES</u>	375
<u>VI. CONSIDERACIONES FINALES</u>	381
<u>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	385

INTRODUCCIÓN GENERAL

I. INTRODUCCIÓN

I.1. RELACIÓN ENTRE LITOLOGÍA Y CALIDAD NATURAL DE SUELOS Y AGUAS

La mayoría de las relaciones roca-suelo-agua se centran en la identificación de las principales fuentes de control de la composición natural de las aguas subterráneas y es habitual el uso de elementos isotópicos en la caracterización de estas. Otras muchas se relacionan con los procesos de meteorización y alteración química de las rocas y sus implicaciones en la composición de las aguas superficiales. Es necesario reseñar la importancia de integrar las aguas de la solución del suelo como parte interactiva entre el medio edáfico y el medio acuoso propiamente definidos como parte de la interfase litosfera-hidrosfera, aunque este aspecto ha comenzado a incorporarse recientemente.

Las propiedades del sustrato geológico que más influyen en la calidad de los suelos se asocian a los procesos de desarrollo edáfico y de alteración principalmente por meteorización. Son destacables algunas propiedades intrínsecas de los minerales, así como los procesos de alteración química y mineralógica asociados a estos materiales. Tiene especial interés el control que ejerce la composición geoquímica y mineralógica de las rocas en el contenido y distribución de los metales pesados en los suelos, con excepciones en las áreas contaminadas. Los minerales más fácilmente alterables de algunas rocas transfieren al suelo cantidades importantes de metales. Estos procesos de meteorización conducen a cambios en la composición de las rocas influenciados mayoritariamente por una serie de agentes climáticos e hidrológicos, siendo el agua el principal responsable de estos. El complejo de alteración de la fracción mineral de la fase sólida del suelo resulta de especial interés a la hora de evaluar la posible influencia de la litología en la calidad tanto de los suelos, implicaciones que se abordan en el desarrollo de esta memoria doctoral.

Algunos de los procesos de formación del suelo y su contribución a las propiedades del mismo se encuentran estrechamente relacionados con los que controlan la composición natural de las aguas y, por tanto, existe una relación estrecha entre ambos medios. Así mismo, la calidad y composición natural de las aguas vienen determinadas en gran medida por los

factores formadores del suelo, como son la variedad geológica y litológica, climática y de vegetación, así como los contrastes del relieve. Entre estos factores es determinante el material parental o la roca madre, es decir, la litología, que ha resultado de interés en varias investigaciones y es en el que se hace hincapié en la presente investigación.

De los factores mencionados señalar la importancia de la influencia de las condiciones del clima en la calidad de las aguas, como las variaciones espacio-temporales de algunos parámetros como la evapotranspiración o de los regímenes de temperatura y precipitación (GAC *ET AL.*, 1977; VALLÉS *ET AL.*, 1989). A estos últimos se suman los de carácter hidrológico como los relacionados con los mecanismos de escorrentía generados en las cuencas vertientes de zonas de clima mediterráneo, que presentan una estructura temporal cíclica de carácter anual y estacional (RIBOLZI *ET AL.*, 2003). Adicionalmente, destacar la participación de los factores bióticos asociados a los ciclos biogeoquímicos en los que la vegetación juega un papel muy importante. La absorción de los metales depende de su movilidad y biodisponibilidad en el suelo, cuyo equilibrio está controlado por el pH, el Eh y la fracción coloidal (materia orgánica, óxidos de Fe y Mn y minerales de arcillas). Las reacciones del metabolismo suponen un intercambio de elementos, fundamentalmente nutrientes esenciales y ácidos, relacionados con la mineralización de la materia orgánica, la alteración mineral de las rocas y las reacciones de intercambio iónico del medio edáfico (GARRELS & MACKENZIE, 1972).

Así bien, los procesos que dan origen a la mineralización de las aguas continentales son los mecanismos generales de alteración de las rocas y los suelos (GORHAM, 1961; GARRELS & MACKENZIE, 1967). En particular, los elementos que están presentes de forma natural y los que se encuentran en la solución del suelo se atribuyen principalmente a la meteorización y alteración mineralógica. Así mismo, ejercen una notable influencia los procesos de descomposición de la materia orgánica, los de intercambio iónico entre la disolución del suelo y las partículas coloidales, tanto la fracción mineral como la orgánica, los aportes de las aguas de lluvia y los mecanismos de entrada exógenos, como el riego con agua de alto contenido salino, la fertilización o el vertido de contaminantes. En contraposición a señalar aquellos de pérdida por adsorción e intercambio iónico en el complejo organomineral de los suelos o los procesos de mezclas de aguas que se abordan en la investigación de esta memoria doctoral.

En general, los constituyentes de las aguas que más se relacionan con la composición mineral de los suelos, es decir, con la componente litológica, son la sílice disuelta y los cationes mayoritarios, designados generalmente como bases, cuya movilidad desde los suelos ácidos viene determinada por: $Ca > Mg$ y $Na > K$ en relación a su potencial iónico. Los cationes móviles son rápidamente eliminados y otros elementos como los óxidos de Al o Ti permanecen relativamente inmóviles y los óxidos de Fe se forman como productos de la meteorización (BLUTH & KUMP, 1994). La sílice se pierde gradualmente con el grado de meteorización y la relación de esta respecto a los cationes móviles suele ser de un orden de magnitud entre la roca madre fresca y los horizontes edáficos meteorizados. Aunque estas relaciones en las aguas superficiales son modificadas por la formación de arcillas secundarias como las caolinitas o las esmectitas que reducen la disponibilidad de la sílice (BLUTH & KUMP, 1994).

En varias ocasiones la componente inorgánica puede derivar en gran parte de fuentes no litológicas, siendo los cloruros y los sulfatos solubles seguidos de los carbonatos los que se pierden con mayor facilidad. Algunas rocas son fuente de cloruros y sulfatos por disolución directa. La presencia de sulfuros está influida en gran medida por los mecanismos de oxidación y reducción, tanto biótica como abiótica; mientras que el contenido aerosoles marinos es de origen atmosférico. Por tanto, otros aniones como cloruros, fluoruros o bromuros también influyen en la composición natural de las aguas (GORHAM, 1967). La señal de la composición química de las aguas superficiales muestra que las reacciones de meteorización de los silicatos no son los únicos mecanismos que controlan concentraciones de solutos, sino que también participa activamente la componente atmosférica. Está constituida por los aerosoles que proceden de la disolución de evaporitas y carbonatos, que explican la dispersión de las relaciones Ca/Na, Mg/Na, Sr/Na y Cl/Na (MILLOT *ET AL.*, 2002).

Entre los distintos orígenes de la composición también es destacable que el contenido de bicarbonatos en las aguas procede mayoritariamente del dióxido de carbono difundido de la atmósfera y liberado al suelo a través de procesos biogeoquímicos, que en muchas ocasiones se relaciona con la estimación de la pCO_2 de las aguas (NEAL *ET AL.*, 1998). También se asocian a la mineralización de la componente orgánica del suelo, así como a la alteración de silicatos y disolución de carbonatos de Ca y Mg. Estos procesos son responsables de la potencial capacidad de neutralización de acidez de los suelos (VAN BEEK & VAN BREEMEN, 1973; VAN BREEMEN *ET AL.*, 1983) relacionada con la alcalinidad de las aguas (BOURRIÉ, 1976; KIRBY & CRAVOTTA, 2003) y, a veces, definida en términos de alcalinidad residual (AL DROUBI *ET AL.*, 1980; BARBIERÓ *ET AL.*, 2001).

1.2. PÉRDIDA DE LA CALIDAD NATURAL DE SUELOS Y AGUAS

La contaminación de suelos y aguas supone un cambio de la composición original con relación a los elementos químicos naturales procedentes de los materiales geológicos. No se puede obviar la influencia de la actividad antrópica como fuente adicional de variabilidad de la composición de los suelos y las aguas. Los procesos hidrológicos son los que determinan la movilización y transporte de materiales, así como de los elementos disueltos y de algunos contaminantes. En general, la composición química de las aguas que drenan zonas contaminadas está sujeta a variaciones significativas, principalmente en los contenidos de Ca, Na, Mg y, también, de sulfatos, cloruros y nitratos. Además, dado que el suelo es un medio de reacción activo, tiene un papel fundamental en la retención, transformación y descomposición de productos residuales, actuando como un filtro protector de la contaminación de las aguas. Las implicaciones del uso y manejo al que están sometidos los suelos y la intensidad de la actividad antrópica influyen sobremanera en la pérdida de la calidad natural. Esta degradación se manifiesta principalmente en un incremento de materia orgánica, un enriquecimiento en nutrientes por mineralización y en aportes de otros elementos como metales pesados.

Entre otras muchas fuentes asociadas a la contaminación son destacables los efectos de algunas actividades mineras que afectan directamente a la calidad de los suelos (VAN BREEMAN, 1973; SCHWERTMANN & FITZPATRICK, 1977; SCHWERTMANN, 1985). Se incrementa el contenido de

algunos metales como Ni, Co, Cr, Pb, As, Cu y Zn en los horizontes más superficiales, dependiendo del propio material litológico (MACÍAS *ET AL.*, 1993). En muchas ocasiones, al encontrarse en yacimientos mineros con abundantes sulfuros, como materiales piríticos (CARUCCIO *ET AL.*, 1989) dan lugar a la liberación de metales procedentes de los minerales de Fe y Al (SCHWERTMANN, & TYLOR, 1989), junto con un enriquecimiento en sulfatos y la consecuente acidificación del medio edáfico, resultando en el desarrollo de los conocidos como suelos sulfato ácidos (VAN BREEMEN & HARMSSEN, 1975; FANNING & BURCH, 1997), típicos de ambientes mineros (MACÍAS VÁZQUEZ *ET AL.*, 1996; ÁLVAREZ RODRÍGUEZ *ET AL.*, 1996). Así mismo los efectos de aguas ácidas procedentes de mina modifican las propiedades de los suelos circundantes como señalan CALVO & PÉREZ (1994) y llegan a manifestarse en la composición de las soluciones de estos (ÁLVAREZ *ET AL.*, 1993; MONTERROSO *ET AL.*, 1994; MONTERROSO MARTÍNEZ *ET AL.*, 1997). En muchos casos, se ven reflejados, directa o indirectamente, en la calidad de las aguas superficiales y también, en las subterráneas.

Los conocidos como drenajes ácidos de mina (DAM) (SINGER & STUMM, 1970; NORDSTROM & ALPERS, 1999) procedentes de explotaciones mineras, y los drenajes ácidos de roca (DAR)

propios de las escombreras de estériles de estas, comparten una serie de caracteres comunes (SHUM & LAVKULICH, 1999). Estos presentan pH ácidos y, en ocasiones, extremadamente ácidos, debido a la reacción entre los sulfuros, expuestos a la actuación oxidativa microbiana, responsable de una serie de reacciones consecutivas que desencadenan en la acidificación del medio hídrico (NORDSTROM, 1982a; NORDSTROM, 1982b; NORDSTROM & BALL, 1986; SULLIVAN *ET AL.*, 1986; SULLIVAN *ET AL.*, 1988a, 1988b; ROSE & GHAZI, 1998; SINGH *ET AL.*, 1999; SULLIVAN & DREVER, 2001), como los que señalan también MONTERROSO & MACÍAS (1998a, 1998b y 1998c).

Figura I.1. Perfil de un Leptosol sobre materiales estefanienses.

Estas aguas ácidas también presentan elevada conductividad como resultado del contenido total de sólidos disueltos, especialmente de sulfatos, un potencial elevado propio del ambiente oxidativo, un aumento de materiales en suspensión relacionados con la turbidez y concentraciones relativamente elevadas de metales que son solubles a pH bajos. Todas estas condiciones son favorables para la existencia de numerosos y complejos minerales secundarios, muy característicos de este tipo de aguas (BOWELL & BRUCE, 1995; SWEDLUND & WEBSTER, 1999, 2001; SWEDLUND *ET AL.*, 2003; GAGLIANO *ET AL.*, 2004; PAIKARAY & PEIFFER, 2010), desde sulfatos hidratados muy solubles hasta hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio muy insolubles (NORDSTROM, 1982). Su importancia radica en el control de las reacciones de adsorción y de precipitación (CHAPMAN *ET AL.*, 1983; SCHWERTMANN & MURAD, 1983; BRADLEY *ET AL.*, 1986; FILIPEK *ET AL.*, 1987; WINLAND *ET AL.*, 1991; BIGHAM *ET AL.*, 1990, 1992, 1994; SCHWERTMANN *ET AL.*, 1995; BIGHAM *ET AL.*, 1996; JÖNSSON *ET AL.*, 2005), así como fenómenos de

coprecipitación (JÖNSSON *ET AL.*, 2006) muy frecuentes; siendo las fases sólidas dominantes las que controlan las actividades de los elementos mayoritarios y minoritarios en solución, fundamentalmente de metales pesados, así como las responsables de la regulación de la acidez (MURAD & ROJÍK, 2003, 2004).

A pesar de la existencia de múltiples mecanismos de atenuación natural que actúan y modifican la dinámica de estas aguas ácidas (CHAPMAN *ET AL.*, 1983), algunos de sus efectos se ven paliados en las masas de aguas superficiales y se reducen considerablemente en las subterráneas (MALMSTRÖM, 2008). Principalmente, estos mecanismos de atenuación están relacionados con la generación de alcalinidad durante los procesos de reducción (VILE & WIEDER 1993) y con la adsorción e inmovilización de ciertos metales pesados (FUKUSHI *ET AL.*, 2003). No obstante, el principal problema ambiental radica en que, una vez disueltos los metales, la reacción de precipitación no siempre tiene lugar al recuperar la neutralidad, sino que exige un tratamiento para su eliminación.

I.3. NECESIDAD DE PROTECCIÓN DE LOS SUELOS Y LAS AGUAS

En las últimas décadas se ha generalizado la toma de conciencia a la hora de proteger los recursos naturales; sobre todo, en lo que respecta a aquellos no renovables o a los que se renuevan muy lentamente. Como representante de estos últimos, tiene especial interés el recurso suelo. La importancia de protegerlo y conservarlo, debido a la multitud de funciones y servicios que ofrece, junto con las amenazas actuales a las que se ve sometido, queda patente en la legislación ambiental, tanto comunitaria como estatal. Algunos aspectos referentes a la protección del suelo se han puesto de manifiesto en la formulación de estrategias y protocolos de actuación, aunque son de incorporación más o menos reciente.

A nivel europeo, se hace referencia a la *Estrategia temática para la protección del suelo* (COM, 2006), en la que se establecen las líneas generales que rigen la legislación de suelos. Estas se han recopilado, como enmienda de la normativa previa relativa a la *protección y remediación del daño ambiental* (Directiva 2004/35/CE), en la propuesta de la *Directiva por la que se establece un marco para la protección del suelo* (COM, 2006), que marca las directrices generales que deben seguir los estados miembros. A nivel estatal se abordó esta problemática mediante la elaboración del primer *Inventario Nacional de Suelos Contaminados* (1992), que se amplía posteriormente mediante la aprobación del *Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados* (1995-2005). A raíz de estos, se establece la propia normativa estatal en materia de *protección y recuperación de suelos contaminados* recogida en el R.D. 9/2005.

Esta normativa especifica la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo, junto con los criterios y estándares de calidad para la declaración de suelos contaminados. Se deriva de ella un amplio listado de sustancias potencialmente contaminantes; las tareas de descontaminación o recuperación que deben ejecutarse y la identificación de los que requieren valoración de riesgos. De incorporación más reciente es la Ley 22/2011 *de Residuos y suelos contaminados*, en referencia a la Directiva 2008/98/CE *de Residuos*. Entre otras consideraciones, la normativa señala la necesidad de establecer los *Estándares de calidad de los suelos* del territorio español. En concreto, se hace referencia a la

definición de los *Niveles genéricos de referencia de los suelos (NGR)* relativos a metales pesados y otros elementos traza, junto con los *Niveles de fondo geoquímico y edafogeoquímico naturales* en relación con los materiales parentales sobre los que se asientan los suelos (DARMENDRAIL *ET AL.*, 2000; DARMENDRAIL, 2003; BAIZE, 2009). Estos estándares se evalúan a través de índices de calidad denominados *Valores de Referencia y Valores Indicativos de Evaluación (VIE)*, tal y como definen algunos sistemas de evaluación internacionales muy consolidados. En varios estados miembros europeos se han finalizado las tareas para definir estos valores guía y algunos poseen ya una amplia normativa, como en el caso de Holanda (VROM, 1992, 2000), con su propio sistema en el que se distingue entre niveles de referencia y de intervención. Además, otros países han adaptado su legislación de forma específica a los criterios europeos; o en su defecto, han llevado a cabo algunas tareas en la determinación de los niveles que exige la legislación (UTERMANN *ET AL.*, 2006). No obstante, existen grandes diferencias en cuanto a los máximos admisibles y a las metodologías ejecutadas, de ahí radica la necesidad de adaptar los niveles a la situación particular de los suelos de cada región.

En este ámbito europeo, se deben señalar algunos inventarios de índole geoquímica como los recogidos en SALMINEN *ET AL.* (2005), que además de los suelos recopilan una amplia información acerca de sedimentos y aguas. En relación con el anterior se puede hacer referencia al proyecto europeo GEMAS (REIMANN *ET AL.*, 2009) como parte del programa *The Geological Surveys of Europe* (EGS, 2008), así como las contribuciones del *TELLUS Border* en Irlanda o las del *G-BASE* en Reino Unido. En España, se ha finalizado recientemente la cartografía geoquímica de suelos y sedimentos (LOCUTURA, 2012). Además, se cuenta con un estudio del contenido de metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de los suelos agrícolas y de pastos del territorio nacional (LÓPEZ ARIAS & GRAU CORBÍ, 2005).

A nivel regional, las comunidades autónomas son las encargadas de llevar a cabo los inventarios de suelos y ejecutar las medidas comunitarias a corto y medio plazo mediante la

elaboración de sus propios planes. Entre otras destacan el País Vasco (IHOBE, 1998), pionera en la regulación y que cuenta con su propia legislación para la prevención y corrección de la contaminación del suelo. Otras que han incluido las disposiciones mencionadas en su normativa son: Cataluña (GENCAT, 1998), que define los niveles para metales (GENCAT, 2006); Andalucía (CMAJA, 1999) que cuenta con su propio reglamento tras los trabajos de AGUILAR *ET AL.* (2006); Madrid (CMACM, 2006), esta última como resultado de las aportaciones de DE MIGUEL *ET AL.* (2002), VÁZQUEZ GARRANZO *ET AL.* (2002) y VÁZQUEZ GARRANZO (2008).

Figura 1.2. Perfil representante del grupo de Leptosoles sobre pizarras.

En los últimos años han incorporado su propia normativa en esta materia de protección de suelos Galicia (2005, 2009) como resultado de los trabajos de MACÍAS & CALVO DE ANTA (2009), Canarias (2007), Aragón (DGA, 1998) que se torna definitiva tras la publicación del IGME (2008) o La Rioja que publica los resultados del IGME (2007). Finalmente, otros estudios regionales como son los llevados a cabo en Murcia (HERNÁNDEZ BASTIDA *ET AL.*, 2005; MARTÍNEZ SÁNCHEZ & PÉREZ SIRVENT, 2008; PÉREZ-SIRVENT *ET AL.*, 2009), en Castilla-La Mancha (JIMÉNEZ BALLESTA *ET AL.*, 2010) o los llevados a cabo en regiones del ámbito mediterráneo (MICÓ LLOPIS, 2005; MICÓ *ET AL.*, 2006a, 2006b; MICÓ *ET AL.*, 2007) y en el NE peninsular (TOBÍAS *ET AL.*, 1997; BECH *ET AL.*, 2001).

En la comunidad autónoma de Castilla y León, se pueden mencionar algunos estudios relacionados con la determinación de los niveles de fondo y valores de referencia efectuados en la provincia de Valladolid y de Salamanca (ALONSO ROJO *ET AL.*, 2002; SÁNCHEZ BASCONES, 2003; BELLIDO MARTÍN, 2004). No obstante, ante la deficiencia detectada a nivel regional y, en particular en la provincia de León, surge la necesidad de iniciar estas tareas con el fin de determinar el estado y calidad de los suelos. En concreto, algunos aspectos que se abordan más adelante en esta memoria, pueden ser de utilidad en la formulación de la metodología de trabajo que se lleve a cabo para definir los diferentes estándares de calidad mencionados.

La normativa ambiental en materia de suelos también recoge la creciente preocupación por valorar el estado de los recursos hídricos. Se señala *que el suelo ejerce entre otras muchas funciones las de preservar y reponer las masas de aguas* (COM, 2006). Así mismo, es destacable al respecto que *el estudio de la contaminación de los suelos, implica necesariamente la evaluación de la posible afección a las aguas, tanto subterráneas como superficiales* (COM, 2006). Estos aspectos se han recopilado en una amplia y variada legislación en materia de aguas desde hace varias décadas. En concreto, se presta especial atención a la calidad de los recursos superficiales y, también, de los subterráneos debido a la sensibilidad y la vulnerabilidad de estos ante el posible deterioro; así como la importancia de preservar la calidad de aquellos destinados al consumo humano. En la normativa europea, se dictan todos los criterios de calidad y medidas para la protección de las aguas, englobados en la *Directiva Marco del Agua* (DMA) (Directiva 2000/60/CE), modificada y derogada (Directiva 2008/32/CE).

Entre las posibles amenazas se hace especial hincapié a los problemas de contaminación medioambiental de las aguas, la protección de estas y la evaluación de su estado a nivel comunitario. Estos aspectos son resultado de una amplia legislación de más o menos reciente incorporación (Directiva 2006/44/CE; Directiva 2006/118/CE; Directiva 2008/105/CE), recogidos a su vez en la Ley de Aguas (R.D. 1/2001), con sus modificaciones posteriores, con objeto de cumplir con los objetivos medioambientales requeridos a los estados miembros según la DMA (2010-2015). En la primera normativa (R.D. 1514/2009), se regula la *protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro* y, en la segunda (R.D. 60/2011), se hace referencia a la *calidad ambiental de las aguas*. En concreto, esta establece las *Normas de Calidad Ambiental (NCA)* de obligado cumplimiento; se definen los *valores umbral* y las *concentraciones máximas admisibles (CMA)* de sustancias prioritarias y, de otros contaminantes, que deben ser controlados periódicamente.

En el ámbito estatal, la legislación del Plan Hidrológico Nacional (Ley 10/2001; Ley 11/2005), establece que las Confederaciones Hidrográficas son los organismos encargados de llevar a cabo todas las actividades de la planificación hidrológica de cuencas; entre ellas, las referentes a la conservación y protección de las aguas del dominio público hidráulico (DPH) mediante el desarrollo y la ejecución de sus propios planes. En concreto, el organismo de cuenca incorpora los programas de control del estado de las masas de agua. En el ámbito hidrográfico de esta memoria doctoral estas funciones le corresponden a la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil (CH Miño-Sil). En la actualidad, se cuenta con un sistema de redes de seguimiento, vigilancia y control del estado químico y cuantitativo, tanto de las aguas subterráneas como de las superficiales; como la red del Sistema Automático de Información de Calidad de las Aguas (SAICA) y, más recientemente, la de Control del Estado de las Masas de Agua (CEMA) con una serie de puntos fijos de control analítico.

"El agua no es inagotable. Es necesario conservarla, controlarla y, si es posible, aumentar su cantidad". "La calidad del agua debe mantenerse en condiciones suficientes para cualquier uso; sobre todo, debe satisfacer las exigencias de la salud pública". "Los recursos del agua deben ser inventariados". "La correcta utilización debe ser planificada por las autoridades competentes". "La conservación del agua debe potenciarse intensificando la investigación científica, formando especialistas y mediante una información pública adecuada".

CARTA EUROPEA DEL AGUA (CONSEJO DE EUROPA. Estrasburgo, 1968).

"El suelo es un recurso limitado y fácil de destruir". "Los suelos deben ser protegidos contra la erosión y contra la contaminación". "Para la utilización racional del recurso suelo es necesario un esfuerzo de investigación científica y colaboración interdisciplinar". "La conservación del suelo debe ser materia de enseñanza a todos los niveles y de información pública actualizada". "Los gobiernos y las autoridades deben impulsar la planificación y administración racional de los recursos del suelo".

CARTA EUROPEA DEL SUELO (CONSEJO DE EUROPA. Estrasburgo, 1972)

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

II.1. JUSTIFICACIÓN

La investigación que constituye esta tesis doctoral, con el fin de llegar a un mejor conocimiento en primera instancia de los suelos y, seguidamente de las aguas, pone de manifiesto la evidente necesidad de esclarecer e identificar las interacciones entre la fase líquido-sólido de estos medios naturales. Estas relaciones se integran de forma genérica, bajo la denominación de *interacciones del sistema roca-suelo-agua*, como se visualiza en el esquema del punto de partida de la investigación (Figura II.1).

Figura II.1. Esquema de la formulación de la hipótesis de partida de la investigación.

En las fases iniciales y, ante el planteamiento de los objetivos, surge la necesidad de contar con un conocimiento bastante detallado de los compartimentos individualizados mencionados anteriormente. De este modo, es necesario realizar un estudio en profundidad de las litologías tanto los materiales originarios (rocas) como los sustratos edáficos (suelos) representantes de diferentes unidades litológicas (Figura II.1). Se destaca en este punto el interés de integrar las aguas de la solución del suelo como parte interactiva del medio edáfico; junto con las aguas subterráneas y de las aguas superficiales como elementos integrantes de los sistemas hídricos (Figura II.1).

De igual modo, se requiere una valoración del estado inicial de estos en el territorio estudiado; en este caso se basa en la evaluación de los factores que ejercen cierta influencia en la determinación de las relaciones roca-suelo-agua. Estos se han designado como factores litológicos, edáficos e hidrológicos (Figura II.1), siendo los referentes a la litología la línea conductora de la investigación.

El punto de partida de la investigación radica en la asunción de la relación inequívoca que existe entre *1) la naturaleza y heterogeneidad litológica de las rocas, 2) los procesos de formación de los suelos asociados a estas, y 3) el conjunto de procesos de alteración mineral, cuya influencia queda reflejada en el quimismo de las aguas.*

En concreto, se pone de manifiesto la importancia de centrar la investigación en el análisis e interpretación de la influencia de la litología. Así bien, la influencia del factor litológico, como se denomina de ahora en adelante en la memoria, se manifiesta en dos aspectos principales que se enuncian a continuación.

a) En primer lugar, se presume que *la litología o el factor litológico actúa como un elemento dominante en la clasificación, discriminación y diferenciación, tanto de la naturaleza de los materiales rocosos como de los edáficos, es decir, de las rocas y de los suelos, y esta, a su vez, también lo es de las aguas de la solución de estos suelos, de las aguas subterráneas y de escorrentía, y, finalmente, de las aguas superficiales.*

b) En segundo lugar, se considera que *el factor litológico contribuye sobre manera al conocimiento de los procesos de mezclas de aguas de distintas tipologías; en estos se supone que la variación final de la composición de las aguas superficiales responde a una mezcla dinámica de aguas de profundidades variables y procedentes de distintos orígenes litológicos, siendo este el principio rector de los análisis de mezclas de aguas EMMA (End Member Mixing Analysis).*

II.2. OBJETIVOS

Las asunciones formuladas anteriormente ayudan a justificar debidamente el interés de llevar a cabo esta investigación. La finalidad y los principales objetivos que se pretenden lograr se recogen a continuación.

La finalidad principal de esta tesis doctoral es identificar las posibles relaciones existentes entre los compartimentos naturales roca-suelo-agua en los que converge el medio edáfico. Todo ello mediante el análisis e interpretación de las observaciones de naturaleza heterogénea referentes a estos tres medios.

Concretamente, el desarrollo del proyecto de investigación recogido en esta memoria, pretende alcanzar los siguientes objetivos generales:

1.- Establecer un procedimiento experimental basado en la definición de unidades litológicas y de sistemas hídricos, a partir de la valoración de factores litológicos, edáficos e hidrológicos.

2.- Interpretar las observaciones de campo e integrarlas con los resultados experimentales obtenidos en los distintos análisis de las rocas, los suelos y las aguas.

3.- Identificar las interacciones entre rocas, suelos y aguas en relación con el factor litológico mediante una propuesta metodológica basada en herramientas del análisis multivariante.

4.- Aplicar una metodología de aproximación inicial en el análisis de mezclas de aguas del tipo EMMA (*End Member Mixing Analysis*).

Como complemento a estos objetivos generales, se estudian algunos aspectos particulares referentes a cada componente del sistema roca-suelo-agua, así como las interacciones existentes y las aplicaciones derivadas de los mismos.

a) Del estudio de las rocas y los suelos

- Analizar parámetros, propiedades y procesos edáficos con el fin de designar los principales grupos de suelos asociados a las unidades litológicas.
- Determinar la composición geoquímica y mineralógica de los materiales rocosos y de los sustratos edáficos estudiados.

b) Del estudio de las aguas

- Definir las propiedades que rigen la tipología de las aguas de la solución de los suelos, de las aguas subterráneas y de las aguas superficiales.
- Caracterizar la composición hidroquímica y la intensidad de la variabilidad estacional de las aguas. Considerar algunas implicaciones de la contaminación.

c) De las interacciones roca-suelo-agua

- Seleccionar los parámetros o elementos que resulten más representativos de las relaciones roca-suelo-agua mediante análisis multivariantes atendiendo a la litología.
- Acotar la variabilidad mediante un acercamiento secuencial e integrar las interpretaciones de los tres medios analizados en la aproximación a los EMMA.

d) De la aproximación a los EMMA

- Seleccionar y analizar los posibles elementos que mejor funcionen como trazadores naturales de las aguas. Definir las fuentes de variabilidad y su procedencia litológica.
- Determinar los componentes finales (*end-members*) y explicar la contribución de estos a la composición final de la mezcla las distintas tipologías de aguas estudiadas.

III. RESUMEN Y PRESENTACIÓN

A continuación se resume la memoria de la investigación que se ha llevado a cabo en esta tesis doctoral titulada:

Interacciones roca-suelo-agua en el sector NE del Bierzo (León). Influencia de la litología en la composición de los suelos y las aguas.

Rock-soil-water interactions in the NE sector of Bierzo region (León, Spain). Lithology influence on soil and water composition.

III.1. RESUMEN

En esta investigación se estudia el efecto singular que el factor litológico ejerce, tanto en las propiedades intrínsecas del suelo, como su influencia en la naturaleza y composición de las diferentes tipologías de aguas que se analizan: las que conforman la solución de los suelos y las que constituyen los recursos hídricos superficiales y subterráneos. Con el análisis de la influencia litológica se pretenden definir y esclarecer las interacciones que existen al considerar globalmente los medios que integran el sistema roca-suelo-agua. Fundamentalmente, se identifican aquellas relaciones entre la composición geoquímica y mineralógica, tanto de los sustratos rocosos como edáficos y, finalmente, la influencia que estos ejercen en las aguas.

La zona elegida para abordar este estudio se localiza en el sector NE de la comarca del Bierzo (NW León, España). Este territorio se encuentra en una pequeña depresión intramontañosa con fuertes desniveles topográficos entre los bordes

montañosos periféricos y las zonas centrales. El área de trabajo presenta contrastadas litologías con un claro dominio de las de naturaleza silíceas. Se caracteriza por la presencia de suelos someros o poco evolucionados, con dominio de dos grupos principales. El primero es el de los Leptosoles localizados en las laderas de acusada pendiente sobre materiales paleozoicos cámbrico-ordovícicos, fundamentalmente pizarras, que se alternan con areniscas, lutitas y también con cuarcitas. El segundo grupo lo constituyen los Cambisoles presentes sobre materiales miocénicos poco consolidados de relieves más suaves y en las terrazas del aluvial cuaternario de la cuenca cenozoica del Bierzo. Esta zona presenta una vegetación serial con dominio del matorral acidófilo, principalmente de brezales. Se distribuye según el gradiente altitudinal y está condicionada por las particularidades del marcado clima de transición atlántico-continental. El ámbito hidrográfico abarca las cuencas del río Boeza (175 Km²) y del río Tremor (265 Km²), drenadas ambas en dirección predominante N-S

desde sus cabeceras hasta la confluencia de los dos cauces en la localidad de Bembibre.

La metodología experimental diseñada se ha adaptado a los tres medios de estudio que son objeto de esta investigación: las rocas, los suelos y las aguas. Inicialmente se procedió a la localización y descripción de los perfiles de suelos, en función de las principales litologías (*Mioceno: Mio, Carbonífero: Carb, Agüeria: Agu, Luarca: Lua y Cuarcitas: Cua*) y del posterior reagrupamiento de estas en unidades litológicas: *Mioceno-Folgozo; Carbonífero-Boeza; Agüeira-Igüña; Luarca-Urdiales; Cuarcitas-Campo; Carbonífero-Rodrigatos y Luarca-Tremor*. Seguidamente, se completó la etapa de localización de los puntos de muestreo de las aguas que requirió la identificación de diferentes sistemas hídricos (*Boeza superior, Tremor superior, Boeza bajo, Tremor bajo y Boeza-Tremor*). Se efectuaron estacionalmente campañas de monitorización regular y sistemática (2010-2011) de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales.

Finalizadas las etapas anteriores, se llevaron a cabo las fases experimentales. En primer lugar, se efectuaron los correspondientes análisis edafológicos de caracterización general de las muestras, conducentes a la clasificación de los suelos. A estos le sucedieron otros más específicos encaminados a proporcionar la composición geoquímica y mineralógica de las rocas y de los suelos. En segundo lugar, se ejecutaron los análisis de las aguas con objeto de lograr una caracterización hidrogeoquímica detallada y conocer la posible estacionalidad que estas experimentan.

Posteriormente, el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos consistió en el diseño de una propuesta metodológica integradora, basada en herramientas del análisis multivariante. Se considera esencialmente, mediante tratamientos estadísticos secuenciales de síntesis factorial, clasificación y discriminación; que es la litología la que define la variabilidad, semejanza o

proximidad entre los grupos de casos de rocas, de suelos y de aguas respectivamente. Se lograron seleccionar los pares de elementos geoquímicos más eficientes, tanto en la clasificación como en la discriminación litológica de los análisis, y que, a su vez, resultaron igualmente útiles para ser empleados como trazadores de las aguas. Finalmente, se ha evaluado la contribución de las aguas de la solución de los suelos y de las aguas subterráneas en la composición química de las aguas superficiales en base a una aproximación a los análisis de mezclas de aguas EMMA (*End-Member Mixing Analysis*).

Los análisis efectuados, tanto en las rocas como en los suelos, evidencian una serie de caracteres mineralógicos muy diferenciadores entre litologías y, en consonancia, con la propia composición geoquímica. Existe una cierta gradación en cuanto a la acidez, principalmente marcada por el contenido de sílice (SiO_2) y de las bases (MgO y CaO ; Na_2O y K_2O). En el cortejo mineralógico de las arcillas se constata el dominio generalizado de las micas, acompañadas de caolinitas y, particularmente, de cloritas y plagioclasas, muy diferenciadoras entre las distintas pizarras. A su vez, se indica la existencia particular de unos estadios mineralógicos incipientes y transicionales propios de suelos poco evolucionados.

Los análisis de las aguas revelan contrastadas diferencias composicionales de las distintas facies, en cuanto a los elementos mayoritarios (K y Si ; Ca , Mg y Na) y algunos minoritarios (Ba y Sr). Estos se consideran estables estacionalmente, y por tanto, cumplen la condición de conservatividad, siendo a su vez, buenos representantes de la variedad litológica. Los pares de trazadores seleccionados permiten interpretar que el comportamiento final de las aguas superficiales responde a mezclas de aguas procedentes de orígenes distintos. Se constata claramente la importancia de tres componentes contribuyentes según los principales mecanismos hidrológicos que rigen este sistema.

Palabras clave: unidades litológicas, mineralogía y geoquímica, interacciones roca-suelo-agua, trazadores naturales, EMMA (*End Member Mixing Analysis*).

ABSTRACT

The current investigation is focused on the singular effect that lithology exercises into the intrinsic properties of soils. It also intended to reveal the implications in the nature and composition of the different type of waters examined: soil solutions, surface waters and groundwater resources. This analysis of the lithology influence intends to explain all the interactions that exist between rock-soil and water, when they are globally integrated in a whole system. Fundamentally, the geochemistry and mineralogy properties exhibit the relations themselves.

The study site is set in the NE sector in the Bierzo region (NW León, Spain). This territory is located in a small intramontainous depression with loud topographic slopes between the peripheral borders and the central plain areas. It presents contrasted lithologies with a domain of the siliceous nature ones. This trait determines the presence of shallow and evolved soils, with command of two principal groups. On the one hand, steep slopes the Leptosols group that are developed on Paleozoic materials, mainly slates that take turns with sandstones, shales and quartzites. On the other hand, the second group, constitute by the Cambisols developed on Miocene materials at plain and soft reliefs, in the quaternary terraces of the alluvial in the Bierzo Cenozoic basin.

This area shows vegetation adapted to acidic conditions, principally moors. It is distributed according to the differential altitudinal gradient and conditioned for the particularities of the Atlantic-continental climate transition. The hydrographic framework extends throughout Boeza river basin (175 Km²) and Tremor river basin (265 Km²), that drained the area mainly in a N to S direction until the confluence of both rivers in Bembibre.

Experimental methodology has been adapted to the analysis of different types of rocks, soils and water typologies. Firstly, the initial field stage consisted on the location and description of soil profiles. It is based mainly on the variety of lithologies occurring in this area: Mioceno (Mio),

Carbonífero (Carb), Agüeria (Agu), Lueza (Lue) and Cuarcitas (Cua); which have been regrouped into seven lithological units named as: Mioceno Folgado; Carbonífero-Boeza; Agüeria-Igüeria; Lueza-Urdiales; Cuarcitas-Campo; Carbonífero-Rodríguez and Lueza-Tremor. Secondly, seasonally water sampling campaigns, including the soil solutions, surface and ground waters were performed during 2010-2011 period. This stage was related to the location of water sampling points and required the identification of different hydric systems based on the hydrological properties of the catchment area. They are known as: Upper Boeza, Upper Tremor, Lower Boeza, Lower Tremor and downstream Boeza-Tremor.

Laboratory analyses were carried out after concluding the field stages mentioned before. In first place, it was executed the general characterization and classification of soil samples and their parent materials. After that, more specific geochemical and mineralogical analyses were developed to provide the total composition of rocks and soils. In the meanwhile, the water analyses were performed that compiled measures of a number of different physical and chemical quality parameters and more than 18 geochemical elements. The aim of this monitoring is to achieve a detailed hydrogeochemistry characterization and identify the seasonal variability that waters are expected to experience.

A proposal methodology has been designed for an integrative data analysis. It is based on general multivariate statistical tools. Essentially, it consists on sequential treatments related to factorial analysis, classification and discrimination methods. In this approach, the lithology is considered the factor that defines the variability, dissimilarity or proximity between the groups of cases of soils, bedrocks and waters, respectively. The aim is to select only the pairs of geochemical elements that are efficient according to the statistical results. Finally, the possible tracers selected have been evaluated in the mixing analyses of waters the basis of an approximation to EMMA (End Member Mixing Analysis). Basically, it tries to prove the importance of the

the soil solutions and groundwaters contribution into the surface waters composition.

The rock and soil mineralogical composition, in consonance with the geochemical properties, evidences a series of defining characteres among lithologies. A certain acidity gradation is identified in rocks, mainly marked by the contents of silica (SiO_2) as quartz and the major cation oxides (MgO , CaO ; Na_2O and K_2O). The clay mineralogy verifies the domain of micas, wich coexist with caolinities and, particularly, with chlorites and plagioclases. The last ones exhibit differencing properties in the slates. In turn, the particular existence of some incipient and transitional clay mineralogical phases, suggest a low soil developing grade itself.

Likewise, the water facies determined also reveal contrasted differences in the composition of the major elements (K, Si; Ca, Mg and Na) and some of the minor ones (Ba and Sr). Some of these hydrogeochemical parameters are quite stable seasonally, and therefore, they obey the conservative condition. The selected pairs of tracers allow interpreting that the final behavior of surface waters responds to mixing of watesr from varied origins. The importance of three contributing components becomes verified clearly according to the principal hydrological mechanisms that are supposed to govern this system.

Key words: *lithological units, mineralogy and geochemistry, rock-soil-water interactions, natural tracers, EMMA (End Member Mixing Analysis).*

III.2. PRESENTACIÓN

La memoria de esta tesis doctoral se ha estructurado en tres partes centrales como se expone a continuación. En la primera de ellas, se recopilan los capítulos referentes a la descripción general del ámbito de estudio, a la valoración detallada de los factores litológicos, edáficos e hidrológicos de influencia en el sistema roca-suelo-agua y al conocimiento del estado antecedente de los suelos y las aguas en la zona estudiada.

En la segunda parte, que se divide en cuatro capítulos, se recogen en los dos primeros los aspectos referentes a la metodología empleada. Por un lado, los materiales y métodos empleados en los análisis experimentales de las rocas y los suelos; por otro, los referentes al análisis de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales. En los dos capítulos restantes se presentan los resultados analíticos y experimentales del estudio de las rocas y los suelos y, seguidamente, los de las aguas.

En la tercera parte, dedicada a la identificación de las relaciones roca-suelo-agua mediante herramientas basadas en el análisis multivariante, se incluyen en un primer capítulo el desarrollo de la propuesta metodológica y los resultados de los diferentes tratamientos estadísticos. En el último capítulo, dedicado a la aproximación EMMA (*End-Member Mixing Analysis*), se recopilan tanto el fundamento y los antecedentes de esta metodología como los principales resultados derivados de esta.

Finalmente, con objeto de proporcionar una visión sintética de los diferentes aspectos que emergen de esta investigación se incluye la discusión y síntesis final de todos los resultados conjuntamente, que precede a las conclusiones y a las consideraciones que figuran al final de esta memoria.

PRIMERA PARTE

**DESCRIPCIÓN, CONDICIONES Y ANTECEDENTES DEL ÁMBITO DE
ESTUDIO: EL SECTOR NE DEL BIERZO**

Capítulo 1.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁMBITO DE ESTUDIO

En este capítulo se describen las características geográficas del territorio en el que se ha realizado la investigación. Se mencionan brevemente los aspectos más relevantes de la fisiografía e hidrografía; la geología y el relieve; el clima y la vegetación. Otros elementos referentes al material parental, así como aspectos relevantes de la edafología y caracteres de la hidrología se desarrollan más detalle en el capítulo siguiente (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua*).

1.1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El estudio se enmarca en el sector NE de la Comarca de El Bierzo, localizada al noroeste de la provincia de León (NO de España) (Figura 1.1.) y regulada por el Consejo Comarcal (Ley 1/1991 y Ley 10/2010). Dentro de esta comarca se sitúa en el Alto Bierzo, concretamente forman parte de su extensión cuatro municipios: Bembibre, Igüeña, Folgoso de la Ribera y Torre del Bierzo (Figura 1.2.). Se caracterizan por una economía dependiente del sector agrario

y del sector minero, que en los últimos años se ha ido reconvirtiendo debido al declive de las explotaciones, y acompañado de un abandono progresivo de los núcleos rurales. Bembibre es la localidad con mayor población del Alto Bierzo; otras poblaciones importantes son Tremor de Arriba, Igüeña, Folgoso de la Ribera y Torre del Bierzo.

Figura 1.1. Localización general de la zona de estudio en la comarca del Bierzo (NO de León).

En rasgos generales se describe un territorio con una contrastada geografía, diversidad geológica, edáfica y de vegetación, en una zona de transición climática atlántico-continental.

1.1.2. RASGOS FISIAGRÁFICOS

El área de estudio comparte los caracteres fisiográficos descritos por CABERO DIÉGUEZ & LÓPEZ TRIGAL (1988) para el Alto Bierzo Oriental, donde se pueden distinguir claramente dos medios fisiográficos: un medio de montaña y un medio de hoya. El relieve montañoso pertenece al flanco meridional de la Cordillera Cantábrica como describe GARCÍA DE CELIS (1993, 1997). La depresión del Bierzo es un área topográficamente deprimida, separada de la Cuenca del Duero por los Montes de León que marcan la divisoria Duero-Sil. Esta depresión está desdoblada en la cubeta de Ponferrada al oeste y la de Bembibre al este; que aparecen rodeadas por un conjunto de depresiones menores como la de Fabero-Toreno y la de Noceda (GÓMEZ VILLAR *ET AL.*, 1996; REDONDO VEGA *ET AL.*, 1996, 2002a, 2002b).

En el territorio estudiado, la *depresión de Bembibre* (646 m) está delimitada por varios sistemas montañosos. Al N y NO la Sierra de Gistredo (*Suspirón*: 1834 m y *Gistredo*: 1731 m) y la Sierra de Vizbueno de los Fagadales o de la Rebeza (*Catoute*: 2111 m y *Arcos del Agua*: 2063 m); al NE por el Puerto de la Magdalena y las Sierras del Coto; al SE limita el Puerto del Manzanal y los Montes de León y al S se encuentra el Puerto del Morredero en los Montes Aquilianos.

Figura 1.2. Mapa de localización de la zona de estudio con las hojas del M.T.N.50 y las principales localidades de los municipios del Bierzo alto.

1.1.3. CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS

En rasgos generales se hace referencia al contexto geológico regional, a la estratigrafía y se apuntan algunos rasgos de la tectónica y del metamorfismo.

1.1.3.1. CONTEXTO GEOLÓGICO

Desde el punto de vista geológico y morfoestructural, el sector NE del Bierzo se localiza en la gran unidad geológica del Macizo Ibérico o Hespérico (PÉREZ ESTAÚN *ET AL.*, 2004). Dentro de él, se diferencian tres regiones geológicas: la Zona Asturoccidental Leonesa (ZAOL) (MARCOS, 2004), la Cuenca Carbonífera productiva Estefaniense del Bierzo y la Cuenca cenozoica del Bierzo (Figura 1.10).

Figura 1.3. Esquema del Macizo Ibérico en el que se indica la posición de la Zona Asturoccidental Leonesa (ZAOL) con los dos dominios: Dominio del Manto de Mondoñedo y Dominio del Navia y Alto Sil (Fuente: VERA, 2004).

Dentro de la ZAOL, el área estudiada pertenece al Dominio Navia-Alto Sil. En el que aparece muy bien representado todo el Paleozoico Inferior, desde el Cámbrico al Silúrico. Se caracteriza por el gran espesor que presenta el basamento paleozoico y por la ausencia prácticamente total de materiales postsilúricos exceptuando los sedimentos discordantes carboníferos estefanienses (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ & HEREDIA, 1994).

Según se señala en RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ & HEREDIA (1994) el basamento paleozoico se caracteriza por un apilamiento de sedimentos, básicamente detríticos y discordantes sobre el núcleo precámbrico del Antiforme del Narcea. Afloran fundamentalmente, cuarcitas y pizarras cámbricas-ordovícicas y ampelitas silúricas. Los materiales del Cámbrico están representados por una potente serie en la que alternan pizarras, cuarcitas y areniscas. El Ordovícico tiene una

representación amplia y el Silúrico está constituido por una potente serie pizarrosa entre la que se intercala un nivel de cuarcitas.

Figura 1.4. Distribución de las unidades litoestratigráficas del Paleozoico en los diferentes dominios de la Zona Asturoccidental Leonesa (ZAOL), de la Zona Centroibérica y de la Zona Cantábrica (Fuente: VERA, 2004 modificada de PÉREZ ESTAÚN ET AL., 1990). DCT, Dominio del Caurel-Truchas; DMM, Dominio del manto de Mondoñedo; DNAS, Dominio del Navia y alto Sil. Edades: PC, Precámbrico; CI, Cámbrico Inferior; CM, Cámbrico Medio; O, Ordovícico; S, Silúrico; DI, Devónico Inferior.

1.1.3.2. SUCESIÓN ESTRATIGRÁFICA

La descripción de la sucesión estratigráfica se ha basado en RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ & HEREDIA (1994). Se diferencian dentro de la sucesión estratigráfica dos ciclos de sedimentación: el Hercínico y el Alpino. En el primero la etapa preorogénica agrupa la sucesión desde el Precámbrico superior-Cámbrico hasta el Devónico superior. La etapa sinorogénica va desde Devónico-Carbonífero inferior hasta el Carbonífero superior. El ciclo sedimentario Alpino corresponde a los periodos del Paleógeno-Neógeno.

Dentro del ciclo sedimentario Hercínico aflora por un lado la sucesión desde el Cámbrico hasta el Silúrico y, por otro, los materiales de la Cuenca carbonífera Estefaniense. Las formaciones geológicas del territorio se suceden desde el Cámbrico al Carbonífero superior con algunas lagunas estratigráficas (BARBA ET AL., 1994).

ZONA ASTUROCCIDENTAL - LEONESA

ESCALA CRONOESTRATIGRÁFICA			
CARBONÍFERO	ESTEFANIENSE	C	22
		B	21 20
DEVÓNICO INFERIOR			17
SILÚRICO			16
ORDOVÍCICO	SUPERIOR		14
			10
	MEDIO		9
		9t	
INFERIOR		8	
CÁMBRICO	SUPERIOR		5
	MEDIO		
	INFERIOR		4
			3
PRECÁMBRICO	VENDIENSE		2
	BRIOVERIENSE INF. - MED.		1

- 22. Areniscas, Pizarras y capas de carbón
- 21. Areniscas, conglomerados y capas de carbón
- 20. Conglomerados
- 17. Devónico inferior
- 16. Silúrico Indiferenciado
- 14. Cuarcita de vega
- 10. Fm. Agüeira
- 9. Pizarras de Luarca
- 9t. Serie de Transición
- 8. Cuarcita armoricana
- 5. Serie de Los Cabos
- 4. Caliza de Vegadeo
- 3. Fm. Cándana Superior
- 2. Fm Cándana Inferior
- 1. Pizarras del Narcea

Figura 1.5. Extracto del esquema geológico de las principales unidades litoestratigráficas en el que se visualizan las hojas del MAGNA50 127 (Noceda) y 159 (Bembibre) que se incluyen en la zona de estudio y de las adyacentes 128 (Riello) y 160 (Benavides) (Fuente: HEREDIA ET AL., 2002).

CUENCA BIERZO

- T6. Conglomerados, arenas con poco transporte
- T6b. Conglomerados, arenas y limos
- T5. Arenas con niveles de conglomerados cuarcíticos muy redondeados
- T4. Conglomerados de clastos de pizarras y areniscas.

CUENCA DEL DUERO

- T3. Fm. Médulas y series equivalentes.
- T2. Fm. Santalla y series equivalentes en C. del Duero.
- c. Costra ferruginosa
- T1. Fm. Toral y series equivalentes.
- T. Terciario Indiferenciado

La sucesión comienza con una potente serie detrítica caracterizada por una alternancia de cuarcitas (Figura 1.6) con intercalaciones de pizarras, limolitas y areniscas de edad Cámbrico medio-Ordovícico Inferior conocida como Serie de los Cabos (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982). En el techo de la misma afloran una serie alternante de pizarras, limolitas, areniscas y cuarcitas denominadas Capas de Transición y que dan paso de forma gradual a la formación de las Pizarras de Luarca (Figura 1.7).

Esta formación de Luarca es predominantemente lutítica aunque hacia la base y techo presenta intercalaciones más groseras. Está constituida por una potente sucesión de pizarras negras de grano fino, ricas en pirita y materia orgánica (PÉREZ ESTAÚN, 1978) y, generalmente, homogéneas, de edad Ordovícico Inferior-Superior (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982).

Figura 1.6. Cuarcitas de la Serie de los Cabos.

Figura 1.7. Encajamiento en las Pizarras de Luarca.

Por encima de ellas, el Ordovícico Superior está representado por la formación Agüeira. Se trata una potente serie detrítica con características turbidíticas (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982), con alternancia de areniscas y lutitas, que en ocasiones culmina en un tramo cuarcítico conocido como Cuarcita de Vega. Por último, los materiales silúricos se disponen discordantes sobre los anteriores. Este período se encuentra escasamente representado y está constituido por una secuencia gradual de lutitas y areniscas con proporciones variables desde pizarras negras y ampelitas hasta tramos totalmente areniscosos (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982).

Figura 1.8. Corte en la Formación Pizarras de Luarca.

Figura 1.9. Corte del Carbonífero estefaniense.

El Carbonífero Estefaniense está condicionado por la Orogénesis Varisca (BARBA ET AL., 1994). Se caracteriza porque los sedimentos son en su mayoría sinorogénicos y se disponen

discordantes sobre los depósitos precarboníferos con fuerte paleorrelieve. Estos materiales se depositaron durante el período de edad datado como Estefaniense B alto y C inferior. La serie carbonífera está constituida por alternancias de areniscas, lutitas, pizarras y numerosos niveles de capas de carbón (Figura 1.11).

Figura 1.10. Esquema geológico regional de la provincia de León. Principales unidades geológicas de la zona de estudio simplificadas a partir de las unidades litoestratigráficas del MAGNA50 Hojas 127 (Noceda), 128 (Riello) y 159 (Bembibre). (Fuente: modificado de RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982, 1986 y VELANDO MUÑOZ & MARTÍNEZ DÍAZ, 1973).

Estos niveles de carbón, con un rango de antracita, presentan una potencia variable; en la base aparecen suelos de vegetación muy bioturbada por raíces y en ocasiones niveles de areniscas. Estos están acompañados de depósitos de granulometría más gruesa como conglomerados, brechas y pudingas

hacia la base y en las zonas periféricas de contacto o en los bordes de esta cuenca (VELANDO MUÑOZ & MARTÍNEZ DÍAZ, 1973; MATAS & FERNÁNDEZ, 1982; BARBA ET AL., 1994).

Figura 1.11. Capas de carbón características del Carbonífero Estefaniense en la zona de estudio.

Dentro del ciclo sedimentario Alpino según BARBA *ET AL.* (1994) afloran dos grandes grupos de materiales: los de edad del Mioceno y los del Cuaternario (Pleistoceno-Holoceno). Los depósitos de materiales miocénicos descansan discordantes sobre el zócalo paleozoico. Estos sedimentos detríticos rojizos presentan un origen continental y se componen fundamentalmente de arenas, limos y arcillas, tapizadas por extensos mantos de cantos cuarcíticos con matriz arcillosa (MARTÍN GARCÍA, 1973). Aunque estos depósitos no pertenecen a ninguna de las tres unidades litoestratigráficas diferenciadas en la Cuenca del Bierzo (Formaciones Santalla, Médulas y Arenas de Noceda), quedan englobados en el Mioceno medio y superior como sedimentos indiferenciados.

En ocasiones, estos depósitos están tapizados por diferentes niveles fluviales de raña y terrazas, que han sido datadas de forma genérica como pliocuaternarias. Están formadas por ortoconglomerados cuarcíticos, con arenas de carácter fluvial de secuencia granodecreciente y arcillas que han experimentado procesos de fuerte lavado y alteración (ALONSO HERRERO, 1995).

Los materiales no consolidados del Cuaternario de la Cuenca cenozoica del Bierzo corresponden mayoritariamente a secuencias fluviales y en menor medida, por depósitos de origen glacial y periglacial (NOZAL & HERRERO, 1994). Los depósitos fluviales están constituidos por conglomerados, gravas y arenas, con una composición altamente cuarcítica y matriz areno-limosa, así como por limos y arcillas de inundación (MARTÍN GARCÍA, 1973; RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982). La edad de los depósitos glaciares y periglaciares se corresponde con la glaciación Würm en el *Pleistoceno superior*.

Figura 1.12. Vista del cuaternario aluvial y terrazas.

Figura 1.13. Corte en sedimentos miocénicos.

1.1.3.3. TECTÓNICA Y METAMORFISMO

Como se comenta con anterioridad, en este territorio han acontecido dos períodos orogénicos, los plegamientos Varisco y Alpino (HEREDIA *ET AL.*, 1994). La estructuración de la ZAOL es resultado de las deformaciones de las tres primeras fases y de las últimas deformaciones tardivariscas. En el área de estudio, la estructura más relevante es el Antiforme del Manzanal.

Durante la Orogenia Varisca se forma la cuenca intramontañosa del Bierzo, muy compartimentalizada por causas tectónicas y limitada por un complejo sistema de fallas. En

ella se acumulan principalmente materiales continentales siliciclásticos procedentes de las zonas emergentes de la cordillera, que fosilizan las principales estructuras variscas (HEREDIA, *ET AL.*, 1994). La Orogenia Alpina trajo consigo fundamentalmente un rejuego de los sistemas de fallas variscas con grandes saltos verticales. Como consecuencia de ello se produce el hundimiento del sector central de la cuenca de la cubeta tectónica, y levantamiento del perímetro exterior de macizos de la cordillera. A partir de este momento se produce la independización de la cuenca del Bierzo con respecto a la del Duero (REDONDO VEGA, 1996).

Por otra parte, es importante tener en cuenta que durante la Orogenia Varisca se produjo el metamorfismo de las rocas del territorio. En primer lugar, existió un metamorfismo regional de bajo grado, cuya intensidad disminuye hacia el este. Sobreimpuesto a este y ligado a las intrusiones ígneas postcinemáticas, se identifica un metamorfismo de contacto (HEREDIA *ET AL.*, 1994).

Las primeras paragénesis de metamorfismo de contacto de la zona más interna de la ZAOL se relacionan con una presión intermedia que se caracteriza por la presencia de almandino, estaurolita y localmente distena; en una segunda diagénesis se identifican andalucita y sillimanita característica de un metamorfismo de baja presión. Finalmente, las paragénesis minerales relacionadas con el metamorfismo regional se identifican con un tercer episodio de carácter retrógado y sobreimpuesto (HEREDIA *ET AL.*, 1994).

Adicionalmente, dentro de la ZAOL se diferencian dos posibles zonas de distribución del metamorfismo (PÉREZ ESTAÚN, 1978); la influenciada por un metamorfismo epizonal dominante en la mayor parte de los afloramientos (*Zona de la clorita*) y otra más restringida en la que se

alcanzan condiciones de un metamorfismo mesozonal (*Zona de la biotita*) (Figura 1.14). Se detallan las características de las paragénesis minerales de estas dos zonas más adelante en la memoria (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua*).

Figura 1.14. Distribución de las zonas metamórficas (de la clorita y de la biotita y de las bandas y domos térmicos en la ZAOL (Fuente: VERA, 2004 modificado de SUÁREZ *ET AL.*, 1990).

1.1.4. RASGOS GEOMORFOLÓGICOS

La estructura de la cuenca está determinada por un proceso de hundimiento reciente según un sistema de fallas, que ha permitido la acumulación de grandes cantidades de sedimentos detríticos, sometidos posteriormente al modelado de la red fluvial y a los procesos erosivos. Sobre los sustratos paleozoicos se ha producido una erosión diferencial, esta erosión ha progresado más en las litologías más deleznales que en las más resistentes. Los relieves sobre pizarras son muy uniformes y homogéneos, con lomas y colinas de suaves pendientes y persistencia de antiguas superficies de erosión y paleorrelieves anteriores al Mioceno (Figura 1.15). Sin embargo, sobre las rocas de tipo cuarcitas o areniscas, de gran consistencia, se desarrolla un relieve con crestas y macizos de escarpes muy pronunciados (Figura 1.16).

Se describen a continuación las principales formas del relieve características de esta zona como resultado de la actuación, individual o combinada, del modelado fluvial, el modelado glaciar y periglacial y la acción de la gravedad (ALONSO HERRERO, 1995).

Figura 1.15. Lomas y colinas del relieve miocénico. Figura 1.16. Valle glaciar en la cabecera del Boeza.

Se identifica un predominio de la erosión fluvial, que ha conformado valles fuertemente encajados, con grandes desniveles y acusadas pendientes. En las zonas planas, los fondos de valle, presentan muy poca amplitud y, en muchos casos, están encajados sobre un paleorrelieve precuaternal. Entre las formas de origen fluvial, las terrazas son el principal elemento deposicional. Conforman amplios sistemas de niveles bajos y medios de terrazas muy bien representados que le otorgan un singular reconocimiento al valle del Boeza (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ & FUERTES GUTIÉRREZ, 2009).

En la vertiente septentrional de los macizos de la Cordillera Cantábrica (Sierra de Gistredo en la vertiente norte del macizo del Suspirón y del Catoute) se localizan vestigios de la acción del glaciario pleistoceno y se conservan algunas formas de morfología glaciar en buen estado como glaciares rocosos fósiles (REDONDO VEGA *ET AL.*, 2010) o el singular depósito glaciolacustre del río del Campo (REDONDO VEGA *ET AL.*, 2002c) cabecera del valle del Boeza (Figura 1.16). SANTOS GONZÁLEZ (2012) identifica exhaustivamente numerosas formas erosivas y de depósitos de origen glaciar así como diversas evidencias de la acción periglacial acontecida durante y tras la retirada de los hielos.

Las formas acumuladas por gravedad se restringen a los depósitos coluviales y derrubios de laderas y vertientes que se superponen al resto de morfología previas. Finalmente, se observa algunas morfologías poligénicas como canchales, abanicos y conos de deyección. Asimismo, en el paisaje berciano destacan las morfologías planas en zonas elevadas sobre los relieves del Mioceno, conocidas como rañas. Estas constituyen la culminación de los glaciares o piedemontes que bordean las zonas montañosas y en muchas ocasiones están desmanteladas o decapitadas (ALONSO HERRERO, 1995).

1.1.5. MARCO HIDROGRÁFICO

La zona de estudio pertenece a la Demarcación Hidrográfica del Miño-Sil (Figura 1.17) de la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil (R.D. 266/2008). Dentro del sistema de explotación Sistema Sil Superior y concretamente pertenece al Subsistema Bierzo.

Figura 1.17. Límites de la Demarcación Hidrográfica del Miño-Sil, sistema de explotación Sil superior y localización de la zona de estudio en la cuenca alta del Sil.

El territorio abarca la totalidad de la cuenca del Tremor y parte de la del Boeza, ambas pertenecientes a la Cuenca alta del Sil. Cuenta con una extensión aproximada de 450 Km² que se extiende desde las cabeceras de los ríos Tremor y Boeza llegando hasta la localidad de Bembibre en la cual confluyen ambos ríos.

Los cursos de ambos ríos siguen una dirección principal N-S, tomando direcciones E-O en otros tramos. El río Boeza tiene una cuenca vertiente de 175 km² y una longitud de cauce de 45 km, con cotas en cabecera que superan los 2100 m. Tiene como principales afluentes a los

arroyos Urdiales, Quintana y el río Tremor. El río Tremor tiene una cuenca de 265 km², una longitud de 68 km y una altitud en cabecera más baja que el Boeza. Se forma en la confluencia de los arroyos Fullinas y Fontanar cerca de Tremor de Arriba. Recibe como principales afluentes los arroyos Rodrigatos, la Silva y Real o San Facundo.

Son cuencas con una ordenación de la red de drenaje en rasgos generales de tipo dendrítica, formando valles alargados en los que se centra el río principal que recibe muchos afluentes por ambas márgenes (Figura 1.18). En las cabeceras predominan valles más estrechos y encajados que se abren en zonas de relieve más plano. Predomina una configuración con abundantes cursos de agua y existen arroyos de carácter intermitente y torrentes. Igual que en otras áreas perimetrales de la cuenca del Sil, en esta zona son de gran interés las capturas fluviales como la del arroyo del Puerto, en la que el Boeza ha captado las aguas de la cuenca del río Omaña (REDONDO VEGA & CORTIZO ÁLVAREZ, 1984).

La configuración de la red y la baja densidad de drenaje de ambas cuencas responden a la dureza de los materiales de los distintos sustratos litológicos. Sobre los materiales paleozoicos de rocas masivas, duras y resistentes se origina una red de drenaje tipo dendrítica y bien jerarquizada, que en algunos tramos de cabecera puede considerarse angulada. Por el contrario, sobre los materiales de depósito miocénicos se establece una red de carácter más lineal poco jerarquizada, con baja densidad de drenaje y discretamente encajada.

Figura 1.18. Configuración de las cuencas hidrográficas del río Boeza y del río Tremor.

El régimen de aportación de estos ríos es fundamentalmente de tipo pluvio-nival. Registran caudales altos y bastante regulares interanualmente, debidos a las precipitaciones y a las aportaciones de las aguas de deshielo. Con escorrentías superiores a los 500 mm. Tiene un máximo de caudal en invierno y un mínimo en verano durante el periodo de estiaje relativamente intenso (DOMÍNGUEZ FERNÁNDEZ, 1998) (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua*). El funcionamiento de estos ríos es principalmente en régimen natural. Existen pequeñas regulaciones como la del río Boeza en el azud de Bembibre y el pequeño embalse de arroyo Real (San Facundo). Ambos son de uso agrícola y para el abastecimiento de los núcleos urbanos.

En cuanto a los recursos subterráneos existen contrastadas diferencias en función de los sustratos litológicos encontrados. La mayor parte del territorio coincide con materiales paleozoicos de naturaleza impermeable, que se traduce a la inexistencia de acuíferos o se limitan a pequeños caudales que se mueven por fisuración por la red de diaclasas y fracturas. Sin embargo, toman gran importancia las aguas subterráneas de la red de acuíferos detríticos del Bierzo, asociados a los materiales miocénicos, con permeabilidad por porosidad muy variable, y a los depósitos aluviales cuaternarios y de rañas con permeabilidad muy alta por porosidad (MARTÍNEZ PLÉDEL, 1995a, 1995b). Entre estos destacan por su importancia los correspondientes a la unidad hidrogeológica de la Cubeta del Bierzo que se encuentra fuera del área de estudio.

1.1.6. CONDICIONES CLIMÁTICAS Y VEGETACIÓN

La cuenca del Bierzo se caracteriza por una gran complejidad climática de acuerdo con las menciones de varios estudios que hacen referencia al clima de esta región (SERRADILLA SECO, 1959; CORTIZO ÁLVAREZ & REDONDO VEGA, 1982; CABERO DIÉGUEZ & LÓPEZ TRIGAL, 1988). Esta se debe a la situación geográfica de transición y a la acusada orografía, que genera un fuerte gradiente altitudinal y un efecto de barrera en el interior de la cuenca. Así, se registran contrastes climáticos muy acusados en un espacio reducido. Las precipitaciones disminuyen netamente desde las cotas altas de los sistemas montañosos y siguen un gradiente creciente de este a oeste. Además, están irregularmente distribuidas a lo largo del año, concentrándose preferentemente a finales de otoño e invierno (Figura 1.19).

Este último se caracteriza por las heladas y precipitaciones en forma de nieve, observándose un máximo de deshielo nival durante la primavera. Existe un periodo seco en la época estival que dura de uno a dos meses y medio, con déficit de agua a nivel de suelo (Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua). A su vez, el gradiente climático se expresa en una transición desde el clima atlántico y húmedo que domina en las cabeceras y bordes montañosos, hasta el carácter mediterráneo subhúmedo marcadamente continental de algunas zonas interiores de la cuenca (Figura 1.19).

Figura 1.19. Diagrama climático de la estación meteorológica de Ponferrada (Fuente: RIVAS-MARTÍNEZ, 2013 on line).

Las características climáticas, el relieve y la situación orográfica crean unas condiciones que se manifiestan en una variada vegetación, propia del contacto entre las regiones biogeográficas Mediterránea y Eurosiberiana. Mientras la primera de ellas se encuentra ampliamente representada en el territorio de estudio, la segunda está muy restringida a la zona más septentrional del mismo. La diagnosis bioclimática completa de la estación de Ponferrada (Figura 1.19) se puede consultar en RIVAS-MARTÍNEZ (2013 *on line*).

Del mismo modo en PENAS MERINO (1995) se detallan las series de vegetación potencial (*climatófilas*, *edafoxerófilas* y *geoserias edafohigrófilas*) pertenecientes a los pisos bioclimáticos presentes en la zona teniendo en cuenta las actualizaciones de estas (RIVAS MARTÍNEZ, 2007).

Además, el gradiente altitudinal genera también una gran diversidad vegetal. Esta se traduce en la distribución de las principales unidades fisionómicas de vegetación (PENAS MERINO ET AL., 1995). En las zonas más elevadas del territorio abundan los pastizales

sicroxerófilos, que son reemplazados por los enebrales atlánticos (comunidades de *Juniperus communis* subsp. *alpina*) en las localidades mejor conservadas. Inmediatamente por debajo de ellas, destaca la presencia de masas boscosas de carácter templado, en concreto abedulares (dominados por *Betula celtiberica*) y robledales albares de *Quercus petraea*.

Figura 1.20. Brezales dominantes en las zonas de montaña.

En zonas medias, el paisaje vegetal está dominado por comunidades vegetales arbustivas acidófilas (Figuras 1.20 y 1.21). Fundamentalmente brezales de *Erica australis* subsp.

aragonensis, carqueixales de *Pterospartum tridentatum* subsp. *lasianthum*, jarales (en los que conviven varias especies de *Cistus*) y piornales (formaciones dominadas por diversas especies de los géneros *Genista* y *Cytisus*), así como los singulares cambrionales de *Echinopartum lusitanicum*.

Figura 1.21. Brezales y piornales distribuidos en las zonas medias.

Todas ellas son comunidades adaptadas a suelos muy poco desarrollados sobre sustratos ácidos y representan estadios de degradación de bosques, principalmente de melojares (Figura 1.25) y en las zonas más meridionales de encinares (bosques de *Quercus pyrenaica* y *Quercus rotundifolia*, respectivamente) (Figuras 1.22 y 1.24). Entre las masas de quercíneas se

intercalan multitud de repoblaciones forestales, fundamentalmente de *Pinus sylvestris* (Figura 1.23). Las especies señaladas anteriormente suelen ir acompañadas de amplios cortejos florísticos que caracterizan la vegetación actual presente en este tipo de territorios o en otros bajo condiciones similares como los catalogados por PUENTE GARCÍA (1988).

En las proximidades de los cursos de agua se encuentran fresnedas de *Fraxinus excelsior*, junto con alisedas de *Alnus glutinosa*, choperas-saucedas de *Populus nigra* y *Salix neotricha* y saucedas arbustivas de *Salix salvifolia* que se intercalan con prados de siega.

Figura 1.22. Encinar en pizarras paleozoicas.

Figura 1.23. Pinar de repoblación en pizarras.

Figura 1.24. Encinar de zonas meridionales.

Figura 1.25. Robledal joven con cultivos en el valle.

Por último, cabe destacar en los fondos de valle numerosas zonas ocupadas por cultivos de secano y hortícolas, así como las laderas dedicadas al cultivo de la vid y las abundantes manchas de nogales y castaños (Figura 1.25) que se intercalan entre los matorrales y zonas boscosas.

Es importante considerar que el dominio de comunidades seriales de brezales en la fisionomía vegetal está condicionado por los efectos del fuego, normalmente provocado por acciones antrópicas para la creación de pastos; sumado a los procesos de fuerte erosión del suelo en laderas de acusada pendiente (Figura 1.26).

Figura 1.26. Efectos del fuego tras un episodio estival en una zona de matorral.

Algunas áreas septentrionales de los macizos montañosos (cumbres del Catoute y Tambarón) y de las cabeceras de cuenca, tanto por el estado de conservación de sus hábitats como por la riqueza y singularidad de algunas especies, pertenecen al *Espacio Natural de la Sierra de los Ancares-Alto Sil*, de la *Red de Espacios Naturales de Castilla y León* (REN) incluida en la *Red Natura 2000* (Directiva 92/43/CEE), con categorías de LIC (*Lugar de Interés Comunitario*) y de ZEPA (*Zona de Especial Protección para las Aves*).

Capítulo 1.2. FACTORES DE INFLUENCIA ROCA-SUELO-AGUA EN EL SECTOR NE DEL BIERZO

Se describen en este capítulo los aspectos relacionados con los factores que influyen en el sistema agua-suelo-roca referentes al ámbito de estudio. Dichos aspectos son considerados a la hora de formular el diseño experimental de esta investigación. Se presentan detalladamente las características de la roca madre o material parental; se desarrollan algunos aspectos de los principales grupos de suelos de este territorio; y, por último, se mencionan algunos caracteres del medio hídrico.

1.2.1. FACTORES LITOLÓGICOS

1.2.1.1. DESCRIPCIÓN DEL SUSTRATO GEOLÓGICO

Se señalan algunos rasgos descriptivos petrográficos y mineralógicos de las litologías que constituyen el material parental, es decir, la roca madre de los suelos (Tablas 1.1, 1.2 y 1.3), que se estudiarán en más profundidad en posteriores apartados de la memoria. En concreto, se recogen las características descriptivas en tres grupos principales atendiendo a la edad geológica y naturaleza geológica (Tabla 1.4) de algunas unidades geológicas litoestratigráficas (Figura 1.32).

a) Cuarcitas, pizarras y limolitas del Paleozoico inferior (Serie de los Cabos, Luarca y Agüeira)

En estos materiales paleozoicos se alternan niveles de cuarcitas, areniscas, limolitas y pizarras, siendo estas últimas dominantes y otorgando cierta monotonía litológica. Los tramos cuarcíticos de la Serie de los Cabos coinciden con cuarcitas blancas de textura granoblástica en las que se identifica principalmente cuarzo (NODAL RAMOS *ET AL.*, 1982). Estas cuarcitas es que en ocasiones presenta un nivel de roca vulcanosedimentaria muy alterada con grandes clastos de feldespatos y anfíboles (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982). En la formación de las Pizarras de Luarca, además del contenido en materia orgánica y pirita, generalmente cristalizada en cubos

y más raramente en nódulos (PÉREZ ESTAÚN, 1978), es reseñable que en los límites aparecen lentejones irregulares masivos de limolitas feldespáticas indicando transición a las formaciones contiguas (RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982). Localmente presentan niveles con nódulos calcáreos y dolomías, así como niveles volcánicos y vulcanosedimentarios intercalados, de naturaleza básica y ultrabásica, siendo comunes las diabasas y queratófidos.

En esta misma formación de Luarca la litología dominante son pizarras y filitas denominadas *pizarras oscuras o pizarras negras*, fundamentalmente de textura esquistosa. También se distinguen pizarras arenosas y limolíticas de textura lepidoblástica y granolepidoblástica denominadas pizarras grises (NODAL RAMOS *ET AL.*, 1982; MARTÍN PARRA *ET AL.*, 1986). Los minerales principales identificados son cuarzo, clorita y mica blanca en ocasiones sericítica; además de las menas metálicas, se identifican otros accesorios como opacos, circón y turmalina (Tabla 1.1).

En la formación Agüeira, compuesta por una alternancia de lutitas y areniscas en proporciones variables, desde pizarras con finas laminaciones de areniscas a intervalos predominantemente areniscos. Asimismo presenta algunos tramos de pizarras negras homogéneas similares a las de Luarca. Las areniscas poseen un elevado contenido en matriz arcillosa y el cuarzo domina sobre los feldespatos. Se distinguen principalmente pizarras y filitas de textura esquistosa, junto con otras pizarras arenosas y limolíticas de texturas lepidoblástica y granolepidoblástica (Tabla 1.2), descritas como pizarras grises y limolitas grises, con fuerte dominio sericítico y clorítico (NODAL RAMOS *ET AL.*, 1982; MARTÍN PARRA *ET AL.*, 1986). Los minerales principales son cuarzo, mica blanca y clorita acompañados por otros como feldespatos potásicos, plagioclasas y opacos, entre otros (Tabla 1.2).

Figura 1.27. Cuarzitas de la Serie de los Cabos (Cámbrico medio-Ordovícico inferior).

Figura 1.28. Pizarras de Luarca (Ordovícico inferior-superior).

Es recomendable destacar que PÉREZ ESTAÚN, (1978) considera diferentes asociaciones de las distintas paragénesis minerales resultantes de los episodios de metamorfismo acontecidos en la ZAOL. De acuerdo con este autor, en relación a las primeras paragénesis resultantes del metamorfismo de contacto se reconocen: a) *cuarzo-moscovita-clorita-cloritoide*; b) *cuarzo-moscovita-clorita-cloritoide-andalucita*; c) *cuarzo-moscovita-clorita-biotita*; d) *cuarzo-moscovita-clorita-biotita-andalucita*. Mientras que las paragénesis resultantes del metamorfismo regional son las correspondientes a: a) *cuarzo-moscovita (illita)-clorita*; b) *cuarzo-moscovita-clorita-cloritoide* y c) *cuarzo-moscovita-clorita-biotita*. Además, PÉREZ ESTAÚN, (1978) ya resalta en el estudio mineralógico de las arcillas de las pizarras la importancia de la mica-illita y de la clorita como minerales principales.

b) Pizarras y Areniscas (Materiales estefanienses de la Cuenca Carbonífera del Bierzo)

Los materiales estefanienses se corresponden con pizarras sedimentarias o *arcillitas* que se clasifican como argilolitas (ARGÜELLES, 1973) (Tabla 1.3). Entre estas se intercalan lutitas y se alternan con tramos de areniscas de matriz sericítica (Tabla 1.3) y capas de carbón que se disponen en secuencias rítmicas típicas de los ciclotemas del carbón. Se reconocen de igual modo dentro de los depósitos de granulometría más gruesa brechas mal clasificadas, en cuerpos dispersos, con clastos angulosos de hasta 1,5 m de pizarras, areniscas o cuarcitas; junto con ortoconglomerados de clastos de cuarcitas, areniscas y pizarras con potencia variable y mal clasificados y otros conglomerados con clastos bien clasificados de matriz arenosa (VELANDO MUÑOZ & MARTÍNEZ DÍAZ, 1973; RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982; BARBA ET AL., 1994).

Figura 1.29. Pizarras y limolitas de la Formación Agüeira (Ordovícico superior).

Figura 1.30. Pizarras y areniscas del Carbonífero (Estefaniense B-C).

En cuanto a las areniscas se han clasificado principalmente como litareníticas de grano variable, desde microconglomeráticas de grano más grueso a grano muy fino (BARBA *ET AL.*, 1994). Se distingue entre otras cuarzoarenitas, litarenitas arcillosas y sublitarenitas arcillosas (Tabla 1.3). En estas domina una matriz arcillosa sericítica y algunas presentan cementaciones ferruginosas (ARGÜELLES, 1973).

c) Arcillas, arenas y conglomerados (Depósitos miocénicos de la Cuenca del Bierzo)

Los materiales miocénicos poco consolidados son todos siliciclásticos y su tamaño varía desde arcillas de grano muy fino hasta arenas e incluso ortoconglomerados en las zonas más proximales. En los niveles de arenas de algunos sedimentos miocénicos, como en la Formación de las Arenas de Noceda, destaca la existencia de minerales de fracción pesada como monacita restringida sólo a algunas localizaciones próximas de las terrazas del Noceda (IGME, 1978; RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982).

Figura 1.31. Detalle de los signos de alteración de los sedimentos miocénicos muy típicos en la zona de estudio.

Figura 1.32. Depósitos de arcillas, arenas y conglomerados del Mioceno con abundantes cantos cuarcíticos y matriz arcillosa.

HOJA MAGNA50 /Nº MUESTRA	PERIODO-ÉPOCA	FORMACIÓN	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN	TEXTURA	MINERALES PRINCIPALES	MINERALES ACCESORIOS
H127-Noceda/109	Cámbrico superior-Ordovícico Inferior	Serie de los Cabos	Cuarcitas	Tramos cuarcíticos	Granoblástica	CUARZO	CIRCÓN/ÓXIDOS DE Fe/CLORITA
H127-Noceda/81	Ordovícico Medio	Luarca	Pizarras Filitas	Rocas esquistosas oscuras	Esquistosa	CUARZO/CLORITA/SERICITA/MOSCOVITA	CIRCÓN/TURMALINA/OPACOS/BIOTITA
H127-Noceda/68	Ordovícico Medio	Luarca	Pizarras Filitas	Pizarras oscuras	Esquistosa	CUARZO/CLORITA/SERICITA	ÓXIDOS DE Fe/TURMALINA/CIRCÓN/RUTILO
H127-Noceda/69	Ordovícico Medio	Luarca	Pizarras Filitas	Pizarras oscuras	Esquistosa	CUARZO/CLORITA/MICA BLANCA	CIRCÓN/OPACOS/MENAS METÁLICAS
H128-Riello/9147	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras	Pizarras negras con foliación	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	CLORITA
H128-Riello/9148	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras	Pizarras negras con laminaciones	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/OPACOS	CLORITA
H128-Riello/9201	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras	Pizarras grises con foliación	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/OPACOS	TURMALINA
H128-Riello/9203	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras arenosas	Pizarras grises	Grano lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/OPACOS	CLORITA
H128-Riello/9239	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras limolíticas	Pizarras negras	Lepidoblástica	SERICITA/CUARZO/OPACOS	MOSCOVITA/TURMALINA
H128-Riello/9240	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras limolíticas	Pizarras grises	Grano lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/OPACOS	CLORITA/TURMALINA/CIRCÓN
H128-Riello/9241	Ordovícico Inferior	Luarca	Cuarzofilita	Pizarras grises	Grano lepidoblástica	CUARZO/MICA BLANCA/CLORITA/OPACOS	TURMALINA
H128-Riello/9242	Ordovícico Inferior	Luarca	Pizarras limolíticas	Pizarras grises	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA/CIRCÓN

Tabla 1.1. Características petrológicas (descripción macroscópica, textura, etc.) y mineralógicas (minerales principales y accesorios; análisis cualitativos efectuados en lámina delgada transparente) de las muestras litológicas procedentes de las fichas descriptivas de la elaboración de las hojas 127 (Noceda) y 128 (Riello) del Mapa Geológico de España (MAGNA50). (Fuente: Elaborado a partir de RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982, 1986).

HOJA MAGNA50 /Nº MUESTRA	PERIODO-ÉPOCA	FORMACIÓN	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN	TEXTURA	MINERALES PRINCIPALES	MINERALES ACCESORIOS
H127-Noceda/84	Ordovícico Superior	Agüeira	Pizarras Filitas	Turbiditas	Esquistosa	CUARZO/CLORITA	ÓXIDOS DE Fe/SERICITA/CIRCÓN/RUTILO
H127-Noceda/62	Ordovícico Superior	Agüeira	Pizarras Filitas	Tramo estratificado	Esquistosa	CUARZO/CLORITA	ALBITA/OPACOS/SERICITA/RUTILO
H128-Riello/9171	Ordovícico Medio-Superior	Agüeira	Pizarras	Tramo inferior	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA/CIRCÓN
H128-Riello/9172	Ordovícico medio-superior	Agüeira	Pizarras arenosas	Tramo inferior	Lepidoblástica	CUARZO/MICA BLANCA/CLORITA/OPACOS	TURMALINA
H128-Riello/9173	Ordovícico Medio-Superior	Agüeira	Pizarras arenosas	Limolitas grises	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA/CIRCÓN
H128-Riello/9175	Ordovícico Medio-Superior	Agüeira	Pizarras limolíticas	Limolitas grises a gris-verdosas	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA
H128-Riello/9176	Ordovícico Medio-Superior	Agüeira	Pizarras	Pizarras y limolitas grises	Lepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA/CIRCÓN
H128-Riello/9186	Ordovícico Medio-Superior	Agüeira	Limolitas	Limolitas grises	Granolepidoblástica	MICA BLANCA/CUARZO/CLORITA/OPACOS	TURMALINA/CIRCÓN/FEL DESPATOS POTÁSICOS/LEUCOXENO
H127-Noceda/156	Carbonífero Estefaniense	–	Areniscas	Matriz sericítica	Arena 92%/Arcilla 8%	CUARZO/FELDESPATOS POTÁSICOS/PLAGIOCLASAS	MICA BLANCA/CLORITA /F.R. METAMÓRFICAS/ F.R. PIZARRAS/ FR.CHERT
H127-Noceda/157	Carbonífero Estefaniense	–	Areniscas	Matriz sericítica	Arena 35%/Arcilla 65%	CUARZO	MATERIA ORGÁNICA

Tabla 1.2. Características petrológicas (descripción macroscópica, textura, etc.) y mineralógicas (minerales principales y accesorios; análisis cualitativos efectuados en lámina delgada transparente) de las muestras litológicas procedentes de las fichas descriptivas de la elaboración de las hojas 127 (Noceda) y 128 (Riello) del Mapa Geológico de España (MAGNA50). (Fuente: Elaborado a partir de RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, 1982, 1986). *F.R. = Fragmentos de rocas.

HOJA MAGNA50 /Nº MUESTRA	PERIODO-EDAD	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN	TEXTURA	TIPO DE ROCA	MINERALES PRINCIPALES	MINERALES ACCESORIOS	OTROS
H128-Riello/6001	Carbonífero Estefaniense	Areniscas	Cementos ferruginosos 20%	Arena 79%/Limo 1 %/Arcilla 20%	–	CUARZO/FELDESPATOS POTÁSICOS	–	F.R.PIZARRAS/ F.R.METAMÓRFICAS/F.R. VOLCÁNICAS/F.R. CHERT
H128-Riello/6002	Carbonífero Estefaniense	Areniscas	Cementos ferruginosos 6%	Arena 93%/Arcilla 7%	–	CUARZO/FELDESPATOS POTÁSICOS	–	F.R.METAMÓRFICAS/F.R. VOLCÁNICAS/F.R. CHERT
Hoja 159-Bembibre/46	Carbonífero Estefaniense	Pizarras y areniscas	Limo fino y escaso cemento ferruginoso	–	Argilolita	–	–	–
Hoja 159-Bembibre/47	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Cuarzoarenita	CUARZO/MICA	–	F.R.PIZARRAS/F.R.CHERT
Hoja 159-Bembibre/48	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Litarenita arcillosa	CUARZO/CLORITA	MENAS METÁLICAS DE Fe/	F.R.PIZARRAS/F.R.CHERT
Hoja 159-Bembibre/49	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Sublitarenita arcillosa	CUARZO	PLAGIOCLASAS/MICA /MENAS METÁLICAS DE Fe	F.R.PIZARRAS
Hoja 159-Bembibre/50	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Sublitarenita arcillosa	CUARZO	MICA/MENAS METÁLICAS DE Fe	F.R.PIZARRAS/F.R.CHERT
Hoja 159-Bembibre/51	Carbonífero Estefaniense	Pizarras y areniscas	Limo fino y escaso cemento ferruginoso	–	Argilolita	–	–	–
Hoja 159-Bembibre/52	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Litarenita arcillosa	CUARZO	PLAGIOCLASAS/MICA /MENAS METÁLICAS DE Fe	F.R. CHERT/F.R. ARGILOLITAS/F.R.CUARCITAS
Hoja 159-Bembibre/53	Carbonífero Estefaniense	Areniscas y pizarras	–	–	Litarenita arcillosa	CUARZO	PLAGIOCLASAS/MICA /MENAS METÁLICAS DE Fe	F.R. CHERT/F.R. ARGILOLITAS/F.R. CUARCITAS

Tabla 1.3. Características petrológicas (descripción macroscópica, textura, etc.) y mineralógicas (minerales principales y accesorios; análisis cualitativos efectuados en lámina delgada transparente) de las muestras litológicas procedentes de las fichas descriptivas de la elaboración de las hojas 127 (Noceda) y 128 (Riello) del Mapa Geológico de España (MAGNA50). (Fuente: Elaborado a partir de VELANDO MUÑOZ & MARTÍNEZ DÍAZ, 1973). *F.R. = Fragmentos de rocas.

1.2.1.2. DEFINICIÓN DE LAS UNIDADES LITOLÓGICAS DE ESTUDIO

Se han considerado cinco tipos de litologías presentes en el ámbito de estudio: Mioceno (Mio); Carbonífero (Carb); Agüeira (Agu); Luarca (Lua) y Cuarcitas (Cua). A su vez, se han definido siete unidades litológicas atendiendo a similitudes entre las características geológicas de las formaciones que le otorgan cierta homogeneidad como se ha expuesto anteriormente. Para designar las unidades litológicas se tiene en cuenta la denominación de la litología a la que pertenecen y el nombre de alguna localidad en dicha unidad: Mioceno-Folgozo (Mio); Carbonífero-Boeza (Carb); Agüeira-Igüeña (Agu); Luarca-Urdiales (Lua); Carbonífero-Rodrigatos (Carb); Luarca-Tremor (Lua) y Cuarcitas-Campo (Cua), como se recoge en la Tabla 1.4.

Figura 1.33. Unidades litológicas simplificadas a partir de las litologías dominantes de la zona de estudio (en rojo): Mioceno-Folgozo (Mio); Carbonífero-Boeza (Carb); Agüeira-Igüeña (Agu); Luarca-Urdiales (Lua); Cuarcitas-Campo (Cua); Carbonífero-Rodrigatos (Carb) y Luarca-Tremor (Lua).

ERA GEOLÓGICA	PERIODO-ÉPOCA	FORMACIÓN	CLASIFICACIÓN LITOLÓGICA	TIPO DE LITOLOGÍA	DENOMINACIÓN LITOLOGÍA	UNIDAD LITOLÓGICA
CENOZOICO	Neógeno-Mioceno	–	Litologías silíceas poco consolidadas	Arcillas, arenas y conglomerados silíceos	MIOCENO (Mio)	Mioceno-Folgozo
PALEOZOICO	Carbonífero Estefaniense	–	Litologías silíceas consolidadas de grano fino	Pizarras y areniscas	CARBONÍFERO (Carb)	Carbonífero-Boeza
						Carbonífero-Rodrigatos
	Ordovícico Superior	Agüeira	Litologías silíceas consolidadas de grano fino	Pizarras y limolitas	AGÜEIRA (Agu)	Agüeira-Igüeña
	Ordovícico Inferior-Superior	Luarca		Pizarras	LUARCA (Lua)	Luarca-Urdiales
						Luarca-Tremor
	Cámbrico superior-Ordovícico Inferior	Serie de los Cabos	Litologías silíceas consolidadas de grano grueso	Cuarcitas	CUARCITAS (Cua)	Cuarcitas-Campo

Tabla 1.4. Unidades litológicas según la denominación propuesta específicamente en esta investigación que agrupa las cinco litologías estudiadas atendiendo al periodo geológico, edad, formaciones geológicas y clasificación litológica de ALONSO HERRERO (1995).

1.2.2. FACTORES EDÁFICOS

Los niveles taxonómicos de los diferentes perfiles, a los que se hace referencia en diferentes apartados de esta memoria, se basan en la clasificación de suelos de la *Soil Taxonomy* (S.S.S., 1999) que propone el USDA (*United States Department of Agriculture*), que recoge los criterios referentes a los regímenes térmicos y de humedad (S.S.S., 1999) de los suelos que se especifican a continuación. Adicionalmente, se ha hecho uso de forma complementaria y, en algunos casos equivalente, de la clasificación propuesta por la FAO (*Food and Agriculture Organization*). Se mencionan los grupos de suelo de referencia de la *Base de Referencia Mundial del Recurso Suelo* (*World Reference Base for Soil Resources*) (FAO, 1998, 2006) que pueden acontecer teniendo en cuenta las principales unidades geomorfológicas o del relieve en el ámbito de estudio (*Ver Capítulo 1.1. de la Descripción del ámbito de estudio*).

1.2.2.1. CARACTERÍSTICAS EDAFOCLIMÁTICAS

En la diagnosis del régimen hídrico de los suelos se considera entre otros el criterio de poseen una reserva máxima de 200 mm. Sin embargo, muchos de los suelos considerados en esta zona tienen una capacidad de reserva menor. Esta capacidad de reserva varía en función de condicionantes referentes a la textura, al relieve o a la posición topográfica. De este modo el período seco corresponde a aquel en el que la reserva es inferior a 25 mm. La caracterización edafoclimática se realiza mediante los diagramas edafoclimáticos elaborados a partir de los datos termopluviométricos disponibles de las estaciones meteorológicas de Bembibre (634 m), Boeza (831 m) y Colinas del Campo (1062 m), proporcionados por el Organismo de cuenca de la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil (Figuras 1.34, 1.35 y 1.36).

a) Regímenes de temperatura

El régimen *Mésico* (S.S.S., 1999), correspondiente a las altitudes menores de 800 m, es el que predomina en este territorio según los datos analizados. Mientras que el régimen *Críyco* (S.S.S., 1999) se encuentra representado de forma anecdótica, relegado a alturas superiores a los 1600 m y en exposiciones de umbría llegando hasta los 1200 m.

Figura 1.34. Diagrama de balance hídrico de la estación de Colinas del Campo (U-fase de utilización; D: déficit; S-fase de saturación; R-fase de recarga).

b) Regímenes de humedad

En esta zona domina el régimen *Xérico* (S.S.S., 1999) según los datos de las estaciones analizadas, en las que se registra una pluviometría media anual inferior a 900 mm. Incluso la estación de Colinas del Campo, que presenta pluviometrías anuales superiores y una cierta proximidad al *Údico*, se ha diagnosticado finalmente como régimen *Xérico*; no alcanzando tampoco los criterios del *Ústico* (S.S.S., 1999). Esto contrasta con la diagnosis de otras estaciones próximas que cuentan con registros más largos como la de Murias de Paredes (1253 m), que alcanza los criterios para la asignación de régimen *Údico* (ALONSO ET AL., 2010a).

En las tablas siguientes (Tabla 1.5 a 1.7) se incluyen los datos medios mensuales de temperatura, precipitación y evapotranspiración potencial (ETP) de *Thornthwaite*. En las dos primeras estaciones analizadas la precipitación media anual supera los registros de la ETP, a excepción de la última correspondiente a Bembibre. La distribución de lluvias, como se refleja en los diagramas de balance hídrico (Figuras 1.34, 1.35 y 1.36), presenta un máximo de invierno y otro de primavera, así como un mínimo estival muy marcado en alguna de ellas.

Figura 1.35. Diagrama de balance hídrico de la estación de Boeza (U-fase de utilización; D: déficit; S-fase de saturación; R-fase de recarga).

Figura 1.36. Diagrama de balance hídrico de la estación de Bembibre (U-fase de utilización; D: déficit, S-fase de saturación; R-fase de recarga).

En la estación de Colinas (Figura 1.34) la fase de déficit (D) se prolonga menos temporalmente. Por el contrario, en las otras dos estaciones (Figuras 1.35 y 1.36), aunque coexisten las cuatro fases posibles, se puede observar como la fase de déficit (D) es muy acusada y la reserva se ve minorizada incluso durante el inicio del periodo invernal.

	E	F	M	A	MY	J	JL	A	S	O	N	D	Año
T	2,5	3,5	5,7	8,7	11,7	15,1	16,7	17,2	14,1	10,1	5,3	2,7	9,4
P	158,8	123,2	91,5	75,6	59,5	56,4	21,4	18,2	18,9	144,4	147,0	178,6	1093,2
ETP	8,9	13,2	27,0	46,4	71,2	94,6	106,5	102,5	74,5	46,5	20,2	9,3	620,8
ETR	8,9	13,2	27,0	46,4	71,2	94,6	106,5	83,0	18,9	46,5	20,2	9,3	545,7
D	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	19,5	55,6	0,0	0,0	0,0	75,1
R	200,0	200,0	200,0	200,0	188,3	150,1	64,9	0,0	0,0	97,9	200,0	200,0	

Tabla 1.5. T: Temperatura (°C), P: precipitación (mm), ETP: evapotranspiración potencial (mm), ETR: evapotranspiración real (mm), D: déficit (mm) y R: reserva (mm). Datos medios mensuales de la estación de Colinas del Campo.

	E	F	M	A	MY	J	JL	A	S	O	N	D	Año
T	3,1	4,2	6,2	9,7	12,7	16,0	17,5	18,1	14,9	10,6	5,9	3,0	10,2
P	120,0	82,2	65,3	59,5	51,0	55,4	19,0	20,2	23,8	85,6	110,1	120,2	812,2
ETP	10,1	14,4	27,5	49,4	74,9	97,5	109,3	105,7	76,7	46,3	20,6	9,3	641,8
ETR	10,1	14,4	27,5	49,4	74,9	97,5	109,3	63,9	23,8	46,3	20,6	9,3	547,0
D	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,8	52,9	0,0	0,0	0,0	94,8
R	200,0	200,0	200,0	200,0	176,1	134,0	43,7	0,0	0,0	39,3	128,7	200,0	

Tabla 1.6. T: Temperatura (°C), P: precipitación (mm), ETP: evapotranspiración potencial (mm), ETR: evapotranspiración real (mm), D: déficit (mm) y R: reserva (mm). Datos medios mensuales de la estación de Boeza.

	E	F	M	A	MY	J	JL	A	S	O	N	D	Año
T	5,0	6,5	8,6	12,3	15,1	18,9	20,6	21,2	18,1	13,2	7,7	4,3	12,6
P	82,7	52,8	47,4	35,8	42,6	29,1	15,4	15,6	12,5	67,5	72,8	77,8	551,8
ETP	11,8	17,4	31,3	54,7	80,3	109,4	124,0	120,2	87,9	51,3	21,4	9,6	719,4
ETR	11,8	17,4	31,3	54,7	80,3	109,4	78,3	15,6	12,5	51,3	21,4	9,6	493,7
D	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	45,7	104,6	75,3	0,0	0,0	0,0	225,7
R	200,0	200,0	200,0	181,0	143,3	63,0	0,0	0,0	0,0	16,2	67,6	135,8	

Tabla 1.7. T: Temperatura (°C), P: precipitación (mm), ETP: evapotranspiración potencial (mm), ETR: evapotranspiración real (mm), D: déficit (mm) y R: reserva (mm). Datos medios mensuales de la estación de Bembibre.

1.2.2.2. GRUPOS DE SUELOS Y SU DISTRIBUCIÓN

Los suelos del territorio son, en general, suelos forestales ácidos, orgánicos, bastante pedregosos, con buena capacidad de drenaje y, en general, de poco espesor debido a la pendiente acusada, a excepción de los suelos de terrazas en zonas planas donde alcanzan mayor profundidad. Se identifican frecuentemente perfiles con secuencia de horizontes del tipo A/R o A/C, en contacto lítico con el material parental, con un horizonte A poco desarrollado y rico en materia orgánica, con minerales poco alterados y textura arenosas, llegando en algunos casos a aparecer un horizonte B correspondiente a suelos del tipo A/(B)/C. Estos presentan un epipedión ócrico y un endopedión que se corresponde con un cámbico.

Atendiendo a la clasificación de FAO (2006), los Grupos de Suelos de Referencia (GSR) en la zona son: *Leptosoles (LP)*, *Cambisoles (CM)* y *Regosoles (RG)*. Es más ocasional la presencia de algunos *Acrisoles (AC)* y *Lixisoles (LX)*; y se encuentran escasamente representados los *Fluvisoles (FL)* y *Luvisoles (LV)*. Según su correspondencia con el sistema de la clasificación americana de la *Soil Taxonomy (STS)* (S.S.S., 2010), los principales órdenes de suelos son: *Inceptisoles (EPT)* y *Entisoles (ENT)* mayoritariamente; siendo más restringida la presencia de *Alfisoles (ALF)* y, mucho más ocasionalmente se encuentran *Ultisoles (ULT)*. En las zonas fuertemente remodeladas y alteradas por la actividad antrópica (explotaciones mineras con escombreras, canteras y graveras de áridos, zonas restauradas, etc.), se pueden localizar *Antrosoles* y *Tecnosoles* (FAO, 2006), como unidades menores en este territorio.

Figura 1.37. *Leptosol lítico-úmbrico/ Lithic Xerorthent*

Figura 1.38. *Leptosol úmbrico-húmico/ Humic Dystroxerept*

Se expone a continuación la distribución de las principales unidades de suelos que ya indican ALONSO ET AL (2010a y 2010b), haciendo referencia a las unidades del relieve homogéneas según las definen ALONSO HERRERO & GALLEGO VALCARCE (1995) en los ambientes de

montaña berciana y de la cuenca del Bierzo. En los macizos cuarcíticos, en los relieves alomados de pizarras y areniscas y en las zonas de materiales estefanienses sobre rocas de naturaleza silíceas, el desarrollo del suelo suele ser muy escaso y dominan los *Leptosoles* (FAO, 2006) o *Entisoles* (S.S.S, 2010). La mayoría presentan un epipedión úmbrico y propiedades húmicas, siendo los *Xerorthents* los más abundantes (Figura 1.37). Los *Udorthents* y *Cryorthents*, en caso de existir, están restringidos sólo a las cotas más altas de zonas húmedas.

En las culminaciones de crestones y afloramientos rocosos continuos, el desarrollo de suelo es prácticamente nulo, que, en ocasiones, suelen coincidir también con emplazamientos de canchales silíceos. En las zonas de montaña con cierta pendiente también se distinguen unos suelos pardo-oscuros con mezcla de elementos rocosos muy finos que se corresponden bien con *Leptosoles*, *Regosoles* y *Cambisoles* (FAO, 2006) o bien con *Inceptisoles* (S.S.S, 2010). De estos últimos los *Dystroxerepts* (Figura 1.38) son uno de los subórdenes más frecuentes, junto con los *Ochrept* y *Umbrept*. Los *Haplumbrepts* en algunas zonas más elevadas. En algunos suelos sobre cuarcitas o areniscas es habitual observar incipientes procesos de podsolización.

Figura 1.39. *Leptosol úmbrico-húmico/Humic Dystroxerept*

Figura 1.40. *Regosol epiléptico-hiperdrístico/Humic Lithic Dystroxerept*

Las laderas y vertientes también presentan suelos muy poco profundos y pedregosos, con continuos afloramientos rocosos de pizarras o cuarcitas denominados en ocasiones ránkeros (Figuras 1.39 y 1.40). Estos se corresponden con *Leptosoles* (FAO, 2006) o *Entisoles* (S.S.S, 2010) siendo los *Orthents* (S.S.S, 2010) el suborden dominante. En las zonas con régimen de humedad más seco de la depresión dominan los *Xerorthents* (S.S.S, 2010) que coinciden con las zonas ocupadas por viñedos y tierras de cultivo. En ocasiones también se localizan en estas zonas con mayor inestabilidad *Regosoles* (FAO, 2006) asociados frecuentemente a materiales

no consolidados. En rasgos generales, los *Cambisoles* (FAO, 2006) son suelos muy frecuentes en los relieves miocénicos y también en los paleorrelieves culminantes (Figura 1.41).

En los sistemas de terrazas altas es posible la existencia de *Lixisoles* (FAO, 2006) o *Alfisoles* (S.S.S, 2010), siendo típicos los *Palexeralfs*. Aunque concretamente en este territorio sólo se han podido caracterizar como *Cambisoles* (Figura 1.41). En las terrazas más bajas cercanas a la llanura son frecuentes los *Regosoles* (FAO, 2006) o *Entisoles* con caracteres flúvicos (S.S.S, 2010), siendo más frecuentes los *Xerofluvents* (Figura 1.41).

a) Regosol háplico-hiperdístico/Typic Xerofluent

b) Regosol húmico-ortodístico/Typic Xerofluent

c) Regosol háplico-epidístico/Typic Xerorthent

d) Cambisol háplico-epidístico/Humic Dystroxerept

Figura 1.41. Perfiles de los suelos de los niveles de terrazas bajas, medias y altas en la zona de estudio.

1.2.3. FACTORES HIDROLÓGICOS

Se detallan en este apartado los principales caracteres del medio hídrico del ámbito estudiado. La descripción de algunas características climáticas e hidrológicas tiene por objeto facilitar la definición de los sistemas hídricos en los que se realizan las tareas de monitorización que se comentan en siguientes epígrafes (*Ver Capítulo 2.2. de Materiales y Métodos de análisis de las aguas*).

1.2.3.1. SERIES DE DATOS TERMOPLUVIOMÉTRICOS Y AFOROS

Actualmente se dispone de series de datos históricos muy recientes de aforos de caudales y datos termopluviométricos de la red SAIH (Sistema Automático de Información Hidrológica) proporcionados por la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil (Figura 1.42), operativa en este territorio desde el año 2008 (*CH Miño-Sil, 2013 on line*). Si bien conviene señalar que son series muy cortas, no homogenizadas y revisadas, ya que, se proporcionan datos brutos obtenidos en continuo y de forma automática.

En este territorio, que comprende hidrográficamente las cuencas del Boeza y del Tremor, se han considerado cuatro estaciones meteorológicas automáticas de la red SAIH. La primera de ellas situada en la localidad de Colinas del Campo: P008 (1062 m) (Figura 1.43a), la segunda en Boeza: A019 (831 m), la tercera en Bembibre: A021 (634 m) y, la última, de instalación más reciente, en Almagariños: N036 (920 m) (Figura 1.43).

Figura 1.42. Estaciones de aforo, de nivel y estaciones termopluviométricas automáticas de la red SAIH de la CH Miño-Sil y de las estaciones manuales de Endesa S.A.en la zona de estudio.

Del mismo modo la red SAIH dispone de una estación de aforo del río Boeza de tipo V-flat con sensor de boya/contrapeso en la localidad de Boeza (A019) que inició su funcionamiento en el año 2008 (Figura 1.43b); una estación de nivel del río Tremor en cauce natural con sensor piezorresistivo, instalada en la localidad de Almagarinos (N036) con inicio de actividad en el año 2011 (Figura 1.43c); y, por último, una estación de nivel operativa en el azud del río Boeza en Bembibre (A021) (Figura 1.43d).

Figura 1.43. Esquema de la estación meteorológica de Colinas del Campo (a); de la estación meteorológica y de aforo de Boeza (b), de la estación meteorológica y de aforo de Almagarinos y de la estación de nivel y meteorológica de Bembibre (d) (Fuente: CH Miño-Sil, *on line*).

Además de las señaladas anteriormente, existe una red más amplia de estaciones pluviométricas con registros manuales que cubren este territorio y operadas por la empresa hidroeléctrica Endesa Generación S.A. En la actualidad facilita los registros a usuarios desde el año 2007. Las estaciones pluviométricas de la red de la AEMET (Agencia Estatal de Meteorología) dispone de series históricas más largas que cuentan con registros completos de más de treinta años en las estaciones de Almagariños (1554), Igüeña (1550), Tremor de Arriba

(1553) y Bembibre (1556), pero algunas de ellas no son operativas en la actualidad. Así bien, estas últimas pueden resultar útiles en estudios hidrológicos de análisis, distribución y estacionalidad de las precipitaciones que no se abordan en este trabajo. Existen evidentes limitaciones en los registros de datos hidrológicos de caudales en las cuencas del Boeza y del Tremor. En este caso, se prescinde de los aforos del Tremor debido a su incorporación más reciente. Se recopilan algunos datos estadísticos de los aforos del Boeza según se recoge en la tabla adjunta (Tabla 1.8) de la Red Oficial de Estaciones de Aforo (ROEA) del CEDEX.

Caudal	Medio anual	Mínimo anual	Máximo anual	Mínimo mensual	Máximo mensual
(m ³ /s)	3,02	2,08	3,95	0,32	7,53

Tabla 1.8. Datos estadísticos de caudales de la estación del Boeza (1715) Superficie de la cuenca aforada: 106 km². Fuente: Anuario de aforos del CEDEX red de aforos ROEA, (CEDEX, 2013 *on line*).

Los hidrogramas de la estación de aforo de Boeza (A019) representan los de los datos de los cuatro últimos años hidrológicos. Desde el inicio del 2008, en el que comenzó a operar la estación, hasta el fin del año hidrológico 2011 (Figura 1.44). Se identifican tendencias que marcan tanto variaciones interanuales como estacionales. Las tendencias interanuales no resultan de fácil interpretación por las limitaciones ya comentadas. Por tanto, no se abordan con el objetivo de inferir las características desde el punto de vista hidrológico, sino para conocer la situación en la que se realizan las campañas de muestreos estacionales consecutivos. No obstante, aunque se observa como los dos años hidrológicos centrales son más húmedos que el último, siguen un patrón similar (Figura 1.44).

En primer lugar, se registran picos máximos correspondientes al periodo de lluvias del otoño tardío y a las precipitaciones invernales. Los periodos de recesión son bastante acusados y se prolongan varios meses en las épocas de estiaje hasta el otoño. Además, es muy representativo un máximo primaveral, consecuencia de las abundantes reservas de nieve y la gran influencia de estos aportes de las cuencas de cabecera. Por el contrario, en el primero de los hidrogramas este aspecto no resulta tan evidente, ya que, se disipan debido a las precipitaciones máximas registradas en febrero (Figura 1.44).

Figura 1.44. Hidrogramas de los cuatro últimos años hidrológicos de las descargas de caudales medios diarios registrados en la estación de Boeza (A019).

Las variaciones estacionales están claramente asociadas a los dos máximos como se comentó en la descripción general de las condiciones climáticas. Esta variabilidad estacional queda reflejada en los datos recogidos en la tabla adjunta (Tabla 1.9). En el hidrograma correspondiente al año 2009-10 (Figura 1.45) se observa un desfase en el máximo de precipitaciones, que se traduce en una punta retardada de los caudales de primavera, que coinciden con los periodos de deshielo más tardío de las precipitaciones de nieve.

Caudal medio mensual (m ³ /s)	O	N	D	E	F	M	A	MY	J	JL	A	S
	0,48	1,74	4,52	4,77	4,22	5,58	4,63	2,96	2,21	0,89	0,51	0,38

Tabla 1.9. Caudales medios mensuales de la estación del Boeza (1715). (Fuente: Anuario de aforos del CEDEX red de aforos ROEA, on-line 2013).

Figura 1.45. Precipitaciones y caudales medios diarios registrados durante el año hidrológico 2009-10 en la estación de Boeza (A019).

1.2.3.2. IMPLICACIONES DE LA TOPOGRAFÍA Y LA GENERACIÓN DE ESCORRENTÍAS

En esta valoración, debido a la limitación de series históricas en las cuencas el Boeza y del Tremor, es dificultoso cualquier acercamiento a la hora de simular la generación de escorrentías mediante modelos generales de precipitación-escorrentía. Ante este planteamiento recurre a las implicaciones hidrológicas derivadas del factor topografía. Concretamente, se considera el índice topográfico o *Topographic Index (Topindex)*, como una sencilla relación con la pendiente como se propone en el modelo distribuido TOPMODEL en su versión inicial (BEVEN *ET AL.*, 1995; BEVEN, 1997).

Este deriva de las interpretaciones físicas de las propiedades topográficas de los modelos de elevaciones digitales (MED). Se trata de simular las principales áreas de generación de escorrentía en los episodios de lluvias o áreas de contribución hidrológica (BEVEN & KIRKBY, 1979; BEVEN, & WOOD, 1983).

Figura 1.46. Modelo de elevación digital (resolución 25x25 m). Distribución de los valores del Índice topográfico (*Topindex*) de las cuencas del Boeza (a y b) y del Tremor (c y d). (*TopIndex en tonalidades turquesa de la escala se visualizan las posibles áreas saturadas simuladas*).

Estas superficies de la cuenca se considera que están potencialmente saturadas o alcanzan esa condición rápidamente. La distribución de los valores del *Topindex* (Figura 1.46) indica que son mayores en las zonas topográficamente hundidas que presentan condiciones de saturación más o menos intermitente, siendo máximos en los cauces fluviales. Por el contrario, este índice toma valores menores en las zonas de topografía más acusada, es decir, en las que la pendiente es muy alta siendo incluso inferiores en las divisorias hidrográficas y las crestas topográficas (Figura 1.46). Por tanto, las interpretaciones de este índice topográfico ponen de manifiesto las contrastadas diferencias geomorfológicas e hidrológicas entre ambas cuencas.

1.2.3.3. DEFINICIÓN DE LOS SISTEMAS HÍDRICOS DE ESTUDIO

En esta valoración, ante la limitación de registros que han resultado insuficientes, incompletos o muy restringidos, es dificultoso cualquier acercamiento a la hora de establecer una diferenciación hidrológica en ambas cuencas que pueda ayudar en la interpretación de otras consideraciones como son la estacionalidad de la composición de las aguas o el funcionamiento de los procesos de mezclas de aguas.

De este modo atendiendo a criterios hidrográficos basados fundamentalmente en la topografía, y tal como resulta la clasificación jerárquica de cauces, se procede a definir en el territorio los sistemas hídricos que integran como principales unidades las cuencas del Boeza y del Tremor. Se tiene en cuenta la propuesta de ALCALDE APARICIO (2009) de la división en sistemas hídricos de la cuenca alta del río Sil (Figura 1.47). Los dos principales sistemas hídricos se corresponden con las denominaciones: Sistemas Tremor y Sistema Boeza; así como, el Sistema Boeza-Tremor que hace referencia al sistema una vez confluidos los dos cauces en Bembibre.

Una vez realizada esta consideración, se acomete una subdivisión de estos en subsistemas hídricos. Así bien, inicialmente se separan el Sistema Boeza Superior (hasta la localidad de Igüeña) y el Sistema Tremor Superior (hasta antes de la localidad de Almagariños). Con el mismo criterio se establece la subdivisión en el Sistema Tremor Bajo y Sistema Boeza Bajo, que abarcan la superficie restante de cada cuenca

Figura 1.47. Sistemas hídricos como unidades del estudio hidrológico de la cuenca alta del río Sil (organización jerárquica de cauces). Se señalan el Sistema Tremor (naranja), el Sistema Boeza (amarillo) y el Sistema Boeza-Tremor (rosa); en tramas distintas de los anteriores el Sistema Tremor superior, Boeza superior, Tremor bajo y Boeza bajo.

Capítulo 1.3. ESTADO ANTECEDENTE DE LOS SUELOS Y LAS AGUAS

Se comentan algunas consideraciones que facilitan el conocimiento del estado y la situación inicial de ambos recursos en el ámbito de estudio y, que a su vez, han resultado relevantes como punto de partida de la investigación.

1.3.1. ESTADO DE LOS SUELOS EN EL SECTOR NE DEL BIERZO

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado referente al medio edáfico (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua*), son muy escasas las aportaciones sobre el estado de los suelos de esta área. Especial mención merecen las primeras aportaciones en relación al estudio de los suelos del Norte y NO de la provincia de León (GUTIÁN *ET AL.*, 1972), que según la clasificación edafológica antigua de Kubiena evidencian el dominio de unidades de suelos sobre rocas no calizas y bien drenados como son: *Litosuelos siliciclásticos*, *Protoránkers*, *Ránkers pardos*, *Xeroránkers* o las denominadas *Tierras pardas* como representantes del estado óptimo o clímax de los suelos de esta zona.

Destacan también otras publicaciones relacionadas con la cartografía de suelos a nivel provincial o regional (AGUADO-JOLÍS, 1973; GARCÍA RODRÍGUEZ, 1988) o provincial (ALONSO *ET AL.*, 1993) o más localmente el referente al estudio de los suelos de la cuenca del Omaña (ALONSO *ET AL.*, 1991). En la cartografía de suelos de Castilla y León de GARCÍA RODRÍGUEZ (1988) se identifican como principales unidades: *Litsoles y Ránkers dísticos y húmicos*; *Cambisoles dísticos*, *Cambisoles húmicos*, *Cambisoles crómicos* y *Regosoles dísticos*. En estas se distingue la presencia o ausencia de fases limitantes para el cultivo (líticas, pedregosas o freáticas), que se han incorporado en las últimas revisiones de FORTEZA BONNIN & LORENZO MARTÍN, *ET AL.* (1988).

Además de los precedentes descritos anteriormente, hay que señalar otros trabajos más recientes relacionados con la cartografía de suelos realizados en la provincia de León en zonas contiguas. Destacan la cartografía de suelos 1:50000 de las hojas de Riello y Benavides (ALONSO

ET AL., 2010a, 2010b); esta última como continuación del Estudio de la cronosecuencia de suelos de La Cepeda (VIDAL ET AL., 2010; VILLA ET AL., 2010).

Finalmente, cabe mencionar los estudios edafológicos que se centran en algunos lugares alterados por minería de carbón, como las aportaciones de ARRANZ GONZÁLEZ (2006, 2011) o más recientemente, las de MEJUTO MENDIETA (2011) referentes al estudio de suelos mineros y escombreras de la cuenca del río Rodrigatos (Figura 1.48).

Figura 1.48. Vista de escombreras de estériles de carbón en las inmediaciones a) del arroyo La Silva y b) del arroyo Rodrigatos.

1.3.2. ESTADO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN EL SECTOR NE DEL BIERZO

Los recursos subterráneos del NO de la provincia de León, concretamente los de la unidad hidrogeológica de la cubeta del Bierzo, fueron actualizados, catalogados e inventariados inicialmente, en el Plan de Investigación de las Aguas Subterráneas (PIAS) de la Comarca del Bierzo (ITGE, 1993). Ya en estos primeros trabajos se hace referencia, entre otros aspectos de interés, a la calidad hidroquímica de los acuíferos y al funcionamiento hidrogeológico mediante algunos balances globales (ITGE, 1993).

Actualmente, existen algunos estudios de las unidades hidrogeológicas de interés del Miño-Sil (NÚÑEZ ET AL., 2009) y otros más detallados ubicados concretamente en una zona de actividad minera de la Cuenca del Bierzo (DE LA LOSA ET AL., 2009; DE LA LOSA ROMÁN, 2010). Estos cuentan con una red de muestreo de fuentes, manantiales y pozos, medidas de parámetros de calidad química de las aguas subterráneas y ponen de manifiesto algunos aspectos de índole hidrogeológica. Las aguas de fuentes y manantiales suelen estar asociados a cortos recorridos desde su infiltración a su descarga. Como consecuencia interaccionan escasamente con el sustrato y las mineralizaciones son bajas con facies sulfatadas cálcico-magnésicas principalmente y bicarbonatadas cálcicas- sulfatadas sódicas en menor medida.

Así bien, es conveniente tener en cuenta el interés de la explotación hidromineral de las aguas subterráneas del Bierzo destinadas al consumo humano (GÓMEZ ET AL., 1992). Son destacables las reseñas referentes al manantial de *Los Barrancos* en el término municipal de Folgoso de La Ribera (SIEMCALSA, 2006). Este se halla actualmente en estado de explotación, mediante sondeos de captación a más de 125 m de profundidad, bajo sedimentos permeables (arcillas, limos, arenas y gravas). También se cuenta con resultados de otros sondeos de

prospección geotécnica realizados a menores profundidades, hasta 20 m, en las inmediaciones de Bembibre. Todos ellos ponen de manifiesto la existencia de varios pozos artesianos donde se indica una profundidad de 100 m para alcanzar el nivel freático, que puede corresponder a areniscas carboníferas.

1.3.3. ESTADO DE LAS AGUAS SUPERFICIALES EN EL SECTOR NE DEL BIERZO

El sector NE del Bierzo ha formado parte de un ámbito territorial más amplio objeto de algunas investigaciones sobre calidad de las aguas superficiales (VIDAL *ET AL.*, 2006, 2010). En ellas, se establecieron tareas de monitorización regular y se obtuvieron datos concluyentes de

la calidad química en relación con la incidencia de la intensidad del carácter estacional. VIDAL *ET AL.* (2006, 2010) señalaron, a su vez, la idoneidad de la aplicación de métodos multivariantes y geoquímicos en las determinaciones básicas de calidad de las aguas superficiales de la red de Control Oficial de Calidad de las Aguas (COCA). Posteriormente, un seguimiento en la cuenca alta del río Sil, supuso la ampliación de algunos aspectos referentes a la problemática derivada de la contaminación minera (Figura 1.49) que se expone en el siguiente epígrafe.

Figura 1.49. Principales estructuras mineras a cielo abierto (en negro) y algunas explotaciones de canteras en la zona de estudio.

1.3.4. OTRAS CONSIDERACIONES

El sector NE del Bierzo se ve afectado por procesos de degradación debidos a la intensa actividad antrópica, fundamentalmente actividades extractivas, y a los efectos de contaminación puntual por la explotación minera de carbón. Esta zona, dentro de la Cuenca Carbonífera del Bierzo, se incluye en la zona de explotación del Bierzo Oriental, concretamente en los bloques estructurales o sectores de Bembibre-Torre, Almagariños y Tremor (FERNÁNDEZ GARCÍA *ET AL.*, 1984). La mayor parte de explotaciones forma parte de la subcuenca de Torre-Bembibre (MOTIS *ET AL.*, 2009) estructurada en nueve tramos de explotación. Estos presentan especial interés por contener los mayores recursos de carbón de la provincia.

En algunos enclaves de este territorio se localizan importantes explotaciones a cielo abierto de antracita que han remodelado intensamente el paisaje natural (Figura 1.49). Existen multitud de pequeñas explotaciones aisladas, abandonadas o en activo, que se extienden por toda la cuenca estefaniense y confieren cierta homogeneidad al territorio.

Figura 1.50. Escombrera de estériles de carbón próxima al cauce del arroyo La Silva.

Figura 1.51. Instalaciones mineras abandonadas cerca de Montealegre.

Las explotaciones que siguen en activo están próximas a las localidades de Rodrigatos de las Regueras y de Tremor de Arriba en el sector Torre-Bembibre. Destaca la actividad minera al este del río Boeza, en el sector norte y noroeste del río Tremor y, particularmente, en todo el sector sur de la cuenca del Tremor (Figura 1.50 y Figura 1.51). Desde hace varios años múltiples estudios (LUIS CALABUIG, *ET AL.*, 1990; FERNÁNDEZ ALÁEZ *ET AL.*, 1991; FERNÁNDEZ ALÁEZ, 1998; FERNÁNDEZ ALÁEZ *ET AL.*, 2002; ADUVIRE *ET AL.*, 2007a, 2007c; VADILLO *ET AL.*, 2007; HERRERO *ET AL.*, 2010; RODRÍGUEZ GÓMEZ *ET AL.*, 2010; VADILLO *ET AL.*, 2010) han confirmado que la intensa degradación y contaminación de algunos cursos fluviales de esta zona está ligada principalmente a las explotaciones de carbón. Esto es debido a los aportes de los drenajes ácidos de mina (DAM) procedentes de las bocaminas y de las escombreras, que albergan grandes volúmenes de estériles en muchos casos ricos en pirita (Figura 1.52 y Figura 1.53).

Figura 1.52. Corte de las pizarras de Luarca en las cercanías del puerto del Manzanal.

Figura 1.53. Mineralizaciones encontradas en las escombreras de las pizarras de Luarca.

Como caso particular, el arroyo La Silva, es uno de los que más ha estado sometido a los efectos de la acidificación. Como señalan (ADUVIRE *ET AL.*, 2007d; VILLA *ET AL.*, 2008a; 2008b; VADILLO *ET AL.*, 2010) esta contaminación es consecuencia principalmente de las obras civiles (voladuras, excavaciones y remociones) realizadas para la construcción de la autovía nacional A6 a su paso por el puerto del Manzanal, cabecera de dicho arroyo (Figura 1.55 y Figura 1.58).

Además, señalar el caso de la grave afección de la cabecera del arroyo Rodrigatos (BUIL ET AL., 2006) como consecuencia de la proximidad de las explotaciones de cielo abierto y de las múltiples bocaminas que vierten en muchas ocasiones directamente al curso de este arroyo.

Figura 1.54. Explotación activa entre Tremor de Arriba y Rodrigatos de las Regueras

Figura 1.55. Estado de la cabecera del arroyo La Silva tras la construcción de la autovía A6.

Algunas investigaciones relacionadas con esta problemática hacen hincapié en el impacto que la contaminación ejerce sobre la biodiversidad y la calidad en los cauces afectados (VADILLO ET AL., 2006, 2007, 2009). Fundamentalmente, han evaluado la pérdida de calidad de las aguas a través de indicadores biológicos y de otras herramientas de *Evaluación del Impacto*; han inventariado las estructuras mineras catalogadas como abandonadas o no restauradas y se han propuesto planes de restauración ambiental en algunas de estas como ya se indicaba en el plan de restauración de la zona de Torre-Valdesamario (VADILLO ET AL., 1997).

Como resultado de los estudios anteriores se definieron *Áreas Significativas de Especial Actuación Ambiental* (ASEA) con un impacto severo o crítico (ALBERRUCHE ET AL., 2007; VADILLO ET AL., 2009). La cuenca del río Tremor es la que experimenta las mayores afecciones debido a la extensión y al número de estructuras abandonadas o no restauradas. Incluidas estas en zonas de especial actuación se encuentran el Área de Tremor de Arriba y el Área de Torre del Bierzo.

Figura 1.56. Bocamina en la cabecera del arroyo Rodrigatos.

Figura 1.57. Detalle de una de las balsas tras la restauración.

Finalmente, en algunos de los escenarios mencionados se han diseñado y ejecutado programas de recuperación ambiental y más recientemente se lleva a cabo la restauración edafopaisajística de algunas zonas degradadas de la comarca del Bierzo (GARCÍA ÁLVAREZ ET AL.,

2010). Concretamente entre las labores que se emprenden para la recuperación del hábitat acuático señalar las actividades llevadas a cabo en la cabecera del arroyo Rodrigatos, mediante tratamientos pasivos de balsas consecutivas (Figura 1.57) y lechos calizos, como ejemplos de medidas correctoras.

Figura 1.58. Escombrera de estériles de pizarras en el cauce del arroyo La Silva.

Figura 1.59. Estado de la cabecera del arroyo La Silva tras las tareas de restauración.

Más recientemente, desde el año 2011, se han iniciado las obras de restauración del arroyo La Silva. Estas actividades se centran en la canalización y contención con bloques calizos de la cabecera del arroyo, junto con la movilización y enterramiento de los estériles pizarrosos de las escombreras (Figura 1.59). Además de los mencionados anteriormente, existen otros enclaves en la cuenca del Tremor, que aún siguen experimentando los efectos de la acidificación y requieren intervención.

Considerando los aspectos expuestos referentes al estado antecedente de los suelos y las aguas, así como la valoración de los factores de influencia roca-suelo-agua, se exponen a continuación el diseño y ejecución del método experimental que constituyen la segunda parte de la memoria.

SEGUNDA PARTE

**ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LAS ROCAS, LOS
SUELOS Y LAS AGUAS**

Capítulo 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS DEL ANÁLISIS DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS

2.1.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE MUESTREO

Los perfiles de estudio seleccionados pertenecen a las principales formaciones litológicas descritas anteriormente en las cinco unidades litológicas (*Ver Capítulo 1.2. Factores de influencia roca-suelo-agua*). La estrategia de muestreo seleccionada es de tipo selectiva o dirigida, basada en el juicio del experto y en otros criterios como eficiencia, accesibilidad, representatividad, etc., ya que, en cada uno de los perfiles seleccionados además de tomar las muestras de rocas y de suelos se extraen muestras de las aguas de la solución estos. Por tanto, cada uno de los perfiles está asociado también a un punto de muestreo de aguas de los suelos (*Ver Capítulo 2.2 Materiales y Métodos de análisis de las aguas*).

2.1.1.1. ADQUISICIÓN DE DATOS Y LOCALIZACIÓN DE PERFILES

El período de muestreo de perfiles se desarrolló en una sola fase durante las campañas de campo de verano-otoño del año 2010 (julio-noviembre). Se seleccionaron principalmente perfiles naturales en cortes localizados en taludes y se escogieron aquellos donde el desarrollo del suelo era óptimo y representativo. La distribución espacial de los puntos de muestreo seleccionados en la zona de estudio se pueden observar en el siguiente mapa de localización de perfiles de suelos (Figura 2.1.).

2.1.1.2. DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE PERFILES

Las descripciones de los perfiles de suelos en campo se llevaron a cabo siguiendo el esquema propuesto en FAO (2006) y en SCHOENEGER ET AL. (2002). Se ha utilizado el modelo estándar de ficha de campo para el estudio de suelos que se puede consultar en PORTA & LÓPEZ-

ACEVEDO (2005). En los siete perfiles estudiados se recogieron muestras por cada horizonte. La descripción morfológica de los horizontes genéticos se ha basado fundamentalmente en las indicaciones de FAO (2006). La codificación de clases empleada en la descripción de perfiles y horizontes se realizó según FAO (2006).

La clasificación de los perfiles, como se especificó con anterioridad en el apartado referente a los factores edáficos (*Ver Capítulo 1.2. Factores de influencia roca-suelo-agua*), ha seguido

los criterios de las dos clasificaciones con mayor difusión como son la Base Referencial Mundial para el Recurso Suelo/*World Reference Base for Soil Resources (WRB)* de la FAO (2006) y la clasificación americana *Soil Taxonomy* del USDA (S.S.S., 1999) siguiendo las *Keys for Soil Taxonomy* (S.S.S., 2010). Se han estudiado un total de siete perfiles denominados en función de la unidad litológica:

- P1: Mioceno-Folgozo (Mio)*
- P2: Carbonífero-Boeza (Carb)*
- P3: Agüeira-Igüeña (Agu)*
- P4: Luarca-Urdiales (Lua)*
- P5: Cuarcitas-Campo (Cua)*
- P6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb)*
- P7: Luarca-Tremor (Lua).*

Figura 2.1. Localización de los puntos de muestreo de los perfiles de suelos (P1 a P7).

2.1.1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE ROCAS

Con un total de once horizontes analizados y seis materiales originarios correspondientes a los siete perfiles anteriores se ha recopilado un número total de muestras sólidas de once horizontes y seis rocas denominadas como:

- R1: Carbonífero-Boeza (Carb)*
- R2: Agüeira-Igüeña (Agu)*
- R3: Luarca-Urdiales (Lua)*
- R4: Carbonífero-Rodrigatos (Carb)*
- R5: Luarca-Tremor (Lua)*
- R6: Cuarcitas-Campo (Cua)*

Las muestras de roca fresca y el polvo de roca resultante tras el pretratamiento que se han empleado en los análisis que se detallan en los siguientes apartados de este capítulo se recopilan a continuación en las siguientes imágenes (Figura 2.2. hasta la Figura 2.7.).

Muestra	Perfil del suelo	Unidad litológica	Litología	Denominación litológica
R1	P2	Carbonífero- Boeza	Carbonífero	Carb
R2	P3	Agüeira-Igüeña	Agüeira	Agu
R3	P4	Luarca-Urdiales	Luarca	Lua
R4	P6	Cuarcitas-Campo	Cuarcitas	Cua
R5	P7	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
R6	P5	Luarca-Tremor	Luarca	Lua

Tabla 2.1. Denominación de las seis muestras de rocas de los perfiles de suelos en relación con la unidad litológica y litología a la que pertenecen.

Figura 2.2. a) Detalle de la muestra de roca fresca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R1 (Perfil P2): Carbonífero-Boeza (Carb).

Figura 2.3. a) Detalle de la muestra de roca fresca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R2 (Perfil P3): Agüeira-Igüeña (Agu).

Figura 2.4. a) Detalle de la muestra de roca fresca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R3 (Perfil P4): Luarca-Urdiales (Lua).

Figura 2.5. a) Detalle de la muestra de roca fresca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R4 (Perfil P6): Carbonífero-Rodrigatos (Carb).

Figura 2.6. a) Detalle de la muestra de roca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R5 (Perfil P7): Luarca-Tremor (Lua).

Figura 2.7. a) Detalle de la muestra de roca fresca y b) del polvo de roca procesado de la muestra R6 (PerfilP5): Cuarcitas-Campo (Cua).

2.1.1.4. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELOS

Todas las muestras se han recogido *in situ* (Tabla 2.2.) y la cantidad mínima de muestra representativa para completar el análisis posterior se estimó en campo alrededor de 2,0 kg por muestra, ya que, se debe tener en cuenta en la descripción el tamaño de las partículas que forman más de un 10% del horizonte a muestrear (LOVELAND & WHALLEY, 1991) para asegurar la representatividad estadística en los resultados.

Perfil del suelo	Muestra	Unidad litológica	Litología	Denominación litológica
P1	P1-1	Mioceno-Folgoso	Mioceno	Mio
	P1-2	Mioceno-Folgoso	Mioceno	Mio
	P1-3	Mioceno-Folgoso	Mioceno	Mio
P2	P2-1	Carbonífero- Boeza	Carbonífero	Carb
P3	P3-2	Agüeira-Igüaña	Agüeira	Agu
	P3-3	Agüeira-Igüaña	Agüeira	Agu
P4	P4-4	Luarca-Urdiales	Luarca	Lua
	P4-5	Luarca-Urdiales	Luarca	Lua
P5	P5-11	Cuarcitas-Campo	Cuarcitas	Cua
P6	P6-6	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
P7	P7-7	Luarca-Tremor	Luarca	Lua

Tabla 2.2. Designación de las muestras de los horizontes de los perfiles de suelos en relación con la unidad litológica y litología a la que pertenecen.

Las muestras de suelos de los once horizontes analizados se denominan como: *Muestra 1: P2-1 (Carbonífero-Boeza); Muestra 2: P3-2 (Agüeira-Igüaña); Muestra 3: P3-3 (Agüeira-Igüaña); Muestra 4: P4-4 (Luarca-Urdiales); Muestra 5: P4-5 (Luarca-Urdiales); Muestra 6: P6-6 (Carbonífero-Rodrigatos); Muestra 7: P7-7 (Luarca-Tremor); Muestra 8: P1-8 (Mioceno-Folgoso); Muestra 9: P1-9 (Mioceno-Folgoso); Muestra 10: P1-10 (Mioceno-Folgoso) y Muestra 11: P5-11 (Cuarcitas-Campo).*

A continuación se muestran imágenes (Figura 2.8. hasta la Figura 2.18) del detalle de las muestras de los horizontes de suelos correspondientes a las fracciones de arena total destinada al análisis químico, así como las preparaciones de agregados orientados de arcilla fina cuya preparación se detalla en el siguiente epígrafe.

Figura 2.8. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 1: P2-1 (Horizonte Ah) del perfil P2 (Carbonífero-Boeza: Carb).

Figura 2.9. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 2: P3-2 (Horizonte Ah1) del perfil P3 (Agüeira-Igüeña: Agu).

Figura 2.10. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 3: P3-3 (Horizonte Ah2) del perfil P3 (Agüeira-Igüeña: Agu).

Figura 2.11. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 4: P4-4 (Horizonte Ah) del perfil P4 (Luarca-Urdiales: Lua).

Figura 2.12. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 5: P4-5 (Horizonte A/R) del perfil P4 (Luarca-Urdiales: Lua).

Figura 2.13. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 6: P6-6 (Horizonte Ah) del perfil P6 (Carbonífero-Rodrigatos: Carb).

Figura 2.14. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 7: P7-7 (Horizonte Ah) del perfil P7 (Luarca-Tremor: Lua).

Figura 2.15. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 8: P1-8 (Horizonte Ap) del perfil P1 (Mioceno-Folgo: Mio).

Figura 2.16. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 9: P1-9 (Horizonte AC) del perfil P1 (Mioceno-Folgo: Mio).

Figura 2.17. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 10: P1-10 (Horizonte C) del perfil P1 (Mioceno-Folgo: Mio).

Figura 2.18. a) Fracción de arena total y b) Agregados orientados de arcilla de la muestra 11: P5-11 (Horizonte Ah) del perfil P5 (Cuarcitas-Campo: Cua).

2.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

2.1.2.1. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE SUELOS

Estos análisis se han realizado entre el laboratorio del Área de Edafología (Dpto. de Ingeniería y CC. Agrarias) y el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de León (ULE). Los métodos de análisis empleados se ajustan a los propuestos en USDA (1995, 1996, 2004). Se ha seguido los protocolos de procedimiento interno de cada uno de los laboratorios en todas las muestras analizadas, teniendo en cuenta aquellas determinaciones que cuentan con métodos estandarizados (AENOR, 2000; 2010). Los métodos de análisis generales relativos a propiedades físicas y químicas de los suelos pueden consultarse en VAN REEUWIJK (2002) y, alternativamente, en BLACK, 1965; JACKSON, 1969; KLUTE, 1986; PAGE *ET AL.*, 1982, SPARKS, 1996.

La preparación y acondicionamiento previo de las muestras ha consistido en el secado al aire a Tª ambiente y tamizado en tamiz de malla de 2 mm de diámetro normalizado de CISA para la obtención de la fracción de tierra fina seca al aire (TFSA). Finalmente, las muestras se han sometido a un proceso de homogenización y se han almacenado individualmente tras realizar las determinaciones que figuran a continuación. Los análisis físico-químicos consistieron en la determinación de los siguientes parámetros edáficos:

- Textura. Se siguieron las especificaciones del método internacional de análisis mecánico de partículas mediante el método de la pipeta de Robinson (KILMER & ALEXANDER, 1949).

Figura 2.19. Muestras tras la obtención de la fracción arcilla en el análisis textural.

Figura 2.20. Tambor de tamizado utilizado en la separación de las fracciones de arena.

- Estructura / Consistencia en seco y en húmedo / Caracterización de elementos gruesos / Color en estado seco (s) y húmedo (h) se evaluó con el código de cartas de color de suelos de Munsell (MUNSELL, 1990).
- pH en agua ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) y en KCl 1M (pH_{KCl}) en una suspensión suelo:agua 1:2,5 con sonda de pH *Microprocessor pHmeter* pH211 de *HANNA instruments*.
- Conductividad eléctrica (CE) en una suspensión suelo:agua 1:5 con conductímetro *Conductimeter Basic30* de *CRISON* temperatura corregida a 25°C.

- Materia orgánica (MO). Se determinó según el método modificado de WALKLEY & BLACK (1934) por digestión ácida con dicromato potásico / Carbono total (C). Se determinó con el mismo método que la MO (NELSON & SOMMERS. 1996).
- Nitrógeno total (N). Se determinó por digestión total con método Kjeldahl (BREMNER 1960; BREMMER, 1996) modificado en destilador automático UDK142 de Velp Scientifica acoplado a unidad tituladora 702SM Titrino de Mettler.

Figura 2.21. Equipamiento empleado en la determinación del nitrógeno total.

Figura 2.22. Preparación de muestras para la extracción y determinación del fósforo.

- Fósforo (P). Se determinó siguiendo las especificaciones del método de extracción selectiva (BRAY & KURTZ, 1945; OLSEN *ET AL.*, 1954) con solución extractante de NaHCO_3 0,5M pH=8,5, solución de ácido ascórbico como agente reductor y Amonio heptamolibdato/Potasio amonio tartrato. La lectura se realizó en espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-VIS) Shimadzu UV-mini 1240 (Rango: 190-1100 nm; Absorbancia: 0,3-3,0; Nivel ruido: 0,002 Abs).
- Carbonatos (CaCO_3) se verificó mediante prueba de validación positiva con HCl (10% v/v) y sólo en las muestras con reacción se midió el contenido con el método volumétrico del calcímetro de Bernard (BLACK, 1965; HESSE, 1971).
- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) se determinó mediante el método del acetato amónico a través de una extracción de los cationes de cambio con una disolución de NH_4OAc 1M a pH=7 (PEECH *ET AL.*, 1947). Después de sucesivos lavados con etanol al 95%, se desplazó el NH_4^+ con NaCl al 10%. El NH_4^+ se valoró posteriormente por el método Kjeldahl en destilador automático de SELECTA PN1430.

Figura 2.23. Filtración y lavado de muestras previa a la valoración.

Figura 2.24. Destilador automático Kjeldahl empleado en la valoración del amonio.

- Bases de cambio (Ca_c , Mg_c , Na_c y K_c) se extrajeron de mediante una solución extractante de NH_4OAc 1M tamponada a $\text{pH}=7$ (PEECH *ET AL.*, 1947; SCHOLLENBERGER & SIMON, 1945). Se determinaron en equipo espectrofotómetro de llama *ICE 3000 Series* de *Thermo Scientific* con flujo gaseoso de arrastre aire-acetileno por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) según el límite de cuantificación del equipo. Se utilizaron blancos y patrones con la misma matriz de 1000 ppm para el Ca_c y el K_c , 100 ppm para el Mg_c y 500 ppm para el Na_c en las rectas de calibrado.
- Aluminio de cambio (Al_c) se determinó utilizando una solución extractante de KCl 1M (LIN & COLEMAN, 1960). Posteriormente se midió por Espectroscopía de Emisión Óptica en Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES) en equipo *Perkin Elmer Optima 2000 DV* a 396.153 nm en vista axial sobre la antorcha de plasma previa adición de Sc utilizado como patrón interno con un límite de cuantificación del orden de 0,10 ppm estimado a partir del BEC (*Background Equivalent Concentration*) de la técnica. Se utilizaron un blanco y patrones con la misma matriz de 100 ppm de Al_c para realizar la recta de calibrado.

Figura 2.25. Equipo espectrómetro de absorción atómica (AAS). Detalle de llama cámara de grafito.

Figura 2.26. Equipo espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES y vista de detalle.

Los siguientes parámetros edáficos derivados se han obtenido según USDA (1996, 2004): Porcentaje de Saturación de Bases (PSB) se ha calculado a partir de los contenidos de las bases de cambio y la CIC.

- Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva (CICE) se ha calculado como sumatorio de las bases de cambio (Ca_c , Mg_c , Na_c y K_c) y el aluminio de cambio (Al_c).
- Porcentaje de saturación de Aluminio (VAI) se determinó a partir del contenido de Al de cambio y de la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE).

2.1.2.2. ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCAS Y SUELOS

Se ha realizado el análisis químico total de la fracción de tierra fina seca al aire (TFSA) de las muestras de suelos y del polvo de roca de las muestras de roca fresca en los laboratorios de la Unidad de Espectrometría Plasma-Masas (UEPM) y de la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de La Coruña.

a) Pretratamiento de las muestras

a.1.) Pretratamiento de las muestras de rocas

El pretratamiento inicial consistió en la eliminación de las zonas externas de las rocas de forma mecánica con martillo y posteriormente, fueron cortadas con sierra circular de precisión *Struers*. A continuación, se trituraron las rocas y se molieron hasta pulverización en morteros de bolas de ágata y óxido de zirconio en un molino planetario rotatorio automático de cuatro posiciones de *Restch PM400*. Se homogenizaron y se tamizaron en tamiz estándar de 125 μm de tamaño de malla para obtener polvo de roca.

Figura 2.27. Molino planetario rotatorio automático.

Figura 2.28. Detalle de mortero con bolas de ágata.

Antes de proceder con el resto de análisis se determinó la pérdida total por calcinación o *Loss on ignition (LOI)* realizada por duplicado mediante calentamiento a 975°C de temperatura durante 12 h en un horno de alta temperatura HOBERSAL12-PR400. Se dejaron enfriar las muestras calcinadas en desecador hasta alcanzar Tª ambiente y peso constante.

Figura 2.29. Tamizado del polvo de roca tras molienda.

Figura 2.30. Detalle del polvo de roca de una de las muestras.

a.2.) Pretratamiento de las muestras de suelos

En primer lugar, en las muestras de suelos se separó la fracción de TFSA $<0,5$ mm correspondiente a arena media (0,50-0,25 mm), arena fina (0,25-0,1 mm) y arena muy fina (0,1-0,05 mm). Se tamizaron manualmente en tambor estándar normalizado de CISA. Las muestras de arena se secaron a temperatura ambiente hasta eliminación total de humedad. Además, se realizó una homogenización manual de las mismas y se pesaron en balanza analítica de SARTORIUS modelo Extend 2,00 g de muestra sólida para el análisis posterior.

Figura 2.31. Detalle de muestra de la fracción de arena media (0,50-0,25 mm).

Figura 2.32. Material utilizado en el análisis granulométrico de arenas.

Figura 2.33. Muestras de arena total obtenida en los suelos previa separación.

Figura 2.34. Detalle de una de las muestras de arena total.

b) Técnicas de disolución y análisis por espectrometría de masas (ICP-MS)

Se han propuesto dos métodos alternativos para la disolución de las muestras (SHAPIRO, & BRANNOCK, 1962; BOCK, 1979; TOTLAND *ET AL.*, 1992; HOSSNER, 1996) y determinación de los elementos metálicos de interés mediante espectrometría de masas (RIDDLE *ET AL.*, 1988; MOORE, 1989; JARVIS & JARVIS, 1992; VAN DER AUWERA *ET AL.*, 1998). En primer lugar, se ha recurrido a la técnica de digestión en medio ácido (PRATT, 1965; SASTRE *ET AL.*, 2002) con operación en microondas cerrado (LAMOTHE *ET AL.*, 1986) para elementos metálicos minoritarios y metales pesados presentes como trazas. En segundo lugar, se ha optado por la fusión alcalina (YOSHIKUNI, 1989) como método complementario para los elementos mayoritarios presentes en concentraciones superiores. En esta última, se emplearon cantidades de muestra muy reducidas para minimizar el contenido en sólidos y de esta manera optimizar la medida según la técnica espectroscópica empleada posteriormente.

Los materiales de referencia SRM (*Soil Reference Material*) utilizados en el análisis químico total de los suelos son San Joaquín Soil (SRM 2709) y Montana Soil (SRM 2710) (NIST, 2010). El material interlaboratorio utilizado de rutina en el análisis químico de las rocas es un mineral de cuarzo.

b.1.) Disolución ácida

En el análisis del resto de los elementos minoritarios y de los metales pesados Zn, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As, Cd para la puesta en disolución ácida de las muestras se ha empleado el método de digestión por disolución ácida en microondas modificado (USEPA, 1996a; 1996b). Todas las determinaciones se realizaron por duplicado para cada muestra.

De forma sintética se citan algunas de las especificaciones del procedimiento analítico seguido. Se pesaron sobre vasos de teflón y en balanza analítica modelo *Mettler-Toledo AX205*, aproximadamente 0,200 g de muestra y se adicionaron 5mL HF + 2mL HNO₃ + 6mL HCl como solución ácida mixta. La mezcla se calentó en horno microondas cerrado *ETHOS Plus* de *MILESTONE* hasta 210°C durante 25 minutos con rampa de 5 minutos hasta alcanzar la temperatura final. Una vez enfriadas las disoluciones se llevaron cuantitativamente a 50 mL de volumen con H₂O MilliQ.

Figura 2.35. Horno digestor microondas cerrado.

Figura 2.36. Equipo espectrofotómetro ICP-MS.

En ambos métodos, tanto para la digestión ácida como para la fusión alcalina, se emplearon diluciones 1:10, 1:100, 1:1000 y 1:2000 según los requerimientos de las distintas muestras y el elemento a analizar. Se midieron las muestras preparadas por ambos métodos en espectrómetros de emisión atómica acoplados a plasma con detector de masas.

Se realizaron las mediciones para las preparaciones en medio ácido en un equipo espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) de alta resolución de sector magnético de doble enfoque *ELEMENT XR* de *Thermo Finnigan*. Se emplearon como patrones internos en las digestiones ácidas los siguientes elementos según el analito a determinar: Indio (In) para Cd, Ba, Sr, Pb; Escandio (Sc) para Al, Fe, Mn, Na, Mg, Si, Ca, K; Ytrio (Y) para Co, Ni, Cu, Cr, Zn y Germanio (Ge) para As. A su vez, las preparaciones por fusión alcalina se midieron en equipo de ICP-MS cuadrupolar *XSeries2* de *Thermo* utilizando como patrones internos los siguientes elementos: Indio (In) para Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As y Rodio (Rh) para Na, Si, P, K, Ca, Ti, Sr, Ba, Pb.

b.2.) Fusión alcalina

Se ha aplicado para la determinación de los cationes mayoritarios: Ca, Mg, Na, K, Si y algunos de los elementos minoritarios: Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Sr el método de fusión alcalina. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado. Se resumen a continuación algunas de las especificaciones del protocolo analítico seguido (USEPA, 2004). Se pesaron en balanza analítica modelo *And HA 180M* $\approx 0,050$ g de muestra a los que fueron adicionados $\approx 0,500$ g de fundente consistente en una mezcla 1:1 de metaborato y tetraborato de litio (50% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /50% LiBO_2). El conjunto fue homogeneizado con espátula de plástico y compactado en crisoles de platino (95%Pt/5%Au). Se añadieron 2 gotas de LiBr como agente desmoldeante, de manera que todo el fundido fuera separado de los moldes una vez completada la fusión.

Figura 2.37. Horno fundente de alta temperatura.

Figura 2.38. Detalle del proceso de fusión.

Los crisoles con la mezcla obtenida fueron introducidos en un horno fundente eléctrico de inducción y calentados a 1000°C durante 20 minutos, con agitación mecánica constante para facilitar la fusión. El contenido fundido fue volcado sobre receptáculos de Platino (95%Pt / 5%Au) y se dejaron enfriar a T^a ambiente. Posteriormente, los vidrios de borosilicato obtenidos fueron disueltos en disolución de HNO_3 al 5% (v/v) sobre placa calefactora a 50°C y mediante agitación mecánica. Una vez enfriadas las disoluciones se llevaron cuantitativamente a 50 mL de volumen con la misma disolución de nítrico ultrapuro. El equipo empleado en el proceso fue una perladora de cuatro moldes *Fusion Bed Casting Machine* modelo BFF-1 de FUSILUX.

Figura 2.39. Crisoles y placas utilizados en el proceso de fusión de la perladora.

Figura 2.40. Detalle de las perlas sólidas (vidrio de borosilicato) de las muestra.

2.1.2.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO DE ROCAS Y SUELOS

Como métodos de caracterización complementarios a los especificados anteriormente se ha propuesto un análisis mineralógico convencional de las muestras de rocas y suelos. Se especifican a continuación de forma individualizada los tratamientos previos a los que se han sometido las muestras tanto rocas como suelos. El pretratamiento de las muestras de suelos se ha realizado en el laboratorio de Edafología, mientras que pretratamiento de las muestras de rocas y el análisis mineralógico de ambas matrices se ha realizado en el laboratorio de la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los SAI.

a) Pretratamiento de las muestras

a.1.) Pretratamiento de las muestras de rocas

En el pretratamiento consistente en la pulverización de roca ($<125\ \mu\text{m}$) fresca se emplea el mismo procedimiento que se ha especificado anteriormente en el apartado anterior referente al análisis químico total (*Ver apartado 2.1.2.2. Análisis químico total de rocas y suelos*).

Figura 2.41. Horno de alta temperatura mufla.

Figura 2.42. Muestras en crisol para el tratamiento térmico.

Las muestras de polvo de roca se fueron sometidas a tratamientos térmicos en horno de alta temperatura *HOBERSAL12-PR400* para la obtención de los picos y espaciados de difracción a tres temperaturas diferentes: 25°C (T^{a} ambiente), calcinación a 300°C (2h) y calcinación a 550°C (2h). Una vez enfriadas y desecadas a T^{a} ambiente se procedió al montaje de las muestras y a la preparación de las mismas en portamuestras de platino recomendado para matrices de polvo.

Figura 2.43. Proceso de montaje de muestras en soporte.

Figura 2.44. Montaje de muestras tras los tratamientos.

a.2.) Pretratamiento de las muestras de suelos

Se ha utilizado para la identificación mineralógica la técnica de los agregados orientados de arcilla en lámina de vidrio. En este caso se ha seguido el método de preparación según las especificaciones de preparación propuestas en USDA (1996).

En primer lugar, en las muestras de suelos se eliminó la materia orgánica con H_2O_2 al 30% v/v a 25°C y se recuperó la fracción de arcilla $<2,0\ \mu\text{m}$ después de 24h según se especifica anteriormente en el análisis mecánico (*Ver apartado 2.1.2.1. Análisis físico-químico de suelos*). En este caso no ha sido necesaria la remoción de carbonatos ya que todas las muestras de suelos no presentaron reacción (KUNZE & DIXON, 1996). A continuación, las muestras de arcilla se desecaron a 40°C en estufa hasta eliminación completa de humedad. Posteriormente se homogenizaron y se molieron hasta pulverización en mortero de ágata manual.

Con la arcilla pulverizada se procedió a la preparación de muestras homoiónicas por duplicado mediante saturación con solución de MgCl_2 1M y solvatación con solución de glicerol en etanol al 10% v/v (USDA, 1996, 2004). A continuación, las muestras se centrifugaron a 2000 r.p.m. durante 5 min en centrífuga de mesa *Centronic-BL de SELECTA* (6 x100 mL). Se lavaron con agua destilada purificada, se dejaron decantar en los tubos de vidrio y se eliminó el líquido sobrenadante. Una vez obtenida la suspensión deseada, se procedió al montaje de las muestras en lámina de vidrio con ayuda de una pipeta y se dejaron secar al aire a T^a ambiente hasta conseguir una completa fijación.

Figura 2.45. Muestras de la fracción arcilla fina.

Figura 2.46. Preparaciones de agregados orientados.

Finalmente, las muestras de agregados orientados de arcilla fueron sometidas a tratamientos térmicos en horno de alta temperatura HOBERSAL12-PR400 para la obtención de los picos y espaciados de difracción a tres temperaturas diferentes: a 25°C (T^a ambiente), calcinación a 300°C (2h) y calcinación a 550°C (2h).

b) Técnica de análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

Se ha empleado la metodología clásica de Difracción de Rayos X (DRX) siguiendo el método de Rietveld convencional, con un equipo Difractómetro modelo *D5000 SIEMENS* con geometría Bragg-Brentano y monocromador secundario de grafito. Se han considerado las especificaciones particulares del análisis de DRX para muestras de suelos (WHITTIG & ALLARDICE, 1996; HARRIS & WHITE, 2008). Las condiciones de análisis se resumen a continuación: Longitudes de onda: 1.540596 Å (CuK_1) y 1.44493 Å (CuK_2). Intervalo de barrido (2θ): 2°-58° (polvo roca) y

2°-46° (agregados orientados). Tamaño de salto: 0,02°. Tiempo de salto: 1 segundo. Temperatura: 25 °C. Tiempo inicio: 26 segundos. Duración total del barrido: 0,75 horas. Radio del goniómetro: 250 mm. Tipo: $2\theta/\theta$ (2θ : 2.000°- θ : 1.000°).

Figura 2.47. Equipo empleado en la difracción de rayos X.

Figura 2.48. Detalle del goniómetro del difractómetro.

Los resultados obtenidos han sido recopilados en difractogramas compuestos de los tres tratamientos térmicos cuyas salidas gráficas han sido procesadas aplicando un suavizado con un factor *smooth* 0,150 con el software *EVA* versión 8.0.0.2 (SOCABIM 1996-2001).

Los diagramas de difracción de rayos X del análisis mineralógico de las muestras de agregados orientados de arcillas han proporcionado una información fundamentalmente cualitativa y se ha determinado la presencia o ausencia de las especies minerales principales de filosilicatos (GRIM, 1953; VAN DER MAREL, 1966; KLUG & ALEXANDER, 1974).

En los difractogramas de polvo de roca se ha podido realizar una estimación de forma semicuantitativa tomando como referencia el cuarzo que siempre está presente y utilizando las intensidades de las reflexiones basales igualando a diez la suma de los espaciados de 7 Å, 10 Å, 12 Å, 14 Å y 17 Å (THOREZ, 1975), ya que, existe una relación entre la intensidad relativa de cada máximo con el número de planos de difracción, es decir, con la cantidad de especie mineral (BROWN, 1961; BRINDLEY & BROWN, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1997).

Capítulo 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS DEL ANÁLISIS DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS, SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES

2.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE MUESTREO

En este apartado bajo la denominación de dispositivo experimental se especifican la estrategia seguida en la toma de las muestras de las aguas, la localización de las mismas y su descripción. Además, se detallan algunos aspectos del procedimiento experimental y, en concreto, se hace especial mención al método de extracción de las aguas de los suelos.

La estrategia de muestreo seguida para establecer las estaciones es de tipo no probabilística (selectiva o dirigida) basada en el juicio del analista y en otros factores externos condicionantes (localización, accesibilidad, representatividad, etc.). Además, como se especifica a continuación el diseño experimental de muestreo se ha basado en dos factores determinantes (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua*).

2.2.1.1. ADQUISICIÓN DE DATOS Y TOMA DE MUESTRAS

Se diferencian dos etapas en la adquisición de los datos en las campañas de muestreo de aguas. La primera de ellas destinada a la localización de los puntos de recogida de muestras (etapa espacial) y la segunda hace referencia a la secuencia de los periodos de muestreo estacionales (etapa temporal).

a) Localización de las muestras

Se han seleccionado los puntos de la red de muestreo en base a dos criterios asociados a factores litológicos e hidrológicos en función del sistema o tipos de aguas a analizar: aguas del suelo (S), aguas subterráneas (F) y aguas superficiales (W). Por un lado, se asocian los puntos de extracción de aguas del suelo (S) a los siete perfiles de suelos estudiados de acuerdo con las unidades litológicas tipo que se han descrito anteriormente (Figura 2.49).

Figura 2.49. Localización de los puntos de muestreo de a) aguas de los suelos (S1 a S7), b) aguas subterráneas de fuentes y manantiales (F1 a F7) y c) aguas superficiales de ríos y arroyos (W1 a W13).

Se ha seguido el mismo criterio para la selección de los siete puntos de toma de muestras de aguas subterráneas (F) asociadas también a las unidades litológicas descritas (Figura 2.49). Por otro lado, se ha introducido un segundo aspecto referente a las confluencias principales de tributarios para asignar los puntos de toma de muestras de las aguas superficiales (W). Con todo ello, dentro de cada unidad litológica de estudio hay una combinación de estaciones de los tres sistemas: aguas de la solución del suelo, aguas fuentes y manantiales, aguas de ríos y arroyos (Figura 2.49).

Así la red de monitorización de aguas consta de un total de 27 puntos o estaciones de muestreo de aguas y está integrada por siete estaciones para aguas del suelo (S1 a S7), siete estaciones para aguas subterráneas (F1 a F7) y trece estaciones de muestreo para aguas superficiales (W1 a W13) como se recoge en las tablas adjuntas (Tablas 2.3., 2.4. y 2.5.).

La designación de las estaciones de muestreo y de las muestras tomadas en cada una de ellas se ha realizado siguiendo el mismo esquema que para el resto de matrices analizadas como se detalla en el epígrafe de descripción de las muestras de rocas y suelos, atendiendo a la unidad litológica de pertenencia y utilizando la abreviatura de la denominación general de la litología. Para las aguas de la solución del suelo (S) la denominación es *S1: Mioceno-Folgozo (Mio)*; *S2: Carbonífero-Boeza (Carb)*; *S3: Agüeira-Igüeña (Agu)*; *S4: Luarda-Urdiales (Lua)*; *S5: Cuarcitas-Campo (Cua)*; *S6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb)* y *S7: Luarda-Tremor (Lua)*.

Punto de muestreo	Designación	Unidad litológica	Litología	Denominación litología
S1	Suelo del P1	Mioceno-Folgozo	Mioceno	Mio
S2	Suelo del P2	Carbonífero- Boeza	Carbonífero	Carb
S3	Suelo del P3	Agüeira-Igüeña	Agüeira	Agu
S4	Suelo del P4	Luarda-Urdiales	Luarda	Lua
S5	Suelo del P5	Cuarcitas-Campo	Cuarcitas	Cua
S6	Suelo del P6	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
S7	Suelo del P7	Luarda-Tremor	Luarda	Lua

Tabla 2.3. Designación de los puntos de muestreo de aguas del suelo en relación con la unidad litológica y litología a la que pertenecen.

Las aguas de fuentes y manantiales (F) se denominan como *F1: Mioceno-Folgozo (Mio)*; *F2: Carbonífero-Boeza (Carb)*; *F3: Agüeira-Igüeña (Agu)*; *F4: Luarda-Urdiales (Lua)*; *F5: Cuarcitas-Campo (Cua)*; *F6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb)* y *F7: Luarda-Tremor (Lua)*.

La designación de las estaciones de muestreo de las aguas superficiales y por ende las muestras tomadas en las mismas se ha realizado en base a los nombres de los principales ríos y arroyos o sus confluencias y en algunos casos toman el nombre de las localidades más cercanas denominadas como *W1: La Silva (Carb)*; *W2: Tremor-Torre (Carb)*; *W3: Silva-Tremor (Carb)*; *W4: San Facundo (Carb-Mio)*; *W5: S.Facundo-Tremor (Carb)*; *W6: Boeza (Carb)*; *W7: Boeza-Tremor (Mio)*; *W8: Urdiales (Lua)*; *W9: Campo (Cua)*; *W10: Urdiales-Campo (Agu)*; *W11: Rodrigatos (Carb)*; *W12: Tremor (Lua)* y *W13: Rodrigatos-Tremor (Carb)*.

Manantial de Almagariños

Manantial F2 (Carbonífero-Boeza)

Manantial F3 (Agüeria-Igüeña)

Manantial F4 (Luarca-Urdiales)

Manantial F6 (Carbonífero-Rodrigatos)

Manantial F5 (Cuarcitas-Campo)

Figura 2.50. Vistas en detalle de algunos puntos de muestreo de aguas subterráneas de fuentes y de manantiales.

Punto de muestreo	Designación	Unidad litológica	Litología	Denominación litología
F1	Acuífero-sondeo 1	Mioceno-Folgoso	Mioceno	Mio
F2	Manantial 2	Carbonífero- Boeza	Carbonífero	Carb
F3	Manantial 3	Agüeira-Igüeira	Agüeira	Agu
F4	Manantial 4	Luarca-Urdiales	Luarca	Lua
F5	Manantial 5	Cuarcitas-Campo	Cuarcitas	Cua
F6	Manantial 6	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
F7	Manantial 7	Luarca-Tremor	Luarca	Lua

Tabla 2.4. Designación de los puntos de muestreo de aguas de fuentes y manantiales en relación con la unidad litológica y litología a la que pertenecen.

Punto de muestreo	Designación	Unidad de cuenca	Sistema de cuenca	Unidad litológica	Litología	Denominación litología
W1	La Silva	Tremor	Tremor Bajo	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
W2	Tremor-Torre			Carbonífero-Rodrigatos		
W3	Silva-Tremor			Carbonífero-Rodrigatos		
W4	S. Facundo			Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero-Mioceno	Carb-Mio
W5	S. Facundo-Tremor			Carbonífero-Rodrigatos		
W6	Boeza	Boeza	Boeza	Carbonífero- Boeza	Carbonífero	Carb
W7	Boeza-Tremor		Bajo	Mioceno-Folgoso	Mioceno	Mio
W8	Urdiales		Boeza Superior	Luarca-Urdiales	Luarca	Lua
W9	Campo			Cuarcitas-Campo	Cuarcitas	Cua
W10	Urdiales-Campo			Agüeira-Igüeira	Agüeira	Agu
W11	Rodrigatos	Tremor	Tremor Superior	Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb
W12	Tremor			Luarca-Tremor	Luarca	Lua
W13	Rodrigatos-Tremor			Carbonífero-Rodrigatos	Carbonífero	Carb

Tabla 2.5. Designación de los puntos de muestreo de aguas de ríos y arroyos en relación con la unidad y el sistema de cuenca y con la unidad litológica y litología a la que pertenecen.

Arroyo La Silva (W1) cabecera

Arroyo La Silva (W1)

Río Tremor (W2)

Arroyo S. Facundo (W4) y Tremor (W3)

Arroyo Rodrigatos (W11) y Tremor (W10)

Confluencia Rodrigatos-Tremor

Figura 2.51. Vistas en detalle de algunos puntos de muestreo de aguas superficiales de ríos y arroyos y sus confluencias.

b) Secuencia de muestreo

La etapa temporal se ha distribuido en cuatro campañas de muestreo relacionados con la disponibilidad de agua para la extracción de agua del suelo. Se han realizado durante el ciclo estacional correspondiente a los años 2010 y 2011 asociado a los períodos donde existen mayores precipitaciones. De forma correlativa atendiendo a la disposición temporal los muestreos se denominan como se detalla a continuación: P (primavera 2010)-O (otoño 2010)- I (invierno 2011)- P (primavera 2011).

En cada una de las campañas de campo se han realizado muestreos durante días consecutivos debido al gran volumen y a la separación espacial de las estaciones de muestreo no se han podido completar en una única jornada. Con el fin de facilitar el trabajo logístico y mejorar la eficiencia del trabajo de campo del único equipo se dividió el territorio por proximidad/cercanía entre puntos de estudio. Siempre se ha tratado de establecer un barrido espacial en la zona que sigue una trayectoria N-S y E-O para evitar la variabilidad en la adquisición de datos.

2.2.1.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO DE MUESTREO

Se ha tratado de recoger muestras homogéneas y representativas de los tres sistemas de aguas a analizar atendiendo a las recomendaciones propuestas en varios organismos de referencia (USGS, 2005, 2006; USEPA, 2000, 2013).

Las aguas superficiales se han tomado en zonas corrientes de los cursos fluviales y a cierta distancia de las orillas para evitar interferencias en los parámetros de análisis. Las aguas subterráneas se toman de flujos continuos corrientes de fuentes y manantiales naturales, así como de un sondeo de captación profunda. Para las aguas del suelo se recogen tres réplicas por punto de muestreo que se homogenizan y se seleccionan dos alícuotas o réplicas que se reservarán para el análisis de los elementos en el laboratorio.

En los tres sistemas de aguas S-F-W se recogen dos réplicas por punto de muestreo y se diferencian dos tipos de muestras destinadas a determinaciones distintas, una de ellas para el análisis de elementos metálicos y la otra para el análisis de aniones. Ambas se recogen en tubos de muestreo independientes. En el momento del muestreo se efectúan varios enjuagues con el agua a analizar y posteriormente se llenan completamente para evitar burbujas de aire.

2.2.1.3. EXTRACCIÓN DE LAS AGUAS DEL SUELO**a) Dispositivos *Macrorhizon Soil Moisture Samplers (SMS)***

Para la extracción de las aguas del suelo se han utilizado muestreadores tipo *MacroRhizon (Rhizon Soil Moisture Sampling)* (EIJKELKAMP, 2003) que se pueden visualizar en las Figuras 2.52 y 2.53. Estos dispositivos son recomendados para trabajos de campo relacionados con el comportamiento de elementos químicos en la solución del suelo, así como la determinación del movimiento de metales y del contenido de otros iones inorgánicos. Además, resulta idóneo por la posibilidad de uso en suelos someros pedregosos, lo que supone

una gran ventaja en el tipo de suelos de estudio y ha contribuido a la selección de este tipo de equipamiento.

b) Descripción, estructura y especificaciones técnicas

Como se observa en el esquema que figura a continuación (Figura 2.54) los dispositivos utilizados tienen una estructura bastante sencilla que facilita su manejo e instalación. Cada uno de consta de tres piezas principales: conector-tope, tubo protector, cable interno y tubo poroso, todas las piezas ancladas y protegidas por materiales resistentes.

Figura 2.52. Detalle de uno de los *MacroRhizon* instalados.

Figura 2.53. Modelos *MacroRhizon* con y sin caja protectora.

Figura 2.54. Esquema simplificado de la estructura tipo de un *Rhizon SMS* (Fuente: Eijkelkamp, 2003).

Como consta en la descripción técnica (EIJELKAMP, 2003) tienen una longitud de 9 cm y 4,5 mm diámetro. Los materiales de fabricación dependiendo de los componentes son fibra de vidrio en la varilla, acero inoxidable en el cable interno, PVC (policloruro de vinilo) en el tubo y ABS (*Acrilonitrilo Butadieno Estireno*) en la cubierta protectora.

Estructura estándar del <i>Rhizon SMS</i>	Especificaciones técnicas
<ul style="list-style-type: none"> - Tubo de polímero poroso conectado al tubo de PVC - Conector y tope-cierre (L-L) - Tubo protector de PVC + conector - Extensión PVC/PE (1-0.5 m) - Caja protectora - Jeringuilla (10 mL) 	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Bubble point</i>: > 2 bar (0.2 MPa) - Tamaño de poro: 0.1 μm - Rendimiento en agua: 10mL/min - Rendimiento en suelo húmedo: 7mL/0.1-2h - Volumen del lumen: 0.2 mL - Volumen despreciable: < 0.5 mL - Vida útil esperada: > 6 meses - Rango aceptable de pH: 3-12 - Profundidad: > 10 m

Tabla 2.6. Resumen de componentes estructurales y de especificaciones técnicas (Fuente: Eijkelkamp, 2003).

Además se dispone de una serie de elementos externos que se acoplan directamente a los dispositivos a la hora de realizar la extracción. Son el cabezal de cierre del dispositivo, el cable extensible que conecta con la jeringuilla (cámara de vacío) y el extensor de madera para sujeción de la jeringuilla que se visualizan en el siguiente esquema (Figura 2.55).

Figura 2.55. Esquema de los componentes del SMS del tipo MacroRhizon (Fuente: Eijkelkamp, 2003).

c) Proceso de instalación

Antes del proceso de instalación los dispositivos se acondicionaron y testaron en laboratorio con soluciones acuosas acidificadas con ácido nítrico de baja concentración (5% v/v) y se lavaron sucesivamente con agua desmineralizada para evitar posibles deterioros en el funcionamiento como recomienda el manual de operaciones técnicas de uso (EIJELKAMP, 2003). Antes de la recogida de muestras tras el proceso de instalación (Figura 2.57) se ha dejado un período de acondicionamiento y equilibrado de los suelos de alrededor de un mes.

Todos los dispositivos *MacroRhizon* se han instalado siguiendo el mismo procedimiento y bajo unas condiciones muy similares en lo que respecta a humedad antecedente del suelo, profundidad y grado de inclinación. Se ha optado por instalarlos entre 10-15 cm de profundidad con una inclinación casi vertical entre 60-90° respecto a la superficie del suelo (Figura 2.56). La secuencia de instalación seguida se adapta a la propuesta por EIJKELKAMP (2003) previo condicionamiento para mejorar el contacto y evitar en la medida de lo posible la degradación y conseguir el restablecimiento del suelo original.

Figura 2.56. Esquema de instalación y componentes del dispositivo SMS (Fuente: Eijkelkamp, 2003).

Se instalaron tres dispositivos en cada uno de los suelos a muestrear para obtener un volumen de muestra agua suficiente y mejorar la representatividad del muestreo. Durante un período alrededor de 12 h se obtiene un volumen máximo de 7 mL en cada cámara de muestreo o jeringuilla (EIJKELKAMP, 2003).

Figura 2.57. Secuencia de instalación de los dispositivos *MacroRhizon* para extracción del agua en uno de los suelos.

d) Aplicaciones, ventajas y limitaciones

A continuación se resumen las principales aplicaciones, ventajas respecto a lisímetros de porcelana, beneficios de su uso y algunas de las limitaciones de los *MacroRhizon SMS*.

Ventajas	Principales aplicaciones
<ul style="list-style-type: none"> - Menor diámetro - Menor volumen inutilizado: <0.5 mL - No existen procesos de adsorción e intercambio iónico - Disponible como una única pieza - Precio 	<ul style="list-style-type: none"> - Experimentos de laboratorio y de campo - Compuestos inorgánicos con poca interacción (nitratos cloruros, sulfatos, sodio) - Compuestos inorgánicos con alta reactividad (elementos traza metálicos) - Determinación de fosfatos - Medida de pH/CE/Eh
Beneficios	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> - Construcción con materiales inertes - Posibilidad de análisis multielemental y medida simultánea de parámetros - Robustez y alta resistencia a heladas 	<ul style="list-style-type: none"> - Sólo funcionan en suelos con cierta humedad - El material poroso puede interferir con ciertos compuestos - No es apto para compuestos orgánicos - Posibilidad de agrietamiento o fisuración en suelos muy rocosos

Tabla 2.7. Aplicaciones, ventajas y limitaciones de los *SMS* (Fuente: Eijkelkamp, 2003).

2.2.1.4. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Todas las muestras en medio acuoso son recogidas y almacenadas en tubos de polietileno de 100 mL de capacidad hasta su análisis. Las muestras dedicadas a cationes metálicos se filtran con dispositivo de succión provisto de una membrana de tamaño de malla 0,45 μm , se acidulan con ácido nítrico ultrapuro (1:1) y se refrigeran en cámara frigorífica a 4°C hasta su análisis en el laboratorio (USGS, 2006). A continuación se detallan las imágenes de la toma de muestras de aguas del suelo con visualización de las tres réplicas en cada punto de muestreo y del proceso de extracción de las mismas (Figura 2.58.a y 2.58.b).

Figura 2.58.a. Vistas de algunos de los puntos de muestreo de las aguas de los suelos durante las fases de extracción de la solución con los muestreadores *Macrorhizon SMS*.

Figura 2.58.b. Vistas de algunos de los puntos de muestreo de las aguas de los suelos durante las fases de extracción de la solución con los muestreadores *Macrorhizon SMS*.

Las muestras dedicadas a la determinación de los aniones también se filtran con $0,45\ \mu\text{m}$ y se conservan a temperatura ambiente hasta ser analizadas en laboratorio (WILDE, 2005; USGS, 2005). En cada campaña estacional de muestreo se recogen 56 muestras distribuidas entre los tres sistemas (S, F y W) y las dos réplicas dedicadas al análisis de cationes y aniones. Se dispone en conjunto de un número total de muestras líquidas de 216 como se especifica a continuación S: 56 ($4 \times 2 \times 7$); F: 56 ($4 \times 2 \times 7$) y W: 104 ($4 \times 2 \times 13$).

2.2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Las determinaciones realizadas *in situ* (Figuras 2.59 y 2.60) mediante el equipo portátil con sonda multiparamétrica modelo 1828 de Eijkelkamp Agrisearch Equipment fueron los parámetros físicoquímicos de temperatura: $T^{\circ}\text{C}$; pH (RITZ & COLLINS, 2008); conductividad eléctrica: CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) (RADTKE ET AL., 2005); potencial de oxidoreducción: Eh (mV) (NORDSTROM & WILDE, 2005); oxígeno disuelto: OD (mg L^{-1} y %) (ROUNDS ET AL., 2013). Se siguieron las especificaciones generales del USGS para las determinaciones de campo (WILDE, 2006, 2008).

Figura 2.59. Equipos portátiles para medición *in-situ*.

Figura 2.60. Detalle de la sonda multiparamétrica.

En el laboratorio se determinó la alcalinidad (ROUNDS, 2006) como alcalinidad total carbonatada (*Total Alkalinity Carbonate: TAC*) en mg/L de CaCO_3 mediante valoración convencional con HCl ($0,05\ \text{M}$) por volumetría de retroceso en bureta de las muestras de aguas de fuentes y superficiales. También se determinó en las muestras de aguas superficiales el residuo seco total o sólidos totales (*Total Solids: TS*) en mg/L a 110°C por el método gravimétrico después de evaporación y desecación de la muestra (RHOADES, 1996; ANDERSON, 2005). Las muestras para ambos análisis fueron recogidas en botellas de polietileno de volumen $250\ \text{ml}$.

Las determinaciones de los siete elementos aniónicos Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , F^- , Br^- se realizaron en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de León. El protocolo analítico consistió en la determinación del contenido mediante Electroforesis Capilar (EC) siguiendo las especificaciones del protocolo interno del laboratorio y métodos estandarizados. Se utilizó un equipo de Agilent modelo G1600A con detector de alta sensibilidad UV/VIS (Figura 2.61) con *diode array* de longitud de onda 190 a $600\ \text{nm}$, mediante capilares con óptica en "Z" en una estación de trabajo termostatzada por aire forzado con *autosampler* refrigerado y voltaje $-30\ \text{KV}$ a $30\ \text{KV}$.

Todas las muestras se midieron con voltaje de 12 KV y se inyectaron por presión. Se empleó un tampón con 0,5 g por litro de CrO_3 y 0,5 mM de bromuro de tetradecil trimetil amonio. Se ajustó el pH a 9,2 y se midió la absorbancia de manera indirecta a 372 nm. Los límites de detección para la cuantificación para los aniones fueron: $\text{Cl}^- \geq 0,25 \text{ mg/L}$; $\text{SO}_4^{2-} \geq 1,0 \text{ mg/L}$; $\text{NO}_3^- \geq 1,0 \text{ mg/L}$; $\text{F}^- \geq 0,1 \text{ mg/L}$; $\text{Br}^- \geq 1,0 \text{ mg/L}$ y $\text{HCO}_3^- \geq 10 \text{ mg/L}$.

Figura 2.61. Equipo de Electroforesis Capilar con autosampler.

Figura 2.62. Equipo espectrofotómetro ICP-MS de alta resolución.

En los laboratorios de la Unidad de Espectrometría Plasma-Masas (UEPM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) se analizaron los cationes mayoritarios: Ca, Mg, Na, K, Si y el resto de elementos minoritarios y los metales pesados: Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Cr, Pb, As y Cd. El análisis de los contenidos de los dieciocho cationes se realizó en equipos espectrofotómetros de ICP-MS de sector magnético de doble enfoque *ELEMENT2* y *ELEMENT XR* de *Thermo Finnigan* (Figura 2.62 y 2.64). Se siguieron las recomendaciones y especificaciones para los métodos estandarizados generales (AENOR, 2005, 2007) para los elementos Cd, Pb, Cr, Cu, Ni y As y para el resto se siguió el procedimiento interno del laboratorio.

Figura 2.63. Condiciones de preparación de diluciones en campana.

Figura 2.64. Equipo espectrofotómetro ICP-MS bajo extractor.

Algunas muestras acuosas se midieron sin dilución y en otras se emplearon diluciones 1:10 y 1:100 según la concentración del elemento a analizar (Figura 2.63). Los patrones internos utilizados en las aguas fueron Indio (In) para: Cd, Ba, Sr, Pb y Escandio (Sc) para: Al, Co, Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Na, Mg, Si, Ca, K. Los límites de detección para la cuantificación para los siguientes elementos metálicos fueron: Ni $\geq 2,50 \text{ } \mu\text{g/L}$; Co $\geq 0,05 \text{ } \mu\text{g/L}$; Cu $\geq 0,50 \text{ } \mu\text{g/L}$; Cd $\geq 0,05 \text{ } \mu\text{g/L}$; Pb $\geq 0,50 \text{ } \mu\text{g/L}$; Cr $\geq 1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$; As $\geq 0,25 \text{ } \mu\text{g/L}$; Fe $\geq 3,0 \text{ } \mu\text{g/L}$; Zn $\geq 5,0 \text{ } \mu\text{g/L}$; Mn $\geq 1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Capítulo 2.3. RESULTADOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES DEL ESTUDIO DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS

2.3.1. DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS PERFILES

Se han seleccionado y estudiado siete perfiles de suelos tipo (Figura 2.65 y Figura 2.66) de los que seis de ellos han resultado muy similares en cuanto a la naturaleza de los factores y procesos formadores a los que están sometidos. Durante la fase de campo ya se identificaron estas semejanzas mediante la evaluación de sus propiedades en términos de morfología y posteriormente se constataron en los análisis de laboratorio de los parámetros estudiados.

El perfil P1 (Mioceno-Folgo) (Figura 2.65) pertenece al Grupo de los Cambisoles (FAO, 2006) al no cumplir el horizonte subsuperficial los criterios requeridos para diagnosticar un horizonte árgico (FAO, 2006) y sí los propuestos para el cámbico (FAO, 2006). Además, no reúne ninguna de las propiedades señaladas en las unidades de nivel 1, por lo que se clasifica en el segundo nivel como dístrico por su baja saturación en bases (menor al 50% en todo el espesor) y crómico por la predominancia del color rojizo (FAO, 2006). Según la sistemática americana está dentro del Orden Entisoles; Suborden Orthents; Grupo Xerorthent (*Typic Xerorthent*) (S.S.S., 2010). El epipedión del P1 no responde a las especificaciones del horizonte úmbrico y finalmente se ha diagnosticado como ócrico (S.S.S., 2010). El endopediión del mismo tampoco se ha podido diagnosticar como argílico (S.S.S., 2010), ya que, a pesar del incremento de arcilla presente no se han identificado evidencias claras de iluviación.

Figura 2.65. Perfil P1 (Mioceno-Folgo) *Cambisol dístrico crómico/Typic Xerorthent*.

El resto de los perfiles estudiados de P2 a P7 según la primera de las clasificaciones propuestas corresponden a Leptosoles úmbricos (FAO, 2006). El horizonte de diagnóstico superficial en todos los suelos es úmbrico. Sólo los perfiles P3 (Agüeira-Igüeña) y P6 (Carbonífero-Rodrigatos) cumplen los criterios especificados para la calificación de húmico, ya que el resto no alcanzan el espesor de 25 cm (FAO, 2006). Según la sistemática americana (S.S.S., 2010) se han clasificado dentro del Orden Entisoles; Suborden Orthents; Grupo Xerorthent (*Lithic Xerorthent*) presentando como característica diferenciadora de subgrupo un contacto lítico (S.S.S., 2010).

Figura 2.66. Vistas de los perfiles P2 a P7 clasificados como Leptosoles (P2: Carbonífero-Boeza; P3: Agüeira-Igüeña; P4: Luarca-Urdiales; P5: Cuarcitas-Campo; P6: Carbonífero-Rodrigatos; P7: Luarca-Tremor).

Se debe señalar que la limitación de datos climáticos de las estaciones existentes en la zona hace que el régimen de humedad se haya determinado como xérico (*Ver Capítulo 1.2. de los Factores de influencia roca-suelo-agua. Características edafoclimáticas*). No obstante, un régimen de tipo údico puede considerarse más representativo de la unidad a la que pertenece el perfil P5 (Cuarцитas-Colinas), por las características topográficas y del relieve evaluadas, y por tanto clasificarse en este caso como *Lithic Udorthent* (S.S.S., 2010).

WRB (FAO, 2006)				STS (S.S.S., 2010)		
Grupos de suelos	Unidades nivel 1	Unidades nivel 2	Perfiles	Subgrupo	Gran Grupo	Orden
Cambisol	dístrico	crómico	P1	Typic Xerorthent	Xerorthent	Entisol
Leptosol	úmbrico	húmico	P3,P6	Lithic Xerorthent		
		dístrico	P2,P4,P5,P7			

Tabla 2.8. Tipos de suelos correspondientes a los perfiles estudiados. Equivalencias entre las clasificaciones de la WRB: *World Reference Base* (FAO, 2006) y de la STS: *Soil Taxonomy* (S.S.S., 2010).

Se adjuntan al final de este capítulo las fichas descriptivas elaboradas a partir de los datos recopilados en la fase de campo (*Ver apartado 2.3.8. Anejos. Fichas descriptivas de perfiles*).

2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE PARÁMETROS EDÁFICOS

A continuación se recogen los resultados de las principales características edáficas derivadas de los análisis físicos y químicos relativos al estudio textural, de acidez y del complejo de cambio.

2.3.2.1. GRANULOMETRÍA Y CLASES TEXTURALES

Como se puede observar en los siguientes gráficos que muestran los resultados del análisis granulométrico (Figuras 2.67 y 2.68) los suelos estudiados muestran similares características texturales. En general, son suelos bastante pedregosos (*Ver apartado 2.3.8. Anejos. Fichas descriptivas de los perfiles*) y alguno de ellos ha resultado muy pedregoso, ya que, los elementos gruesos representan más de la mitad del porcentaje en peso (EG del perfil P5 alrededor del 75%). Los elementos gruesos son superiores al 40 % en la mayoría de los horizontes, exceptuando las muestras P1-8 y P1-9 del perfil P1 donde son inferiores al 30 %.

Figura 2.67. Porcentajes texturales de las fracciones arcilla, limo y arena totales.

Los horizontes de los perfiles analizados han resultado en su mayoría de texturas medias, de francas a franco arenosas (Figura 2.69), a excepción del perfil P1 que presenta una clase textural más fina en el horizonte C de tipo arcillo arenosa. También la muestra P4-4 (horiz. A) del perfil P4 está en el límite entre las clases texturales franco arenosa y areno francosa (Figura 2.69) por dominar la fracción arena frente al resto con 75% de arena total.

Figura 2.68. Composición detallada de las fracciones de arena total.

A su vez en los perfiles P4 y P7 existe un evidente dominio de las fracciones de arena muy gruesa y gruesa que suman más del 30% en ambos casos (Figura 2.68). Por el contrario, en el perfil P5 (muestra P5-11) las fracciones de arena muy fina y fina representan alrededor del 31% (Figura 2.68).

Figura 2.69. Clases texturales de los siete perfiles según la clasificación USDA.

2.3.2.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

En cuanto a las propiedades químicas existen grandes similitudes en los suelos analizados. En cuanto a la acidez todos son suelos con una reacción fuertemente ácida con valores de $\text{pH}_{\text{KCl}} < 4,50$ (Figura 2.70). El perfil P7 tiene un $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ algo superior a 5,0 estando el $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ del perfil P5 por debajo de 4,0 unidades llegando a considerarse hiperácido o ultraácido. Son suelos no salinos con conductividades relativamente bajas que en general no superan los $50,0 \mu\text{mhos cm}^{-1}$.

Figura 2.70. Valores de pH del extracto del suelo en H₂O y en KCl.

Estos suelos presentan altos contenidos de materia orgánica (Figura 2.71), a excepción del perfil P1 donde los valores son menores al 2 %, en el resto oscila entre 5-10 %, siendo superiores en los perfiles P2 (15,26%) y P3 (15,65%). El contenido de nitrógeno total de todos los suelos es bastante limitado (Figura 2.71). En las muestras del perfil P1 donde no supera el 0,15%. De esta forma, las relaciones carbono/nitrógeno (C/N) obtenidas están alrededor de 10 y resultan algo inferiores en las muestras del perfil P1.

Figura 2.71. Materia orgánica (%), Carbono total (C) y Nitrógeno total (N).

Los parámetros químicos derivados del análisis del complejo de cambio y el extracto de saturación de estos suelos se muestran más diferenciadores entre los distintos suelos como se observa en los resultados de los siguientes gráficos (Figuras 2.72 y 2.73).

En concreto, se observan valores muy similares de Mg_c y Ca_c en todas las muestras (Figura 2.72). Una característica relevante es que, en la mayoría de los suelos, el Mg intercambiable es más elevado. En el perfil P3 la muestra P3-2 presenta el mayor contenido con $1,30 \text{ cmolc kg}^{-1}$ mientras que en el resto de muestras está entre $0,3-0,8 \text{ cmolc kg}^{-1}$. El contenido de K_c intercambiable también puede considerarse alto y, al igual que ocurre con el Mg_c , es superior en la muestra P3-2 del perfil P3 con $0,97 \text{ cmolc kg}^{-1}$. El contenido de Na_c intercambiable es inapreciable respecto al resto de bases del complejo de cambio (Figura 2.72).

Figura 2.72. Bases del complejo de cambio (Ca_c , Mg_c , Na_c y K_c) de los perfiles de suelos.

Teniendo en cuenta la acidez de estos suelos es evidente que tienen gran potencial para intercambiar Al_c (Figura 2.73) y, a su vez, la Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva (CICE) es elevada. El perfil P7 muestra P7-7 presenta la mayor limitación de contenido de Al_c intercambiable ($0,43 \text{ cmolc kg}^{-1}$), por el contrario en las muestras P2-1, P3-3 y P5-11 de los perfiles P2, P3 y P5 el Al_c está alrededor de $4,0 \text{ cmolc kg}^{-1}$.

Figura 2.73. Aluminio (Al_c) y bases del complejo de cambio (Ca_c , Mg_c y K_c).

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de estos suelos es bastante reducida con valores inferiores a $20,0 \text{ cmolc kg}^{-1}$ en todas las muestras (Figura 2.74) y en las correspondientes a los horizontes del perfil P1 se reconocen valores muy inferiores, por debajo de $5,5 \text{ cmolc kg}^{-1}$.

Figura 2.74. Capacidad de intercambio catiónico y capacidad de intercambio catiónico efectiva.

En concordancia con los parámetros anteriores se obtienen valores bajos para el Porcentaje de Saturación de Bases (PSB), por debajo del 25 % en todas las muestras (Figura 2.75), al contrario que ocurre al evaluar el porcentaje de saturación de aluminio (VAI) que como se representa en la Figura 2.75 es superior al 50% a excepción de la muestra P7-7 del P7 y la muestra P3-2 del P3.

Figura 2.75. Porcentaje de saturación de bases y porcentaje de saturación de aluminio.

Los resultados de los análisis de los perfiles de suelos se pueden consultar al final del presente capítulo. Estos se recopilan desde la Tabla 2.13 hasta la tabla 2.85 (*Ver apartado 2.3.8. Anejos del Capítulo 2.3. Resultados analíticos y experimentales del estudio de las rocas y los suelos*).

2.3.3. PROPIEDADES Y PROCESOS EDÁFICOS

Los resultados del análisis de componentes principales de los principales parámetros y variables edáficas explica alrededor del 72% de la varianza total de los datos (Tabla 2.9) haciendo uso de sólo dos componentes en la extracción (Figura 2.76). Se pone de manifiesto que el comportamiento de los suelos en conjunto responde a dos componentes muy claras. En primer lugar, una primera componente relacionada con la *actividad del complejo adsorbente* de los suelos, asociada mayoritariamente a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en combinación con la materia orgánica (MO), ambas opuestas a la CIC asociada a la arcilla. En segundo lugar, se identifica como la segunda componente la *acidez de los suelos*, concretamente la acidez de cambio asociada a las variables del pH (pH_{H_2O} y pH_{KCl}) en contraposición del VAI.

Figura 2.76. Gráfico del Análisis de Componentes Principales (ACP) de los principales parámetros edáficos.

Componente	Autovalores iniciales		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	5,753	44,251	44,251
2	3,660	28,151	72,402

Tabla 2.9. Varianza total explicada. Método de extracción: Análisis de Componentes Principales (2 factores extraídos). Variables analizadas: pH_{H_2O} , pH_{KCl} , CE ($\mu\text{mhos/cm}$), % Materia orgánica, % Nitrógeno total, Relación C/N, CIC (cmol/kg suelo), Al_c (Aluminio cambio), PSB (%), V_{Al} (%) y % Arcilla total.

Se observa como la mayor contribución a la generación del complejo de cambio es la materia orgánica, mientras que la contribución de la fracción de arcilla es mínima que se encuentra saturando en el extremo opuesto (Figura 2.76). En general, la actividad del complejo de cambio está ligada a la fracción orgánica siendo mínimo el aporte de la fracción inorgánica arcillosa. Además, este aspecto está en consonancia con la interpretación del análisis de

correlaciones bivariadas, que también pone de manifiesto la fuerte dependencia entre CIC y MO y la escasa correlación con la arcilla total (Tabla 2.10).

La acidez de cambio, como segunda componente, está más asociada a la arcilla total que a la materia orgánica. También se evidencia este aspecto gracias a la relación entre la CIC ligada a la fracción arcilla y la acidez del aluminio que saturan la región positiva de la componente. Según el eje de variación factorial de esta segunda componente se separan aquellos suelos con pH bajos y altos contenidos de Alc y por tanto alto VAI de los suelos con pH más altos y elevado PSB.

Además, en la Tabla 2.10 se pueden visualizar correlaciones elevadas entre la CIC y el N total y, a su vez, con la relación C/N siendo indicativo de la importante contribución de la fracción orgánica. También es característica relevante la relación entre la MO con la CE que revela la presencia de fracciones lábiles y fácilmente solubles. El V_{Al} con correlaciones significativas con el contenido de aluminio de cambio y con la CICE también las presenta con la MO. Esto parece apuntar hacia un aporte del aluminio procedente, tanto del ligado por quelación a la materia orgánica, como el liberado por los minerales arcillosos. El PSB puede relacionarse con altas correlaciones con la arcilla total, responsable del aporte de las bases de cambio, mientras que las correlaciones son inferiores cuando se tiene en cuenta la materia orgánica.

	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE	Materia orgánica	Nitrógeno total	Relación C/N	Arcilla total	Al _c	CIC	CICE	PSB	VAI
pH _{H2O}	1	,911(**)	-,420	-,035	,107	-,154	-,147	-,546	,037	-,356	,199	-,670(*)
pH _{KCl}		1	-,456	-,132	,024	-,191	-,368	-,635(*)	-,079	-,547	,052	-,600
CE			1	,705(*)	,781(**)	,370	-,050	,158	,722(*)	,519	-,298	-,195
Materia orgánica				1	,879(**)	,836(**)	-,220	,299	,956(**)	,646(*)	-,561	-,268
Nitrógeno total					1	,523	-,321	-,005	,866(**)	,423	-,455	-,514
Relación C/N						1	-,272	,501	,747(**)	,603(*)	-,698(*)	,069
Arcilla total							1	,458	-,056	,456	,516	,272
Al _c								1	,323	,832(**)	-,373	,715(*)
CIC									1	,721(*)	-,466	-,316
CICE										1	-,260	,285
PSB											1	-,195
VAI												1

Tabla 2.10. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables pH H₂O, pH KCl, CE ($\mu\text{mhos/cm}$), % Materia orgánica, % Nitrógeno total, Relación C/N, % Arcilla total; Al_c Aluminio de cambio (cmol+/kg suelo), CIC (cmol+/kg suelo), PSB (%) y VAI (%) del total de muestras de los perfiles de suelos. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

2.3.4. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS

La composición de los elementos mayoritarios analizados expresados en óxidos puede visualizarse en la Figura 2.77. Los resultados que se han obtenido el análisis químico total oscilan entre 93-97% de contenidos totales mostrando buenas recuperaciones para estos elementos. El contenido en sílice está alrededor del 60% en R1, R2, R3, R4 y R5 de las litologías correspondientes a Luarca (Lua), Agüeira (Agu) y Carbonífero (Carb), mientras que en R6 referente a la litología de cuarcitas (Cua), representa cerca del 97% de la composición. Las pérdidas totales por combustión (H_2O^+) *Loss on ignition (LOI)* están entre 4-7 % y en R6 sólo representan el 1% de la composición total.

Figura 2.77. Composiciones porcentuales de óxidos de elementos mayoritarios de las muestras de rocas R1 a R6 (R1: Carbonífero-Boeza (Carb); R2: Agüeira-Igüeña (Agu); R3: Luarca-Urdiales (Lua); R4: Carbonífero-Rodríguez (Carb); R5: Luarca-Tremor (Lua) y R6: Cuarcitas-Campo (Cua)).

En todas las muestras se repite un patrón en la composición porcentual de los óxidos mayoritarios, ya que, después de la sílice SiO_2 son los óxidos de Al y Fe respectivamente los más abundantes (Figura 2.77). Se han obtenido contenidos de Al_2O_3 entre el 16-23 %, a excepción de R6 que sólo representa alrededor del 1 %, con los mayores contenidos en R1 y R5. Respecto al contenido de Fe_2O_3 está alrededor del 4-5 % en R1, R2 y R4 y es algo superior entre el 7-8 % en R3 y R5 (Lua). Los óxidos de las bases alcalinas y los álkalis son en general bajos en todas las muestras (Figura 2.77), pero no ocurre lo mismo con los resultados obtenidos para el K_2O que representan alrededor del 3-4 % del total menos en R6 que es muy inferior. El contenido del resto de elementos mayoritarios (MnO , TiO_2 , P_2O_5 , BaO , ZnO y SrO) se ha agrupado bajo la denominación otros debido a la baja concentración individual en % (Figura 2.77). En la muestra R6 a excepción de la sílice el resto de elementos mayoritarios presentan concentraciones muy bajas (CaO , K_2O , Al_2O_3 y Fe_2O_3) o casi inapreciables (resto de mayoritarios), por lo que se excluye de los comentarios al estar fuera del rango comparativo.

Según se observa en los gráficos siguientes (Figura 2.78), la concentración de K_2O es superior a la de Ca, Mg y Na en todas las muestras (alrededor de 20-30 mg/g), siendo más evidente en la muestra R1 donde es de 40,6 mg/g. También es destacable el mayor contenido de Mg que de Ca, aunque ambos se mantienen en rangos bajos en todas y muy bajos en R1. El contenido de Na es menor al resto en R1 y un poco superior en R2 y R3. Los contenidos de Al y Fe (Figura 2.78) no muestran grandes diferencias de R1 a R5. En todos los casos el Al es muy superior al Fe y llega a ser tres veces superior en las muestras R1 y R4. El contenido en Fe es un poco superior en R3 y R5 (Lua) alrededor de 50 mg/g en ambas y más bajo en R4 (Carb) con 27,0 mg/g. El contenido de Mn es muy pequeño con valores por debajo de 0,6 mg/g en todas las muestras.

En cuanto a los resultados de los elementos minoritarios de las rocas Mn, Ti, P y Zn (Figura 2.79) sólo destacar su escasa representatividad en la litología de cuarcitas (R6) y diferencias mínimas en el resto. El P y el Ba oscilan en rangos de concentración similares, por debajo de otros elementos como el Ti que está alrededor de 6-7 mg/g en las muestras de R1 a R5. Por su parte el Ba es un poco más abundante en R1 y R4 (Carb). Los elementos Zn y Sr son similares en todas las muestras no superando valores en torno a 0,1 mg/g, sólo el Sr es un poco mayor que el Zn en R3 y R5 (Lua) (Figura 2.79).

Los metaloides y metales pesados presentan poca uniformidad entre litologías semejantes y aunque los contenidos son mínimos en comparación con los componentes mayoritarios (Figura 2.80). Se puede apreciar que el Cr está en un rango de concentración superior al resto, con valores similares a los obtenidos para otros elementos como Zn y Sr, siendo sólo un poco inferior en la muestra R2 (Agu) como se observa en los gráficos adjuntos de la Figura 2.80. El Ni es más elevado en R1 y algo menor al resto en R3, mientras que el Cu es mayor en R1 y R4 con similar concentración en el resto de muestras (R2, R3 y R5) alrededor de 15,0 $\mu\text{g/g}$. El Co se encuentra en concentraciones relativamente bajas en todas siendo algo mayor en R5 (Lua). Las concentraciones de Pb y de As son más altas en R3 (Lua) que en el resto. Respecto a los resultados del Cd están por debajo del límite de detección de la técnica (<0,5 ppm) por lo que no se incluyen en las representaciones de resultados de los gráficos adjuntos.

a) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe y Al) de las rocas

Figura 2.78. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al) expresadas en g kg⁻¹(ppm) de las muestras de rocas R1 a R6 (R1: Carbonífero-Boeza (Carb); R2: Agüeira-Igüeña (Agu); R3: Luarca-Urdiales (Lua); R4: Carbonífero-Rodríguez (Carb); R5: Luarca-Tremor (Lua) y R6: Cuarcitas-Campo (Cua)).

b) Elementos minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr) de las rocas

Figura 2.79. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios y algunos de los minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn, Sr) expresadas en g kg^{-1} (ppmil) de las muestras de rocas R1 a R6 (R1: Carbonífero-Boeza (Carb); R2: Agüeira-Igüeña (Agu); R3: Luarca-Urdiales (Lua); R4: Carbonífero-Rodríguez (Carb); R5: Luarca-Tremor (Lua) y R6: Cuarcitas-Campo (Cua)).

c) Otros minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As) de las rocas

Figura 2.80. Concentraciones medias del análisis químico total del resto de los elementos minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) expresadas en mg kg^{-1} (ppm) de las muestras de rocas R1 a R6 (R1: Carbonífero-Boeza (Carb); R2: Agüeira-Igüeña (Agu); R3: Luarca-Urdiales (Lua); R4: Carbonífero-Rodrigatos (Carb); R5: Luarca-Tremor (Lua) y R6: Cuarcitas-Campo (Cua).

2.3.5. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SUELOS

El contenido de los elementos mayoritarios analizados en las muestras de suelos expresados en óxidos puede visualizarse en las Figura 2.81 y 2.82. Los resultados de la composición obtenidos en el análisis químico están alrededor del 99% como sumatorio total, atribuyendo el 1% restante a los minoritarios y otros elementos no determinados. Al igual que ocurre en las muestras de rocas, la sílice SiO_2 presenta en todos los suelos contenidos superiores al 60% (60-70%). Es algo superior en el caso de la muestra P6-6 del P6 (Carb) con 83% del total, de las muestras P1-8, P1-9 y P1-10 del P1 (Mio), alrededor del 90% (Figura 2.81), y de la muestra P5-11 del P5 (Cua) donde representa el 95% de su composición (Figura 2.82).

Figura 2.81. Composiciones porcentuales de óxidos de elementos metálicos mayoritarios de las muestras de los perfiles de suelos P1 a P3 (P1: Mioceno-Folgoso (Mio); P2: Carbonífero-Boeza (Carb) y P3: Agüeira-Igüeira (Agu)).

El contenido de Al_2O_3 que representa entre 10-20% de la composición es superior al de Fe_2O_3 que está alrededor del 6-9% siendo un poco inferiores en la muestra P6-6 del P6 (Figura 2.82). No ocurre lo mismo en las muestras P1-8, P1-9 y P1-10 del P1 y en la muestra P5-11 del P5 donde ambos elementos representan concentraciones menores. El K_2O (2-3%) y MgO (1-2%) se visualizan en los gráficos con contenidos bajos pero superiores a los de CaO y Na_2O (Figuras 2.81 y 2.82). El resto de elementos mayoritarios (MnO , TiO_2 , P_2O_5 , BaO , ZnO y SrO) se han agrupado bajo la denominación otros debido a la baja concentración que representan en %.

Figura 2.82. Composiciones porcentuales de óxidos de elementos metálicos mayoritarios de las muestras de los perfiles de suelos P4 a P7 (P4: Luarca-Urdiales (Lua); P5: Cuarcitas-Campo (Cua); P6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb) y P7: Luarca-Tremor (Lua).

Al igual que se especifica para las rocas, en el caso de los resultados de los elementos mayoritarios de los suelos la concentración de K es superior a la de Ca, Mg y Na (Figuras 2.83 y 2.84), de forma clara en la muestra P2-1 del P2 (Carb). Se obtienen mayores contenidos de Mg que de Ca siendo una característica que se repite tanto en los suelos como en las rocas, a excepción de las muestras del P5 (Cua) y del P1 (Mio) donde es un poco inferior. El Na está en concentraciones bastante reducidas, un poco superiores en lo que respecta a las muestras del suelo P2 (Agu) y de los suelos P3 y P7 (Lua).

Los contenidos de Al y Fe son acordes con los obtenidos en las muestras de rocas R1 a R6. La concentración de Al es superior a la de Fe en todas las muestras (Figuras 2.83 y 2.84). Ambos son algo mayores al resto en los suelos P3 y P7 (Lua) seguidos de P2, P3 y P6 en orden descendente. Son menores en el suelo P1 (Mio) y el P5 (Cua).

En cuanto a los resultados de los elementos minoritarios Mn, Ti, P y Zn sólo destacar su escasa representatividad en la litología de cuarcitas y diferencias mínimas en el resto (Figuras 2.85 y 2.86). Si es evidente mayores proporciones de estos elementos en los suelos que en rocas procedentes de minerales más rápidamente alterables y con mayor movilidad.

Los contenidos edáficos de Mn al igual de Zn son muy superiores a los observados en las rocas y concretamente el Mn en el perfil de suelo P7 de Luarca-Tremor (Lua). La concentración de Mn está por debajo de 0,4 mg/g y es un poco más alto en P7 (1,29 mg/g). Los contenidos de Ti presentan más variabilidad que en las rocas. El Ti oscila entre 3-12 mg/g y el contenido más alto en el P3 (Agu) y el P7 (Lua).

El contenido de P y Ba es también bajo no alcanza valores superiores a 1,5 mg/g en el caso del P ni mayores a 0,7 mg/g en el del Ba. El Zn se comporta de igual modo alrededor de 4-4,5 mg/g e inapreciable en las muestras P1-9, P1-10 y P5-11. En general, se han obtenido concentraciones en rangos mayores para Zn respecto a los resultados asociados a las rocas. El contenido de Sr es un poco más elevado en P4 y P7 (Lua) que en el resto, a su vez P1, P5 y P6 presentan concentraciones inferiores a 0,05 mg/g. Ambos Ba y Sr son semejantes entre los distintos suelos estando menos representados en el Mioceno y Cuarcitas.

En cuanto al resto de los elementos minoritarios y metales pesados Ni, Co, Cu, Cr, Pb y As en el suelo P7 (Lua) se encuentran concentraciones más elevadas (Figura 2.86). En el resto de suelos los contenidos son bastante reducidos pero el Cr es más abundante (Figuras 2.85 y 2.86). El suelo P2 (Carb) también presenta concentraciones relativamente elevadas de Cr y As (Figura 2.85). Al contrario que el suelo P5 (Cua) en el que las concentraciones de los elementos minoritarios son muy bajas (<7 ppm).

Según lo expuesto en el párrafo anterior, de forma general se puede considerar que entre todos los elementos metálicos analizados el Cr está presente en mayor proporción que el resto (40-120 ppm) en la mayor parte de los suelos. En cambio el Ni muestra concentraciones por debajo de 40 ppm al igual que el Pb, el Co inferiores a 20 ppm y el Cu inferiores a 60 ppm. En cuanto al As no supera valores medios de 40 ppm en ninguno de los casos (Figuras 2.85 y 2.86).

a) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe y Al) de los suelos

Figura 2.83. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al) expresadas en g kg^{-1} (ppmil) de las muestras de los perfiles de suelos P1 a P3 (P1: Mioceno-Folgozo (Mio); P2: Carbonífero-Boeza (Carb) y P3: Agüeira-Igüña (Agu)).

a) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe y Al) de los suelos

Figura 2.84. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al) expresadas en g kg^{-1} (ppmil) de las muestras de los perfiles de suelos P4 a P7 (P4: Luarca-Urdiales (Lua); P5: Cuarcitas-Campo (Cua); P6: Carbonífero-Rodríguez (Carb) y P7: Luarca-Tremor (Lua)).

b) Elementos minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr) de los suelos

Figura 2.85. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios y de algunos minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn, Sr) expresadas en g kg⁻¹(ppmil) de las muestras de los perfiles de suelos P1 a P4 (P1: Mioceno-Folgozo (Mio); P2: Carbonífero-Boeza (Carb); P3: Agüeira-Igüeira (Agu) y P4: Luarca-Urdiales (Lua).

b) Elementos minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr) de los suelos

Figura 2.86. Concentraciones medias del análisis químico total de los elementos mayoritarios y de algunos minoritarios (Mn, Ti, P, Ba, Zn, Sr) expresadas en g kg^{-1} (ppmil) de las muestras de los perfiles de suelos P5 a P7 (P5: Cuarcitas-Campo (Cua); P6: Carbonífero-Rodríguez (Carb) y P7: Luarca-Tremor (Lua)).

c) Otros minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As) de los suelos

Figura 2.87. Concentraciones medias del análisis químico total del resto de los elementos minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) expresadas en mg kg^{-1} (ppm) de las muestras de los perfiles de suelos P1 a P4 (P1: Mioceno-Folgozo (Mio); P2: Carbonífero-Boeza (Carb); P3: Agüeira-Igüena (Agu) y P4: Luarca-Urdiales (Lua).

c) Otros minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As) de los suelos

Figura 2.88. Concentraciones medias del análisis químico total del resto de los elementos minoritarios y metales pesados (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) expresadas en mg kg⁻¹ (ppm) de las muestras de los perfiles de suelos P5 a P7 (P5: Cuarcitas-Campo (Cua); P6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb) y P7: Luarca-Tremor (Lua)).

2.3.6. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS ROCAS

En el análisis de DRX de las muestras en polvo de las diferentes litologías estudiadas, tanto a temperatura ambiente como bajo los tratamientos térmicos complementarios de 300°C y 550°C, se pone en evidencia la existencia de los minerales principales de cuarzo (3,34 Å); plagioclasas (3,19 Å); feldespatos potásicos (3,22-3,24 Å) y, como especies mineralógicas mayoritarias de arcillas, mica dioctaédrica (10 Å); caolinita (7 Å y 4,7 Å) y clorita férrica (4,7Å).

Los diagramas de DRX de los tratamientos térmicos compuestos para las muestras de rocas de las seis litologías se recogen al final del capítulo (*Ver apartado 2.3.8. Anejos de los Resultados del análisis mineralógico de las rocas en la Figura 2.90 hasta la Figura 2.95*). Se resume en la Tabla 2.11 la composición mineralógica semicuantitativa que refleja la abundancia en proporciones relativas de los minerales identificados en las seis muestras de rocas analizadas.

Tabla 2.11. Estimaciones semicuantitativas de abundancias relativas de las principales especies minerales identificadas por DRX de las muestras de rocas R1: Carb (Carbonífero-Boeza); R2: Agu (Agüeira-Igüeña); R3: Luarca-Urdiales; R4: Carb (Carbonífero-Rodrigatos); R5: Lua (Luarca-Tremor) y R6: Cua (Cuarcitas-Campo).

Muestra	Litología	Q	K	M	Cl	V	I	F	Plg	Ht
R1	Carb	3,0	0,3	0,8	-	-	-	-	0,3	-
R2	Agu	3,0	1,0	0,8	0,4	-	-	-	1,0	-
R3	Lua	3,0	1,0	0,8	0,5	-	-	-	0,3	-
R4	Carb	3,0	0,4	0,4	-	-	-	-	0,6	-
R5	Lua	3,0	1,0	1,0	0,5	-	-	-	0,3	-
R6	Cua	3,0	-	tr	-	-	-	tr	-	-

Q-cuarzo; K-caolinita; M-mica dioctaédrica; Cl-clorita trioctaédrica; V-vermiculita dioctaédrica; I-illita; F-feldespatos potásicos; Plg- plagioclasas; Ht-hematites (0- no presente tr-trazas 3-máximo).

Figura 2.89. Análisis mineralógico semicuantitativo de abundancias relativas obtenido tomando como referencia las reflexiones máximas del cuarzo. Q-cuarzo; K-caolinita; M-mica dioctaédrica; Cl-clorita trioctaédrica; Plg-plagioclasas; Ht-hematites en las muestras de polvo de roca de R1 a R6.

La determinación de cuarzo evidencia como es la única especie que se ha podido identificar en la muestra de roca de cuarcitas. Aunque son bastante similares las muestras del Carbonífero presentan una abundancia relativa algo superior al resto. La presencia o ausencia de clorita trioctaédrica es la que marca la gran diferencia mineralógica entre las litologías de R1 a R5. Las muestras correspondientes a las pizarras del Carbonífero (R1 y R4) se diferencian, fundamentalmente de las de Luarca (R3 y R5) y Agüeira (R2), por la existencia de cloritas trioctaédricas esencialmente férricas en estas últimas (Figura 2.89). Estas diferencias compondrán básicamente dos cortejos de especies mineralógicas que se detallan también en el siguiente apartado referente a la mineralogía de los suelos.

Además la variación en el contenido de las otras especies minerales arcillosas como la caolinita y la mica dioctaédrica revelan diferencias, con un mayor contenido de mica en ambas litologías del Carbonífero, mientras que las muestras de las litologías de Luarca y Agüeira presentan algo más de caolinita (Figura 2.89). Las plagioclasas son más representativas de las muestras de Agüeira (R2) y de uno de los representantes del Carbonífero (R4) (Figura 2.89).

En la muestra R1 (Carb) es el cuarzo la especie más abundante. Se identifica también mica dioctaédrica (moscovita) como la segunda en abundancia seguida de caolinita y plagioclasas. Por lo que respecta a la muestra R2 (Agu) presenta una composición similar a las muestras R3 y R5 (Lua). Existe una clara dominancia del cuarzo frente a otras especies como caolinita y plagioclasas que son las segundas en abundancia. Se identifican también mica-illita y clorita férrica. En cuanto a la muestra R3 (Lua) el cuarzo es la especie más abundante, acompañada de caolinita, mica-illita, clorita férrica y plagioclasas en orden descendente (Figura 2.89).

En la muestra R4 (Carb) además de cuarzo, se encuentran plagioclasas como la segunda especie más abundante seguidas de caolinita y mica-illita. Al igual que en R1 (Carb) tampoco se han identificado cloritas (Figura 2.89). La muestra R5 (Lua) se identifica principalmente cuarzo acompañada de caolinita, mica-illita, clorita férrica y plagioclasas en orden de abundancia descendente (Figura 2.89). Se observa que en la muestra R6 (Cua), es el cuarzo la única especie mineral identificable de manera apreciable al igual que muestran los resultados del análisis químico. Se pueden identificar trazas de feldespatos potásicos y algo de mica (moscovita).

En ninguna de las muestras de roca se ha identificado con claridad la presencia de minerales de Fe como hematites (Ht) ni de otras especies accesorias. Dichas especies quedan excluidas de la representación gráfica (Figura 2.89). Tampoco se detectan feldespatos potásicos en las muestras de polvo de roca, a excepción de trazas que aparecen en la litología cuarcitas.

2.3.7. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS SUELOS

Los diagramas de DRX compuestos de las muestras de agregados orientados de arcilla muestran más ruido de fondo y reflexiones menos claras características de materiales con menor organización estructural. Se presentan al final del capítulo los diagramas de DRX suavizados compuestos para Tª ambiente y los tratamientos térmicos a 300°C y a 550°C (Ver apartado 2.3.8. Anejos de los Resultados del análisis mineralógico de los suelos en la Figura

2.96 hasta la Figura 2.106). Los resultados de la estimación cualitativa se resumen en la tabla de presencia/ausencia para cada una de las muestras de los suelos (Tabla 2.12).

Tabla 2.12. Identificación cualitativa de las principales especies minerales de la fracción de arcilla mediante la técnica de agregados orientados por DRX de las muestras de los perfiles de suelos P1: Mio (Mioceno-Folgozo); P2: Carb (Carbonífero-Boeza); P3: Agu (Agüeira-Igüeña); P4: Lua (Luarca-Urdiales); P5: Cua (Cuarcitas-Campo); P6: Carb (Carbonífero-Rodrigatos) y P7: Lua (Luarca-Tremor).

Perfil	Horiz	Muestra	Litología	Q	K	M-I	Cl	F	Plg	HIV	HIS	M/V	Cl/Sm	Ht
P1	Ap	P1-8	Mio	V	V	V	-	-	V	V	-	V	-	-
	AC	P1-9		V	V	V	-	-	V	-	-	-	-	-
	C	P1-10		V	-	V	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	Ah	P2-1	Carb	V	V	V	-	-	V	V	V	V	-	tr
P3	Ah1	P3-2	Agu	V	V	V	V	-	V	-	V	-	V	tr
	Ah2	P3-3		V	V	V	V	-	V	-	V	-	V	tr
P4	Ah	P4-4	Lua	V	V	V	V	-	V	-	V	-	V	-
	A/R	P4-5		V	V	V	V	-	V	-	V	-	V	tr
P5	Ah	P5-11	Cua	V	V	V	-	V	tr	-	-	-	-	tr
P6	Ah	P6-6	Carb	V	V	V	V	-	V	V	V	V	-	-
P7	Ah	P7-7	Lua	V	V	V	V	-	V	-	V	-	V	-

Q-cuarzo; K-caolinita; M-I mica-illita; Cl-clorita trioctaédrica; F-feldespatos potásicos; Plg- plagioclasas; V-vermiculita dioctaédrica; Sm-esmectita; HIV-hydroxy interlayered vermiculite; HIS-hydroxy interlayered smectite; interestratificados de vermiculita; M/V; interestratificados de esmectita; Cl/Sm y Ht-hematites. (V: presente; -: no presente; tr: trazas).

En la interpretación global de estos resultados mineralógicos parece identificarse dos patrones o secuencias de alteración diferentes, según esté o no presente la clorita trioctaédrica férrica en el material parental como se indicó en el apartado anterior. Además, constituye un tercer patrón mineralógico casi independiente del resto, el asociado a las muestras P5-11 (Cuarcitas) y P1-10 (Mioceno), que responde a una composición mineralógica común. En el caso de la muestra P1-10 del horizonte C del Mioceno no está casi relacionada con la composición mineral identificada en las muestras de los horizontes superiores.

Un primer patrón comportamental, en el que se agrupan las muestras del perfil del suelo P4 (P4-4 y P4-5) junto con la muestra P7-7 del otro perfil de Luarca, que se corresponde con la presencia de clorita férrica. Esta parece pasar por un estado intermedio de alteración, previo al de interestratificado del tipo Cl/V, para finalmente transformarse en uno del tipo Cl/Sm, como lo denotan las altas reflexiones que aparecen a 17-18 Å. La otra opción que exhiben estos interestratificados de Cl/V es su transformación final a vermiculita, aunque esta no se ha identificado. Por otra parte, en las muestras P4-4 y P4-5 del perfil P4 (Luarca), el abundante material amorfo se transforma con los tratamientos térmicos a hematites identificado como trazas.

El segundo patrón es el que exhiben en su conjunto el resto de las muestras de los suelos analizados. Los suelos de los perfiles P2 y P6 del Carbonífero presentan diferentes comportamientos y la sucesión del cortejo mineralógico de especies se refleja con mayor claridad. En general, y a diferencia del caso anterior, se identifica un protagonismo de la alteración de la mica dioctaédrica del tipo mica-illita. Esta pasa por un estadio transitorio previo al de interestratificado del tipo M/V (espaciados de 14 Å; 11,5 Å y 10,6 Å), para

finalmente identificarse con uno de tipo M/Sm (espaciados de 17 Å; 8,8 Å y 5,8 Å) que desaparecen bajo el tratamiento de 300 °C. A diferencia del patrón anteriormente descrito, se observa una intensa exaltación del espaciado de 10 Å bajo los tratamientos de 300°C y 550°C. De igual modo, la ausencia de clorita férrica se revela por la inexistencia de hematites de transformación con los tratamientos de altas temperaturas.

En resumen, se identifican cuatro posibles agrupaciones de los suelos según el patrón mineralógico de alteración más representativo y la abundancia relativa del mineral dominante en la composición (Grupo 1 a Grupo 4). En el Grupo 3 se han incluido dos subgrupos atendiendo a la unidad litológica como se describe a continuación.

Grupo 1. Mineralogía de las cloritas

Este grupo hace referencia al dominio mineralógico de las cloritas y se han agrupado P4-4 y P4-5 de Luarda (Lua). Además de cuarzo, caolinita, mica-illita, clorita férrica y plagioclasas es reseñable la existencia de interestratificados de clorita-esmectita (Cl/Sm). También hay algo de amorfos de Fe y trazas de hematites.

Grupo 2. Mineralogía intermedia de micas-cloritas

Con un patrón mineralógico intermedio están P7-7 (Lua), P3-2 y P3-3 (Agu), de Luarda y Agüeria, respectivamente. En general, en este existe una mayor evolución de las micas que de las cloritas. Como en el grupo anterior se identifica un patrón mineralógico de cuarzo acompañado por mica-illita, caolinita y plagioclasas. Además de clorita férrica se identifican interestratificados de clorita-esmectita (Cl/Sm) (P3-3 y P7-7). En las muestras P3-2 y P3-3 (Agu) se han podido identificar trazas de hematites y amorfos de Fe.

Grupo 3. Mineralogía de las micas

Asociado inequívocamente al dominio de la mineralogía de las micas; por un lado se agrupan en el subgrupo del Carbonífero las muestras P2-1 (Carb) y P6-6 (Carb) y, por otro, en el subgrupo del Mioceno las muestras P1-8 y P1-9 (Mio).

Subgrupo 3.1. del Carbonífero

En ambos representantes, P2-1 y P6-6 (Carb), domina el cuarzo acompañado por mica-illita y, al igual que en las muestras anteriores, son muy evidentes los interestratificados de mica-vermiculita (M/V). Además, se identifica presencia de otras especies como caolinita y plagioclasas. En la muestra P2-1 también hay trazas de minerales de Fe.

Subgrupo 3.2. del Mioceno

En P1-8 y P1-9 del Mioceno es evidente la presencia de cuarzo acompañado por mica-illita e interestratificados mica-vermiculita (M/V). No hay evidencias de clorita férrica en ninguna de ellas.

Grupo 4. Mineralogía del cuarzo

Se aprecian bastantes similitudes mineralógicas entre P1-10 (Mio) y P5-11 (Cua). Se identifica mayoritariamente cuarzo acompañado de algo de caolinita, mica-illita y feldespatos potásicos. No se han identificado ni clorita ni vermiculita en ninguna de ellas. En la muestra P5-11 también aparecen algunas especies amorfas de Fe.

2.3.8. ANEJOS

2.3.8.1. FICHAS DESCRIPTIVAS DE LOS PERFILES DE SUELOS

PERFIL 1 (P1). MIOCENO-FOLGOSO.

Cambisol dístrico crómico
Typic Xerorthent

PERFIL 1 (P1). MIOCENO-FOLGOSO.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	12-11-09
Localidad	La Ribera de Folgoso
Término Municipal	Folgoso de la Ribera
Hoja M.T.N.50/25	159 (Bembibre)/159-II (Torre del Bierzo)
Coordenadas U.T.M.	29TQH19452253 (X:719.440,3 Y:4.722.561,3)
Altitud	786 m
Pendiente	10%: inclinado (Clase 3)
Forma del terreno	Ondulado
Topografía terreno	Ligeramente cóncava
Microrelieve	Media ladera
Exposición	Oeste (W)
Drenaje	Bien drenado (Clase 4)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Húmedo (capacidad de campo)
Roca madre	Sedimentos del Mioceno indiferenciado
Piedras en superficie	Sin piedras o muy pocas (Clase 0)
Afloramientos	Sin afloramientos (Clase 0)
rocosos	
Evidencia de erosión	Laminar
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Antigua tierra de labor. Desbroces y talas.
Uso de la tierra	Campos de cultivo abandonados y pastos.
Vegetación natural	<i>Cytisus scoparius</i> , <i>Genista lusitanica</i> , <i>Erica cinerea</i> , <i>Daphne pnidium</i> , <i>Halymium alissoides subsp. viscosum</i>
Unidad fisiográfica	Piornal de <i>Cytisus scoparius</i>

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ap	0-30	Amarillo rojizo 7,5YR 6/6(s) a pardo fuerte 7,5YR 4/6(h). Franco arenoso. Estructura granular, fina y moderada. Blando. Muy friable. Capacidad de campo. Algunas piedras pequeñas y medianas de arenisca y cuarcita y abundantes gravas de cuarzo. No se observan moteado, concreciones y costras ni compacidad. Algunos poros finos y medianos. Raíces muy abundantes finas y muy finas y algunas medianas. Algunos huecos. Límite gradual y plano.
AC	30-80	Amarillo rojizo 7,5YR 6/6(s) a pardo fuerte 7,5YR 4/6(h). Franco. Estructura en bloques subangulares, fina y moderada. Ligeramente duro. Friable. Capacidad de campo. Pocas piedras medianas, algunas pequeñas de arenisca y cuarcita y abundantes gravas de cuarzo. No se observan moteado, concreciones y costras ni compacidad. Pocos poros finos y algunos medianos. Algunas raíces finas y pocas medianas. Pequeños huecos. Límite neto y plano.
C	+80	Rojo amarillento 5YR 5/8(s) a rojo amarillento 5YR 4/6(h). Arcillo arenoso. Estructura masiva. Duro. Firme. Capacidad de campo. Abundantes gravas gruesas y medianas redondeadas y subangulares. Algunos cantos cuarcíticos arenizados angulares y subangulares. Manchas de color rojizo, ocre-amarillo y decoloraciones. No se observan concreciones y costras. No existe compacidad.

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P1

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ap	0-30	28,70	13,55	21,93	12,80	34,73
AC	30-80	25,25	18,03	24,53	14,90	39,43
C	+80	48,80	36,83	11,35	5,38	16,73

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ap	13,71	14,01	10,00	9,60	4,41	51,73	fr.
AC	10,33	10,70	7,88	7,86	5,77	42,55	fr.
C	5,33	11,46	13,13	11,71	4,82	46,45	a.A.

Tabla 2.13. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. **Fracción limo:** F: fino; G: grueso. **Fracción arena:** ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. **Clase textural:** a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A = franco arenosa; fr.li = franco limosa; li= limosa.

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P1

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ap	0-30	3,87	3,08	57,30	1,70
AC	30-80	4,19	3,19	54,20	0,69
C	+80	4,66	3,09	38,70	0,37

Tabla 2.14. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ap	0,98	0,13	7,57	-	-
AC	0,40	0,09	4,42	-	-
C	0,22	0,08	2,71	-	-

Tabla 2.15. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ap	0,21	0,28	0,04	0,18	1,40
AC	0,19	0,28	0,04	0,12	1,19
C	0,48	0,72	0,02	0,15	2,83

Tabla 2.16. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	PSB (%)	CICE ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	V _{Al} (%)
Ap	3,96	17,93	2,11	66,36
AC	3,64	17,31	1,82	65,44
C	5,48	25,00	4,20	67,39

Tabla 2.17. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P1

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ap	0,19	0,14	0,14	1,21	86,99	4,27	5,25
AC	0,18	0,13	0,11	0,72	90,63	3,51	3,65
C	0,20	0,18	0,10	0,91	88,86	4,15	5,78

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ap	0,03	0,61	0,04	0,02	0,00	0,00
AC	0,04	0,60	0,03	0,02	0,00	0,00
C	0,01	0,67	0,03	0,03	0,01	0,00

Tabla 2.18. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ap	1,38	0,87	1,01	10,08	405,93	29,89	27,81	0,23	3,68	0,34	0,22
AC	1,28	0,79	0,81	6,01	422,92	24,57	19,31	0,34	3,62	0,32	0,17
C	1,45	1,08	0,72	7,52	414,70	29,01	30,59	0,10	4,05	0,28	0,24

Tabla 2.19. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g^{-1}

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ap	4,64	0,04	19,16	8,02	13,63	22,31	43,76	14,30	0,00
AC	0,04	0,03	10,43	7,26	9,04	21,16	28,13	11,43	0,00
C	0,07	0,04	11,62	4,64	13,23	20,88	28,78	15,98	0,00

Tabla 2.20. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g^{-1} y el resto en $\mu\text{g g}^{-1}$

PERFIL 2 (P2). CARBONÍFERO-BOEZA.

**Leptosol úmbrico dístrico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 2 (P2). CARBONÍFERO-BOEZA.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	30-09-09
Localidad	Boeza
Término Municipal	Igüeña
Coordenadas U.T.M.	29TQH2123023 (X:721.188,6 Y:4.730.234,5)
Hoja M.T.N.	127 (Toreno) 127-IV (Igüeña)
Altitud	918 m
Pendiente	30 %: escarpado (Clase 5)
Forma del terreno	Colinado
Topografía del terreno	Convexa
Microrelieve	Ladera superior
Exposición	Sur (S)
Drenaje	Moderadamente bien drenado (Clase 3)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Pizarras del Carbonífero
Piedras en superficie	Sin piedras o muy pocas (Clase 0)
Afloramientos rocosos	Sin afloramientos (Clase 0)
Evidencia de erosión	Laminar
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Quemas y talas
Uso de la tierra	Antiguas tierras de labor
Vegetación natural	<i>Cytisus sp.</i> , <i>Erica sp.</i> , <i>Pterospartum tridentatum subsp. lasianthum</i> , <i>Hallymium alyssoides</i> , <i>Quercus pyrenaica</i>
Unidad fisiográfica	Brezal-carqueixal
Vegetación potencial	Robledal del <i>Genisto falcatae-Quercetum pyrenaicae</i>

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah	0-18	Pardo oscuro 7,5YR 4/2(s) a pardo oscuro 7,5YR 3/2(h). Franco arcillo arenoso. Estructura granular, fina y moderada. Ligeramente duro. Friable. Seco. Abundante gravilla y gravas medias y algunas piedras de pizarra. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Muy abundantes poros muy finos y finos. Abundantes poros medianos. Abundantes raíces muy finas y finas. Algunas raíces gruesas y pocas muy gruesas. Algunos huecos pequeños. Muchos agregados oscuros con alternancia de carbón. Límite neto y plano.
R	18-35	Capas de carbón del Carbonífero Estefaniense B-C
R	+35	Pizarras del Carbonífero Estefaniense B-C (R1)

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P2

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ah	0-18	48,45	19,35	17,35	12,27	29,62

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah	7,94	14,93	10,98	12,40	4,77	51,03	fr.

Tabla 2.21. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A = franco arenosa; fr.li = franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P2

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah	0-18	4,31	3,04	71,80	15,26

Tabla 2.22. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah	8,85	0,39	22,69	-	-

Tabla 2.23. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah	0,56	0,79	0,04	0,37	3,72

Tabla 2.24. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah	18,44	9,54	5,48	67,90

Tabla 2.25. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P2

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah	0,41	0,63	0,48	3,85	67,01	7,31	17,58

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah	0,02	0,79	0,16	0,08	0,01	0,01

Tabla 2.26. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah	2,95	3,82	3,55	31,96	312,73	51,16	93,08	0,14	4,76	1,49	0,69

Tabla 2.27. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah	4,26	0,08	33,92	13,91	58,79	28,24	115,52	41,50	0,00

Tabla 2.28. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R1 DEL PERFIL P2**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R1	0,41	0,63	0,48	3,85	67,01	7,31	17,58

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R1	0,02	0,79	0,16	0,08	0,01	0,01	6,74

Tabla 2.29. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en % (H₂O+: pérdida total por calcinación en %).

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R1	1,87	4,41	3,73	40,59	264,48	40,48	123,76	0,16	6,01	0,58	0,95

Tabla 2.30. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R1	0,10	0,11	47,12	6,76	40,62	25,82	131,33	8,20	0,00

Tabla 2.31. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

PERFIL 3 (P3). AGÜEIRA- IGÜEÑA.

**Leptosol úmbrico húmico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 3 (P3). AGÜEIRA- IGÜEÑA.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	30-09-09
Localidad	Igüeña
Término Municipal	Igüeña
Hoja M.T.N.50/25	127 (Toreno)/127-IV (Igüeña)
Coordenadas U.T.M.	29TQH22253538 (X:722.255,7 Y:4.735.448,2)
Altitud	953 m
Pendiente	35 %: escarpado (Clase 5)
Forma del terreno	Montañoso
Topografía del terreno	Convexa
Microrelieve	Ladera
Exposición	Noreste (NE)
Drenaje	Muy bien drenado (Clase 5)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Pizarras y limolitas de la Fm. Agüeira.
Piedras en superficie	Moderadamente pedregoso (Clase 1)
Afloramientos rocosos	Rocoso (Clase 2)
Evidencia de erosión	Laminar
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Talas y desbroces
Uso de la tierra	Forestal bosque joven
Vegetación natural	<i>Erica australis</i> subsp. <i>aragonensis</i> , <i>Genista florida</i> , <i>Corylus avellana</i> , <i>Quercus pyrenaica</i>
Unidad fisiográfica	Robledal de <i>Quercus pyrenaica</i>

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah1	0-8	Pardo-grisáceo muy oscuro 10YR 3/2(s) a pardo muy oscuro 10YR 2/2(h). Franco limoso. Estructura migajosa, fina y débil. Algo pulverulenta. Blando. Muy friable. Seco. Abundantes gravas finas y medias y algunas gruesas y algunas piedras pequeñas. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes muy finos, finos y medianos. Algunos poros gruesos. Raíces muy abundantes muy finas, finas y mediana. Muchas gruesas y alguna muy gruesa. Abundantes restos vegetales y hojarasca. Algunos huecos pequeños. Límite neto y plano.
Ah2	8-25	Pardo 10YR 4/3(s) a pardo-grisáceo muy oscuro 10YR 3/2(h). Franco. Estructura granular, muy fina y débil. Suelto. Seco. Abundantes gravas finas y medias y algunas gruesas y algunas piedras medianas. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes muy finos, finos y medianos. Raíces muy abundantes muy finas, finas y mediana. Muchas gruesas y alguna muy gruesa. Algunos huecos pequeños. Límite neto e irregular.
R	+25	Pizarras y limolitas de la Formación Agüeira (R2)

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P3

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ah1	0-8	60,44	18,52	32,90	21,31	54,21
Ah2	8-25	61,92	18,20	27,13	14,28	41,41

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah1	6,12	5,07	4,42	6,64	5,02	27,27	fr.li.
Ah2	7,24	7,90	6,89	10,98	7,38	40,39	fr.

Tabla 2.32. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A = franco arenosa; fr.li = franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P3

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah1	0-8	4,41	3,06	133,50	15,65
Ah2	8-25	4,23	3,21	64,30	9,33

Tabla 2.33. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah1	9,08	0,77	11,79	19,63	-
Ah2	5,41	0,40	13,53	-	-

Tabla 2.34. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah1	1,29	1,30	0,04	0,97	1,59
Ah2	0,31	0,40	0,01	0,37	4,24

Tabla 2.35. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah1	21,51	16,73	5,19	30,61
Ah2	14,18	7,68	5,33	79,55

Tabla 2.36. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P3

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah1	0,47	1,35	0,84	2,58	73,23	5,75	13,38
Ah2	0,42	1,64	0,88	2,98	68,46	6,40	15,30

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah1	0,04	1,62	0,08	0,07	0,01	0,01
Ah2	0,04	2,09	0,08	0,07	0,01	0,01

Tabla 2.37. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah1	3,35	8,17	6,25	21,38	341,75	40,23	70,82	0,32	9,74	0,75	0,62
Ah2	3,00	9,90	6,49	24,77	319,48	44,78	80,99	0,32	12,53	0,75	0,67

Tabla 2.38. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah1	4,23	0,06	40,67	13,88	30,64	28,03	87,94	16,54	0,00
Ah2	4,18	0,06	39,54	13,75	35,85	32,49	94,57	16,52	0,00

Tabla 2.39. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R2 DEL PERFIL P3**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R2	0,42	1,93	2,17	2,45	66,99	5,42	15,69

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R2	0,05	0,99	0,02	0,06	0,01	0,01	4,36

Tabla 2.40. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %. H₂O+: pérdida total por calcinación en %.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R2	3,01	11,61	16,07	20,32	312,63	37,94	83,07	0,38	5,95	0,21	0,57

Tabla 2.41. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R2	0,09	0,10	25,83	8,33	14,27	29,74	65,27	4,76	0,00

Tabla 2.42. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

PERFIL 4 (P4). LUARCA-URDIALES.

**Leptosol úmbrico dístrico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 4 (P4). LUARCA-URDIALES.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	30-09-09
Localidad	Los Montes de la Ermita
Término Municipal	Igüeña
Hoja M.T.N.50/25	127 (Toreno)/127-II (Colinas del Campo)
Coordenadas U.T.M.	29TQH20123722 (X:720.118,1 Y:4.737.203,2)
Altitud	1008 m
Pendiente	40 %: escarpado (Clase 5)
Forma del terreno	Montañoso
Topografía terreno	Cóncava
Microrelieve	Media ladera
Exposición	Oeste (W)
Drenaje	Moderadamente bien drenado (Clase 3)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Pizarras de la Fm. Luarca
Piedras en superficie	Excesivamente pedregoso (Clase 4)
Afloramientos	Extremadamente rocoso (Clase 4)
rocosos	
Evidencia de erosión	Laminar
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Quemas y talas
Uso de la tierra	Pastoreo extensivo y tierras de labor en laderas
Vegetación natural	<i>Erica australis subsp. aragonensis</i> , <i>Genista hystrix</i> , <i>Genista florida</i> , <i>Pterospartum tridentatum subsp. lasianthum</i>
Unidad fisiográfica	Brezal-piornal

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah	0-12	Gris muy oscuro 10YR 3/1(s) a negro 10YR 2/1(h). Franco arenoso. Estructura granular, muy fina y moderada. Suelto. Seco. Abundantes gravas finas y medias y pocas piedras pequeñas de pizarra. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes muy finos y finos. Raíces muy abundantes finas, finas y medianas. Algunas raíces gruesas. Algunos huecos pequeños. Límite neto y plano.
A/R	12-20	Pardo amarillento 10YR 5/6(s) a pardo amarillento oscuro 10YR 3/4(h). Franco arenoso. Estructura granular, fina y moderada. Suelto. Seco. Abundantes gravas finas y medias y algunas gruesas. Algunas piedras medias y pequeñas. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes muy finos y finos. Raíces abundantes finas y medianas y algunas gruesas. Límite neto e irregular.
R	+20	Pizarras de la Formación Luarca (R3).

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P4

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ah	0-12	66,10	10,02	10,98	4,52	15,50
A/R	12-20	66,51	14,86	23,73	6,22	29,95

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah	3,62	10,99	13,10	23,54	23,22	74,47	fr.A.
A/R	3,83	9,16	10,00	18,29	13,91	55,20	fr.A.

Tabla 2.43. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A = franco arenosa; fr.li = franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P4

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah	0-12	4,29	3,02	67,20	8,72
A/R	12-20	4,82	3,74	64,30	4,75

Tabla 2.44. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah	5,06	0,45	11,23	-	-
A/R	2,76	0,33	8,35	-	-

Tabla 2.45. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah	0,30	0,45	0,05	0,14	1,89
A/R	0,36	0,45	0,00	0,17	1,52

Tabla 2.46. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah	8,44	11,14	2,83	66,77
A/R	9,73	10,08	2,50	60,77

Tabla 2.47. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P4

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah	0,35	1,35	0,80	2,97	63,84	7,91	19,85
A/R	0,34	1,53	0,70	2,15	65,22	7,50	19,82

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah	0,04	1,14	0,12	0,07	0,01	0,02
A/R	0,05	1,24	0,10	0,06	0,01	0,02

Tabla 2.48. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah	2,53	8,15	5,91	24,64	297,90	55,33	105,08	0,34	6,82	1,10	0,59
A/R	2,41	9,24	5,17	17,83	304,38	52,45	104,93	0,37	7,46	0,97	0,57

Tabla 2.49. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah	4,14	0,14	11,01	4,26	21,17	41,54	93,10	13,62	0,00
A/R	4,27	0,13	21,51	6,06	46,27	37,28	100,11	16,88	0,00

Tabla 2.50. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R3 DEL PERFIL P4**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R3	0,52	1,69	1,42	3,13	59,69	6,64	20,03

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R3	0,07	1,10	0,07	0,06	0,01	0,02	5,68

Tabla 2.51. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %. H₂O+: pérdida total por calcinación en %.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R3	3,69	10,21	10,56	25,99	278,53	46,41	106,03	0,52	6,60	0,67	0,57

Tabla 2.52. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R3	0,10	0,14	15,06	5,18	15,34	112,95	103,44	13,64	0,00

Tabla 2.53. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

PERFIL 5 (P5). CUARCITAS-COLINAS DEL CAMPO.

**Leptosol úmbrico dístrico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 5 (P5). CUARCITAS-COLINAS DEL CAMPO.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	27-07-09
Localidad	Colinas del Campo
Término Municipal	Igüeña
Hoja M.T.N.50/25	127 (Toreno)/127-II (Colinas del Campo)
Coordenadas U.T.M.	29TQH22234008 (X:725.378,6 Y:4.732.542,95)
Altitud	1130 m
Pendiente	30%: escarpado (Clase 5)
Forma del terreno	Montañoso
Topografía del terreno	Convexo
Microrelieve	Media ladera
Exposición	Oeste (W)
Drenaje	Bien drenado (Clase 4)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Cuarcitas de la Serie de los Cabos
Piedras en superficie	Moderadamente pedregoso (Clase 2)
Afloramientos rocosos	Moderadamente rocoso (Clase 2)
Evidencia de erosión	No se observa
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Talas y quemas.
Uso de la tierra	Pastos y antiguas tierras de labor
Vegetación natural	<i>Genista florida</i> , <i>Erica australis</i> subsp. <i>aragonensis</i> , <i>Vaccinium myrtillus</i> , <i>Pteridium aquilinum</i> .
Unidad fisiográfica	Piornal-brezal

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah	0-15	Pardo oscuro 7,5YR 4/2(s) a pardo muy oscuro 7,5YR 3/2(h). Franco. Estructura granular, muy fina y moderada. Blando. Muy friable. Seco. Abundantes gravas finas y medias y gravas gruesas. Abundantes piedras pequeñas y algunas medianas angulares y subangulares de cuarcita No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes medianos y finos. Abundantes gruesos. Raíces muy abundantes muy finas, finas y medias. Abundantes gruesas. Pequeños huecos de actividad biológica. Límite neto e irregular.
R	+15	Cuarcitas de la Serie de los Cabos (R6).

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P5

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total	
Ah	0-15	70,74	23,62	18,76	19,30	38,06	
Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah	20,70	10,12	2,48	3,10	1,92	38,32	fr.

Tabla 2.54. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A.= franco arenosa; fr.li.= franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P5

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah	0-15	3,76	2,76	105,4	8,43

Tabla 2.55. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah	4,89	0,39	12,54	10,53	-

Tabla 2.56. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah	0,30	0,45	0,02	0,37	3,81

Tabla 2.57. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah	12,35	9,23	4,95	76,97

Tabla 2.58. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P5

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah	0,19	0,06	0,05	0,55	95,03	0,59	1,63

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah	0,00	0,45	0,01	0,02	0,00	0,00

Tabla 2.59. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah	1,33	0,38	0,38	4,60	443,49	4,14	8,65	0,02	2,67	0,11	0,15

Tabla 2.60. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah	0,01	0,02	1,39	0,54	1,76	6,29	7,05	2,38	0,00

Tabla 2.61. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R6 DEL PERFIL P5**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R6	0,42	0,05	0,00	0,44	97,45	0,17	1,07

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R6	0,00	0,08	0,02	0,01	0,00	0,00	1,01

Tabla 2.62. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %. H₂O+: pérdida total por calcinación en %.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R6	3,03	0,28	0,00	3,66	454,75	1,21	5,67	0,02	0,50	0,19	0,11

Tabla 2.63. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R6	0,00	0,01	1,34	0,13	0,00	5,09	7,00	0,00	0,00

Tabla 2.64. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

PERFIL 6 (P6). CARBONÍFERO-RODRIGATOS.

**Leptosol úmbrico húmico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 6 (P6). CARBONÍFERO-RODRIGATOS.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	30-09-09
Localidad	Rodrigados de las Regueras
Término Municipal	Igüeña
Hoja M.T.N.50/25	127 (Toreno)/127-IV (Igüeña)
Coordenadas	29TQH25523221 (X:725.378,6 Y:4.732.542,95)
Altitud	1010 m
Pendiente	15 %: moderadamente escarpado (Clase 4)
Forma del terreno	Colinado
Topografía del terreno	Convexo
Microrelieve	Media ladera
Exposición	Sur (S)
Drenaje	Moderadamente bien drenado (Clase 3)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Pizarras del Carbonífero Estefaniense B-C
Piedras en superficie	Sin piedras o muy pocas. No pedregoso (Clase 0)
Afloramientos rocosos	Sin afloramientos (Clase 0)
Evidencia de erosión	Laminar
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	Antiguo campo de cultivo
Uso de la tierra	Tierras de labor abandonadas
Vegetación natural	<i>Cytisus scoparius</i> , <i>Halymium alyssoides</i> , <i>Quercus pyrenaica</i> , <i>Festuca sp.</i>
Unidad fisiográfica	Pastizal-Brezal

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah	0-25	Pardo 10YR 5/3(s) a pardo oscuro 10YR 3/3(h). Franco arenoso. Estructura granular, muy fina y moderada. Suelto. Seco. Abundantes gravas finas y medias y algunas gravas gruesas. Algunas piedras pequeñas y medianas. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros abundantes muy finos, finos y medianos. Raíces abundantes finas y medianas y alguna gruesa. Pocos huecos de actividad fauna. Límite neto e irregular.
R	+25	Pizarras del Carbonífero Estefaniense B-C (R4)

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P6

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ah	0-25	46,46	15,15	13,21	7,31	20,52

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah	9,30	22,80	17,81	11,22	3,20	64,33	fr.A.

Tabla 2.65. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A.= franco arenosa; fr.li.= franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P6

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah	0-25	4,75	3,28	43,10	4,62

Tabla 2.66. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah	2,68	0,24	11,16	-	-

Tabla 2.67. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah	0,55	0,55	0,01	0,36	2,05

Tabla 2.68. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah	8,81	16,69	3,52	58,27

Tabla 2.69. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P6

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah	0,23	0,49	0,34	1,73	82,11	3,04	9,92

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah	0,01	0,54	0,06	0,04	0,00	0,00

Tabla 2.70. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah	1,66	2,98	2,52	14,33	383,18	21,27	52,54	0,10	3,24	0,53	0,36

Tabla. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah	4,39	0,03	16,40	4,02	13,05	13,43	53,73	10,54	0,00

Tabla 2.71. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R4 DEL PERFIL P6**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R4	0,34	1,50	0,91	3,40	65,14	3,86	18,17

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R4	0,03	1,09	0,06	0,09	0,01	0,01	5,63

Tabla 2.72. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %. H₂O+: pérdida total por calcinación en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R4	2,46	9,03	6,75	28,21	304,01	26,98	96,19	0,22	6,52	0,56	0,80

Tabla 2.73. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R4	0,08	0,07	29,62	7,73	34,89	36,49	100,21	5,63	0,00

Tabla 2.74. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

PERFIL 7 (P7). LUARCA-TREMOR.

**Leptosol úmbrico dístrico
Lithic Xerorthent**

PERFIL 7 (P7). LUARCA-TREMOR.**A) DESCRIPCIÓN DEL PERFIL**

Fecha de recogida	30-09-09
Localidad	Tremor de Arriba
Término Municipal	Igüeña
Hoja M.T.N.50/25	127 (Toreno)/127-IV (Igüeña)
Coordenadas U.T.M.	29TQH29933635 (X:729.825,63 Y:4.736.191,3)
Altitud	1089 m
Pendiente	30 %: escarpado (Clase 5)
Forma del terreno	Montañoso
Topografía del terreno	Convexa
Microrelieve	Media ladera
Exposición	Suroeste (SW)
Drenaje	Moderadamente bien drenado (Clase 3)
Nivel freático	No se observa
Humedad	Seco
Roca madre	Pizarras negras de la Fm. Luarca
Piedras en superficie	Moderadamente pedregoso (Clase 1)
Afloramientos rocosos	Moderadamente rocoso (Clase 1)
Evidencia de erosión	No se observa
Presencia de sales o álcalis	Libre (Clase 0)
Influencia antrópica	No se observa
Uso de la tierra	Pastos y antiguas tierras de labor
Vegetación natural	<i>Cytisus scoparius</i> , <i>Erica australis</i> subsp. <i>aragonensis</i> , <i>Festuca</i> sp.
Unidad fisiográfica	Robledal-brezal con pastizal

B) DESCRIPCIÓN DE LOS HORIZONTES

Horizonte	Profundidad (cm)	Descripción
Ah	0-15	Pardo 10YR 4/3(s) a 10YR 3/2(h) pardo-grisáceo muy oscuro. Franco arenoso. Estructura granular, muy fina y moderada. Suelto. Seco. Abundante gravilla y algunas gravas medias y gruesas. Algunas piedras pequeñas y pocas medianas de pizarra. No se observan moteado, concreciones y costras. No existe compacidad. Poros muy abundantes finos y algunos medianos. Raíces muy abundantes muy finas y abundantes finas. Algunos huecos de actividad biológica. Límite neto e irregular.
R	+15	Pizarras negras de la Formación Luarca (R5)

C) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL PERFIL P7

Horizonte	Profundidad (cm)	E. Gruesos (%)	Arcilla <0,002 mm	Limo F (0,02-0,002)mm	Limo G (0,05-0,02)mm	Limo total
Ah	0-15	41,32	12,93	22,73	8,79	31,53

Horizonte	Ar MF (0,10-0,05)mm	Ar F (0,25-0,10)mm	Ar M (0,50-0,25)mm	Ar G (1,0-0,5)mm	Ar MG (2,0-1,0)mm	Arena total	Clase textural
Ah	5,75	10,62	9,37	14,71	15,09	55,54	fr.A.

Tabla 2.75. Datos analíticos obtenidos en el análisis textural de las fracciones de arcilla, limo y arena expresados en %. *Fracción limo: F: fino; G: grueso. Fracción arena: ArMG: arena muy gruesa; ArG: arena gruesa; ArM: arena media; ArF: arena fina; ArMF: arena muy fina. Clase textural: a.= arcillosa; a.A.= arcillo arenosa; a.li.= arcillo limosa; A.= arenosa; A.fr.= arenosa franca; fr.= franca; fr.a.= franco arcillosa; fr.a.A.= franco arcillo arenosa; fr.a.li.= franco arcillo limosa; fr.A = franco arenosa; fr.li = franco limosa; li= limosa.*

D) ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PERFIL P7

Horizonte	profundidad (cm)	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CE (μmho cm ⁻¹)	MO (%)
Ah	0-15	5,42	4,05	54,40	8,17

Tabla 2.76. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica).

Horizonte	C (%)	N (%)	C/N	P (mg kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
Ah	4,74	0,48	9,88	6,30	-

Tabla 2.77. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (C: carbono total; N: nitrógeno total; C/N: relación carbono/nitrógeno; P: fósforo Olsen; CaCO₃: carbonatos).

Horizonte	Ca _c (cmol _c kg ⁻¹)	Mg _c (cmol _c kg ⁻¹)	Na _c (cmol _c kg ⁻¹)	K _c (cmol _c kg ⁻¹)	Al _c (cmol _c kg ⁻¹)
Ah	0,70	0,79	0,03	0,15	0,43

Tabla 2.78. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (Bases de cambio: Ca_c: calcio; Mg_c: magnesio; Na_c: sodio y K_c: potasio de cambio y Al_c: aluminio de cambio).

Horizonte	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	PSB (%)	CICE (cmol _c kg ⁻¹)	V _{Al} (%)
Ah	12,02	13,90	2,10	20,56

Tabla 2.79. Datos analíticos obtenidos en el análisis químico (CIC: capacidad de intercambio catiónico; PSB: porcentaje de saturación de bases; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva y V_{Al}: porcentaje de saturación de aluminio).

E) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LA FRACCIÓN ARENA DEL PERFIL P7

Horizonte	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ah	0,32	1,06	0,86	1,94	60,80	9,30	22,11

Horizonte	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO
Ah	0,17	1,61	0,15	0,07	0,02	0,02

Tabla 2.80. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %.

Horizonte	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
Ah	2,31	6,42	6,38	16,08	283,71	65,04	117,06	1,29	9,63	1,37	0,62

Tabla 2.81. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Horizonte	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
Ah	4,34	0,15	157,08	139,83	137,68	77,60	119,00	39,36	0,00

Tabla 2.82. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹**F) ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCA FRESCA R5 DEL PERFIL P7**

Muestra	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
R5	0,46	1,77	0,93	2,95	56,80	7,63	22,72

Muestra	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O+
R5	0,07	1,13	0,08	0,08	0,01	0,02	5,84

Tabla 2.83. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en %. H₂O+: pérdida total por calcinación en %.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R5	3,29	10,67	6,94	24,45	265,05	53,37	120,29	0,57	6,80	0,73	0,70

Tabla 2.84. Elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹

Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R5	0,10	0,18	39,18	19,24	16,50	23,66	111,73	3,42	0,00

Tabla 2.85. Elementos minoritarios Zn y Sr con concentraciones medias expresadas en mg g⁻¹ y el resto en µg g⁻¹

2.3.8. ANEJOS

2.3.8.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS

A) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCAS (ÓXIDOS DE LOS ELEMENTOS MAYORITARIOS)

Muestra	Litología	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	BaO	ZnO	SrO	H ₂ O ⁺
R1	Carb	56,67	23,38	5,79	4,89	0,73	0,26	0,50	1,00	0,06	0,02	0,11	0,01	0,01	6,74
<i>D.Típica</i>		2,94	1,36	0,44	0,14	0,05	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
R2	Agu	66,99	15,69	5,42	2,45	1,93	0,42	2,17	0,99	0,02	0,05	0,06	0,01	0,01	4,36
<i>D.Típica</i>		2,18	0,86	0,39	0,10	0,08	0,08	0,40	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
R3	Lua	59,69	20,03	6,64	3,13	1,69	0,52	1,42	1,10	0,07	0,07	0,06	0,01	0,02	5,68
<i>D.Típica</i>		4,80	1,42	0,57	0,13	0,10	0,04	0,34	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
R4	Carb	65,14	18,17	3,86	3,40	1,50	0,34	0,91	1,09	0,06	0,03	0,09	0,01	0,01	5,63
<i>D.Típica</i>		5,03	0,91	0,21	0,23	0,09	0,01	0,04	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04
R5	Lua	56,80	22,72	7,63	2,95	1,77	0,46	0,93	1,13	0,08	0,07	0,08	0,01	0,02	5,84
<i>D.Típica</i>		6,47	1,18	0,46	0,24	0,12	0,10	0,01	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
R6	Cua	97,45	1,07	0,17	0,44	0,05	0,42	0,00	0,08	0,02	0,00	0,01	-	0,00	1,01
<i>D.Típica</i>		7,29	0,06	0,00	0,03	0,00	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,01

Tabla 2.86. . Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en porcentaje en peso de las muestras de rocas de R1 a R6.

B) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCAS (ELEMENTOS MAYORITARIOS)

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
R1	Carb	1,87	4,41	3,73	40,59	264,48	40,48	123,76	0,16	6,01	0,58	0,95
<i>D.Típica</i>		0,05	0,32	0,20	1,13	13,71	3,05	7,21	0,01	0,11	0,02	0,02
R2	Agu	3,01	11,61	16,07	20,32	312,63	37,94	83,07	0,38	5,95	0,21	0,57
<i>D.Típica</i>		0,60	0,46	2,96	0,83	10,19	2,71	4,58	0,02	0,12	0,02	0,01
R3	Lua	3,69	10,21	10,56	25,99	278,53	46,41	106,03	0,52	6,60	0,67	0,57
<i>D.Típica</i>		0,27	0,59	2,53	1,05	22,41	4,02	7,53	0,03	0,22	0,02	0,02
R4	Carb	2,46	9,03	6,75	28,21	304,01	26,98	96,19	0,22	6,52	0,56	0,80
<i>D.Típica</i>		0,10	0,55	0,31	1,93	23,46	1,46	4,81	0,01	0,42	0,02	0,05
R5	Lua	3,29	10,67	6,94	24,45	265,05	53,37	120,29	0,57	6,80	0,73	0,70
<i>D.Típica</i>		0,69	0,74	0,09	1,96	30,20	3,21	6,24	0,03	0,46	0,00	0,05
R6	Cua	3,03	0,28	<0,80	3,66	454,75	1,21	5,67	0,02	0,50	0,19	0,11
<i>D.Típica</i>		0,61	0,01	-	0,27	34,01	0,01	0,33	0,00	0,08	0,01	0,00

Tabla 2.87. Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba) con concentraciones medias expresadas en g kg⁻¹ de las muestras R1 a R6.

C) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE ROCAS (ELEMENTOS MINORITARIOS Y METALES PESADOS)

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
R1	Carb	0,10	0,11	47,12	6,76	40,62	25,82	131,33	8,20	<0,50
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	6,70	0,99	6,30	3,99	21,36	1,15	-
R2	Agu	0,09	0,10	25,83	8,33	14,27	29,74	65,27	4,76	<0,50
<i>D.Típica</i>		0,00	0,01	0,61	0,34	0,05	0,05	0,78	0,13	-
R3	Lua	0,10	0,14	15,06	5,18	15,34	112,95	103,44	13,64	<0,50
<i>D.Típica</i>		0,00	0,01	1,18	0,12	0,05	1,92	2,06	0,29	-
R4	Carb	0,08	0,07	29,62	7,73	34,89	36,49	100,21	5,63	<0,50
<i>D.Típica</i>		0,00	0,01	1,29	0,51	2,17	2,44	3,41	0,12	-
R5	Lua	0,10	0,18	39,18	19,24	16,50	23,66	111,73	3,42	<0,50
<i>D.Típica</i>		0,00	0,02	0,91	0,68	0,61	0,17	4,31	0,26	-
R6	Cua	<0,002	0,01	1,34	0,13	<0,50	5,09	7,00	<1,00	<0,50
<i>D.Típica</i>		-	0,00	0,06	0,00	-	0,32	0,46	-	-

Tabla 2.88. Elementos minoritarios (Zn y Sr) con concentraciones medias expresadas en g kg⁻¹ y el resto (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en mg kg⁻¹ de las muestras R1 a R6.

D) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE SUELOS (ÓXIDOS DE LOS ELEMENTOS MAYORITARIOS)

Perfil	Horizonte	Litología	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	BaO	ZnO
P1	Ap	Mio	P1-8	86,99	5,25	4,27	1,21	0,14	0,19	0,14	0,61	0,04	0,03	0,02	0,58
			D.Típica	10,06	0,20	0,02	0,07	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,10
	AC		P1-9	90,63	3,65	3,51	0,72	0,13	0,18	0,11	0,60	0,03	0,04	0,02	0,01
			D.Típica	2,56	0,55	0,40	0,01	0,02	0,04	0,02	0,08	0,01	0,00	0,00	0,00
P2	C	Carb	P1-10	88,86	5,78	4,15	0,91	0,18	0,20	0,10	0,67	0,03	0,01	0,03	0,01
			D.Típica	0,96	0,30	0,75	0,01	0,06	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ah		P2-1	67,01	17,58	7,31	3,85	0,63	0,41	0,48	0,79	0,16	0,02	0,08	0,53
			D.Típica	2,36	0,43	0,40	0,35	0,06	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01
P3	Ah1	Agu	P3-2	73,23	13,38	5,75	2,58	1,35	0,47	0,84	1,62	0,08	0,04	0,07	0,53
			D.Típica	1,07	0,30	0,21	0,03	0,08	0,01	0,05	0,07	0,00	0,00	0,01	0,01
	Ah2		P3-3	68,46	15,30	6,40	2,98	1,64	0,42	0,88	2,09	0,08	0,04	0,07	0,52
			D.Típica	2,16	0,41	0,13	0,34	0,08	0,01	0,01	0,20	0,00	0,00	0,00	0,05
P4	Ah	Lua	P4-4	63,84	19,85	7,91	2,97	1,35	0,35	0,80	1,14	0,12	0,04	0,07	0,51
			D.Típica	1,29	0,58	0,12	0,08	0,04	0,03	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04
	A/R		P4-5	65,22	19,82	7,50	2,15	1,53	0,34	0,70	1,24	0,10	0,05	0,06	0,53
			D.Típica	1,26	0,69	0,11	0,05	0,06	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02
P5	Ah	Cua	P5-11	95,03	1,63	0,59	0,55	0,06	0,19	0,05	0,45	0,01	0,00	0,02	0,00
			D.Típica	8,38	0,19	0,06	0,03	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P6	Ah	Carb	P6-6	82,11	9,92	3,04	1,73	0,49	0,23	0,34	0,54	0,06	0,01	0,04	0,55
			D.Típica	7,26	0,38	0,01	0,04	0,05	0,01	0,05	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01
P7	Ah	Lua	P7-7	60,80	22,11	9,30	1,94	1,06	0,32	0,86	1,61	0,15	0,17	0,07	0,54
			D.Típica	6,18	0,93	0,29	0,09	0,09	0,05	0,07	0,08	0,01	0,01	0,00	0,01

Tabla 2.89. Óxidos de los elementos mayoritarios con concentraciones medias expresadas en porcentaje en peso de las muestras de suelos correspondientes con los perfiles de P1 a P7.

E) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE SUELOS (ELEMENTOS MAYORITARIOS)

Perfil	Horizonte	Litología	Muestra	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ti	P	Ba
P1	Ap	Mio	P1-8	1,38	0,87	1,01	10,08	405,93	29,89	27,81	0,23	3,68	0,34	0,22
			D.Típica	0,18	0,05	0,07	0,55	46,95	0,17	1,05	0,06	0,14	0,07	0,01
	AC		P1-9	1,28	0,79	0,81	6,01	422,92	24,57	19,31	0,34	3,62	0,32	0,17
			D.Típica	0,26	0,12	0,11	0,05	11,95	2,82	2,93	0,01	0,47	0,07	0,03
P2	C	Carb	P1-10	1,45	1,08	0,72	7,52	414,70	29,01	30,59	0,10	4,05	0,28	0,24
			D.Típica	0,06	0,38	0,03	0,07	4,49	5,24	1,61	0,02	0,08	0,01	0,01
	Ah		P2-1	2,95	3,82	3,55	31,96	312,73	51,16	93,08	0,14	4,76	1,49	0,69
			D.Típica	0,15	0,35	0,08	2,92	10,99	2,79	2,29	0,00	0,14	0,15	0,02
P3	Ah1	Agu	P3-2	3,35	8,17	6,25	21,38	341,75	40,23	70,82	0,32	9,74	0,75	0,62
			D.Típica	0,11	0,47	0,37	0,23	4,99	1,46	1,61	0,01	0,42	0,02	0,05
	Ah2		P3-3	3,00	9,90	6,49	24,77	319,48	44,78	80,99	0,32	12,53	0,75	0,67
			D.Típica	0,04	0,47	0,09	2,84	10,07	0,94	2,19	0,01	1,18	0,01	0,02
P4	Ah	Lua	P4-4	2,53	8,15	5,91	24,64	297,90	55,33	105,08	0,34	6,82	1,10	0,59
			D.Típica	0,19	0,25	0,13	0,66	6,04	0,87	3,07	0,00	0,28	0,03	0,02
	A/R		P4-5	2,41	9,24	5,17	17,83	304,38	52,45	104,93	0,37	7,46	0,97	0,57
			D.Típica	0,07	0,33	0,20	0,43	5,88	0,79	3,63	0,02	0,19	0,04	0,03
P5	Ah	Cua	P5-11	1,33	0,38	0,38	4,60	443,49	4,14	8,65	0,02	2,67	0,11	0,15
			D.Típica	0,77	0,03	0,01	0,27	39,10	0,43	1,02	0,00	0,02	0,02	0,01
P6	Ah	Carb	P6-6	1,66	2,98	2,52	14,33	383,18	21,27	52,54	0,10	3,24	0,53	0,36
			D.Típica	0,05	0,28	0,35	0,31	33,87	0,05	2,01	0,00	0,22	0,10	0,02
P7	Ah	Lua	P7-7	2,31	6,42	6,38	16,08	283,71	65,04	117,06	1,29	9,63	1,37	0,62
			D.Típica	0,38	0,54	0,50	0,76	28,84	2,03	4,94	0,11	0,51	0,09	0,04

Tabla 2.90. Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba) con concentraciones medias expresadas en g kg⁻¹ de las muestras de suelos correspondientes con los perfiles P1 a P7.

F) RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO TOTAL DE SUELOS (ELEMENTOS MINORITARIOS Y METALES PESADOS)

Perfil	Horizonte	Litología	Muestra	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
P1	Ap	Mio	P1-8	4,64	0,04	19,16	8,02	13,63	22,31	43,76	14,30	<0,50
			D.Típica	0,80	0,00	2,86	1,82	1,30	1,77	0,46	0,56	-
	AC		P1-9	0,04	0,03	10,43	7,26	9,04	21,16	28,13	11,43	<0,50
			D.Típica	0,01	0,01	1,10	0,25	0,27	1,58	1,18	1,26	-
P2	C	Carb	P1-10	0,07	0,04	11,62	4,64	13,23	20,88	28,78	15,98	<0,50
			D.Típica	0,01	0,00	4,27	1,96	3,09	1,34	4,63	3,25	-
	Ah		P2-1	4,26	0,08	33,92	13,91	58,79	28,24	115,52	41,50	<0,50
			D.Típica	0,05	0,01	0,63	0,41	1,20	0,27	1,93	1,66	-
P3	Ah1	Agu	P3-2	4,23	0,06	40,67	13,88	30,64	28,03	87,94	16,54	<0,50
			D.Típica	0,09	0,01	17,73	3,61	7,57	0,42	3,79	1,51	-
	Ah2		P3-3	4,18	0,06	39,54	13,75	35,85	32,49	94,57	16,52	<0,50
			D.Típica	0,37	0,01	8,36	3,10	7,44	1,15	4,10	0,72	-
P4	Ah	Lua	P4-4	4,14	0,14	11,01	4,26	21,17	41,54	93,10	13,62	<0,50
			D.Típica	0,30	0,01	0,15	0,06	6,34	0,53	0,39	0,19	-
	A/R		P4-5	4,27	0,13	21,51	6,06	46,27	37,28	100,11	16,88	<0,50
			D.Típica	0,19	0,01	1,40	0,11	2,12	0,90	3,51	4,18	-
P5	Ah	Cua	P5-11	0,01	0,02	1,39	0,54	1,76	6,29	7,05	2,38	<0,50
			D.Típica	0,00	0,00	0,29	0,05	0,14	0,23	0,26	0,18	-
P6	Ah	Carb	P6-6	4,39	0,03	16,40	4,02	13,05	13,43	53,73	10,54	<0,50
			D.Típica	0,12	0,00	0,08	0,06	0,26	0,25	3,37	0,29	-
P7	Ah	Lua	P7-7	4,34	0,15	157,08	139,83	137,68	77,60	119,00	39,36	<0,50
			D.Típica	0,06	0,01	17,64	14,97	21,43	10,87	10,55	6,57	-

Tabla 2.91. Elementos minoritarios (Zn y Sr) con concentraciones medias expresadas en g kg⁻¹ y el resto en (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) mg kg⁻¹ de las muestras de suelos correspondientes con los perfiles P1 a P7.

G) RESULTADOS DE LAS RELACIONES MOLARES DE ÓXIDOS DE ELEMENTOS MAYORITARIOS DE LAS ROCAS

Muestra	Litología	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /R ₂ O ₃	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /K ₂ O	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ /(MgO+K ₂ O)	Fe ₂ O ₃ /MgO	Fe ₂ O ₃ /K ₂ O	MgO/Fe ₂ O ₃	MgO/K ₂ O
R1	Carb	25,97	4,11	3,55	75,03	18,13	6,32	18,27	3,27	2,00	0,70	0,50	0,35
R2	Agu	32,76	7,23	5,92	89,55	42,81	4,53	12,38	2,09	0,71	1,31	1,41	1,84
R3	Lua	23,86	5,05	4,17	71,88	29,82	4,73	14,24	2,61	0,99	1,25	1,01	1,26
R4	Carb	44,79	6,07	5,35	79,43	29,99	7,38	13,08	2,43	0,65	0,67	1,54	1,03
R5	Lua	19,74	4,23	3,49	66,40	30,17	4,66	15,68	2,97	1,09	1,53	0,92	1,40
R6	Cua	1487,98	154,21	139,73	1546,77	345,99	9,65	10,03	1,80	0,95	0,23	1,05	0,25

Tabla 2.92. Índices de alteración química y mineralógica expresados como relaciones molares del análisis químico de los óxidos de elementos mayoritarios de las muestras de rocas R1 a R6 ($R_2O_3=Fe_2O_3+Al_2O_3$).

Muestra	Litología	MgO/Na ₂ O	CaO/MgO	CaO/Na ₂ O	CaO/K ₂ O	Na ₂ O/CaO	Na ₂ O/K ₂ O	K ₂ O/Na ₂ O	K ₂ O/MgO	B _x O/R ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	MgO/SiO ₂	Na ₂ O/SiO ₂	K ₂ O/SiO ₂
R1	Carb	2,23	0,26	0,57	0,09	1,74	0,16	6,39	2,86	0,31	0,005	0,019	0,009	0,055
R2	Agu	1,36	0,16	0,21	0,29	4,67	1,35	0,74	0,54	0,62	0,007	0,043	0,031	0,023
R3	Lua	1,82	0,22	0,40	0,28	2,50	0,69	1,45	0,79	0,45	0,009	0,042	0,023	0,034
R4	Carb	2,53	0,17	0,42	0,17	2,39	0,41	2,46	0,97	0,46	0,006	0,034	0,014	0,033
R5	Lua	2,90	0,19	0,54	0,26	1,84	0,48	2,07	0,71	0,36	0,009	0,047	0,016	0,033
R6	Cua	0,00	6,59	0,00	1,62	0,00	0,00	0,00	4,08	1,16	0,005	0,001	0,000	0,003

Tabla 2.93. Índices de alteración química y mineralógica expresados como relaciones molares del análisis químico de los óxidos de elementos mayoritarios de las muestras de rocas de R1 a R6 ($R_2O_3=Fe_2O_3+Al_2O_3$) ($B_xO=CaO+MgO+Na_2O+K_2O$).

H) RESULTADOS DE LAS RELACIONES MOLARES DE ÓXIDOS DE ELEMENTOS MAYORITARIOS DE LOS SUELOS

Perfil	Horizonte	Muestra	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /R ₂ O ₃	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /K ₂ O	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ /(MgO+K ₂ O)	Fe ₂ O ₃ /MgO	Fe ₂ O ₃ /K ₂ O	MgO/K ₂ O	MgO/Fe ₂ O ₃
P1	Ap	P1-8	53,99	28,04	18,46	188,17	112,06	1,93	6,71	3,13	7,46	2,08	0,13	0,28
	AC	P1-9	68,44	42,08	26,06	199,20	195,72	1,63	4,73	3,27	6,77	2,86	0,15	0,42
	C	P1-10	56,84	26,05	17,86	174,51	153,53	2,18	6,70	4,03	5,87	2,70	0,17	0,46
P2	Ah	P2-1	24,30	6,46	5,10	111,98	27,23	3,76	17,35	3,05	2,92	1,12	0,34	0,38
P3	Ah1	P3-2	33,77	9,27	7,28	59,80	44,48	3,64	6,45	2,15	1,07	1,32	0,93	1,23
	Ah2	P3-3	28,36	7,58	5,98	43,45	35,90	3,74	5,73	2,07	0,98	1,27	1,02	1,29
P4	Ah	P4-4	21,40	5,45	4,34	74,48	33,64	3,93	13,67	2,99	1,48	1,57	0,68	1,06
	A/R	P4-5	23,07	5,57	4,49	69,50	47,51	4,14	12,47	3,20	1,24	2,06	0,81	1,67
P5	Ah	P5-11	426,21	98,47	79,99	282,97	268,03	4,33	2,87	2,15	2,35	0,63	0,42	0,27
P6	Ah	P6-6	71,61	14,01	11,72	201,79	74,41	5,11	14,40	3,18	1,55	1,04	0,64	0,67
P7	Ah	P7-7	17,34	4,66	3,67	50,20	49,09	3,72	10,78	4,62	2,21	2,83	0,45	1,28

Tabla 2.94. Índices de alteración química y mineralógica expresados como relaciones molares del análisis químico de los óxidos de elementos mayoritarios de las muestras de suelos de los perfiles P1 a P7 ($R_2O_3=Fe_2O_3+Al_2O_3$).

Perfil	Horizonte	Muestra	MgO/Na ₂ O	CaO/MgO	CaO/Na ₂ O	CaO/K ₂ O	Na ₂ O/CaO	Na ₂ O/K ₂ O	K ₂ O/Na ₂ O	K ₂ O/MgO	B _x O/R ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	MgO/SiO ₂	Na ₂ O/SiO ₂	K ₂ O/SiO ₂
P1	Ap	P1-8	1,62	0,96	1,56	0,27	0,64	0,17	5,84	3,59	0,28	0,002	0,002	0,002	0,009
	AC	P1-9	1,85	0,98	1,82	0,42	0,55	0,23	4,37	2,37	0,28	0,002	0,002	0,001	0,005
	C	P1-10	2,82	0,82	2,30	0,38	0,43	0,16	6,13	2,17	0,23	0,002	0,003	0,001	0,007
P2	Ah	P2-1	2,03	0,47	0,95	0,18	1,05	0,19	5,29	2,60	0,33	0,007	0,014	0,007	0,037
P3	Ah1	P3-2	2,47	0,25	0,61	0,31	1,63	0,50	2,01	0,81	0,50	0,007	0,028	0,011	0,022
	Ah2	P3-3	2,88	0,18	0,53	0,24	1,89	0,45	2,24	0,78	0,49	0,007	0,036	0,012	0,028
P4	Ah	P4-4	2,61	0,19	0,49	0,20	2,04	0,41	2,45	0,94	0,34	0,006	0,032	0,012	0,030
	A/R	P4-5	3,38	0,16	0,53	0,26	1,87	0,49	2,03	0,60	0,32	0,006	0,035	0,010	0,021
P5	Ah	P5-11	1,90	2,11	4,02	0,56	0,25	0,14	7,12	3,74	0,59	0,002	0,001	0,001	0,004
P6	Ah	P6-6	2,23	0,34	0,75	0,23	1,33	0,30	3,33	1,50	0,35	0,003	0,009	0,004	0,013
P7	Ah	P7-7	1,90	0,22	0,41	0,28	2,41	0,68	1,48	0,78	0,24	0,006	0,026	0,014	0,020

Tabla 2.95. Índices de alteración química y mineralógica expresados como relaciones molares del análisis químico de los óxidos de elementos mayoritarios de elementos mayoritarios de las muestras de suelos de los perfiles P1 a P7 ($R_2O_3=Fe_2O_3+Al_2O_3$ y $B_xO=CaO+MgO+Na_2O+K_2O$).

2.3.8. ANEJOS

2.3.8.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS MINERALÓGICO DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS

Figura 2.90. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300 °C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R1 del perfil P2 (Carb) correspondiente a la unidad litológica Carbonífero-Boeza.

Figura 2.91. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R2 del perfil P3 (Agu) correspondiente a la unidad litológica Agüeira-Igüeña.

Figura 2.92. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R3 del perfil P4 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Luarca-Urdiales.

Figura 2.93. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R4 del perfil P6 (Carb) correspondiente a la unidad litológica Carbonífero-Rodrigatos.

Figura 2.94. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R5 del perfil P7 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Luarca-Tremor.

Figura 2.95. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de roca R6 del perfil P5 (Cua) correspondiente a la unidad litológica Cuarcitas-Campo.

Figura 2.96. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo P1-8 (Horizonte Ap) del perfil P1 (Mio) correspondiente a la unidad litológica Mioceno-Folgoso.

Figura 2.97. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 9 (Horizonte AC) del perfil P1 (Mio) correspondiente a la unidad litológica Mioceno-Folgozo.

Figura 2.98. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 10 (Horizonte C) del perfil P1 (Mio) correspondiente a la unidad litológica Mioceno-Folgoso.

Figura 2.99. Difractograma compuesto barrido a T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 1 (Horizonte Ah) del perfil P2 (Carb) correspondiente a la unidad litológica Carbonífero-Boeza.

Figura 2.100. Difractograma compuesto barrido T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 2 (Horizonte Ah1) del perfil P3 (Agu) correspondiente a la unidad litológica Agüeira-Igüeña

Figura 2.101. Difractograma compuesto barrido a T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 3 (Horizonte Ah2) del perfil P3 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Agüeira-Igüaña.

Figura 2.102. Difractograma compuesto barrido a T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 4 (Horizonte Ah) del perfil P4 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Luarca-Urdiales

Figura 2.103. Difractograma compuesto barrido a T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 5 (Horizonte A/R) del perfil P4 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Luarca-Urdiales.

Figura 2.104. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 11 (Horizonte Ah) del perfil P5 (Cua) correspondiente a la unidad litológica Cuarcitas-Campo.

Figura 2.105. Difractograma compuesto barrido a T^a ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 6 (Horizonte Ah) del perfil P6 (Carb) correspondiente a la unidad litológica Carbonífero-Rodrigatos.

Figura 2.106. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) según las especificaciones anteriores de la muestra de suelo número 7 (Horizonte Ah) del perfil P7 (Lua) correspondiente a la unidad litológica Luarca-Tremor.

Capítulo 2.4. RESULTADOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES DEL ESTUDIO DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS, SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES

2.4.1. CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS

A continuación se analizan los resultados referentes a la caracterización hidroquímica de las tres tipologías de aguas: aguas de los suelos (S1 a S7), subterráneas (F1 a F7) y superficiales (W1 a W13) obtenidos en los cuatro periodos de muestreo (1: primavera 2010, 2: otoño 2010, 3: invierno 2011 y 4: primavera 2011).

En primer lugar, se comentan las tendencias de la variabilidad detectadas en los muestreo estacionales y, de forma más detallada, se hace referencia a diferencias de los puntos de muestreo entre las diferentes muestras de analizadas. Los resúmenes de los valores medios y los resultados estadísticos descriptivos de los parámetros físico-químicos medidos *in-situ* en cada uno de los cuatro periodos de muestreo se recopilan al final de este capítulo (Tabla 2.100 hasta la Tabla 2.102) (*Ver apartado 2.4.5. Anejos. 2.4.5.1. Resultados del análisis hidroquímico*). Se representan a continuación (Figura 2.107 hasta la Figura 2.114) las determinaciones de Tª: temperatura; pH; CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial de óxido-reducción y OD: oxígeno disuelto; TAC: Alcalinidad Total Carbonata; ST: Sólidos Totales de las tres tipologías de aguas.

2.4.1.1. TEMPERATURA, pH Y OXÍGENO DISUELTO (OD)

Se identifica una tendencia estacional marcada en la temperatura del agua (Tª) que es más evidente en el sistema de aguas superficiales (W) de ríos y arroyos en combinación con la evolución del oxígeno disuelto (OD), que experimenta un descenso acusado en la época estival cuando las temperaturas son más elevadas (Figura 2.107). La tendencia estacional de la Tª en los otros dos sistemas, tanto en las aguas de los suelos como de fuentes y manantiales, no es muy indicativa de variaciones estacionales. Como se observa en la Figura 2.107 la Tª de las aguas del suelo es más dependiente de las condiciones del aire.

Por el contrario, los valores medios de pH se mantienen relativamente constantes en los cuatro periodos estacionales (Figura 2.107). En las aguas del suelo es un poco superior en el muestreo 3 de la época invernal pero en general, los valores medios de pH oscilan alrededor de 5,5 y 6,0. En aguas de fuentes y manantiales se mantiene en conjunto valores medios alrededor de 6,5 con pocas variaciones estacionales (Figura 2.107). El pH es un poco superior para las aguas superficiales que está en torno a 7,5 y es algo superior en el primer periodo de muestreo.

Atendiendo a los valores medios de pH de los diferentes puntos de muestreo (Figura 2.108) existe una mayor variabilidad para los tres tipos de aguas como queda definido por las barras de error que acompañan a los valores medios (Figura 2.108). Las aguas del suelo S1 (Mioceno) y S4 (Lua) presentan valores algo inferiores al resto. Además, en F1 (Mio) el pH es superior al resto de aguas de fuentes por encima de 7,0 en los cuatro periodos estacionales (Figura 2.109). En el caso de los ríos sólo W1 (La Silva) presenta un pH fuertemente ácido inferior a 4,5 unidades que se acentúa en el muestreo de otoño. También las aguas de W4 y W5 (San Facundo) tienen un carácter ácido con valores medios algo inferiores a 7,0.

2.4.1.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) Y POTENCIAL ÓXIDO-REDUCCIÓN (Eh)

Se representan por periodos de muestreo estacionales de los tres sistemas de aguas (Figura 2.109). El potencial oxidorreducción (Eh) es un parámetro bastante estable en las aguas de los suelos y de fuentes. El Eh toma valores bastante oxidativos por encima de 450 mV en el caso de las aguas de suelos y fuentes en los cuatro muestreos, siendo algo inferiores en el primer muestreo de primavera (Figura 2.109). En las aguas superficiales los valores medios están también alrededor de 450 mV (Figura 2.109), pero existe una mayor variabilidad más evidente en el muestreo 1 (Figuras 2.109 y 2.110). En cuanto a la conductividad eléctrica se identifica mayor variabilidad estacional. Los valores medios de CE son superiores en el primer muestreo correspondiente a periodos de mayor concentración en las soluciones edáficas (Figura 2.109).

En las muestras de aguas de los suelos los valores medios de CE están entre 50-100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, siendo superiores al resto en S1 (Mio) y S4 (Lua) (Figura 2.110). En general, estas son aguas con baja o muy baja conductividad. A su vez las aguas de fuentes presentan conductividades bastante variables entre distintas muestras, aunque en conjunto se mantienen estables estacionalmente y los valores medios son inferiores a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 2.109). Sólo en F1 (Mio) y F6 (Carb) se obtienen valores superiores al resto, al contrario que en F5 (Cua) y F7 (Lua) aguas menos concentradas o muy oligosalinias con valores medios $\text{CE} < 30 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 2.110).

Se observa como la CE en las aguas superficiales entre periodos estacionales y puntos de muestreo es muy variable (Figuras 2.109 y 2.110) respondiendo a un patrón de estacional bastante evidente. Es superior en los dos muestreos de primavera donde alcanza valores medios alrededor de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ que representan periodos de mayor concentración (Figura 2.109). En los sistemas de aguas superficiales de cauces bajos se obtienen valores medios de CE muy elevados (Figura 2.110). Este proceso de concentración con altas CE y gran variabilidad se magnifica en los puntos de muestreo W1 y W4 (La Silva y San Facundo), así como en el caso particular de W11 (Rodrigatos).

a) Temperatura, pH y oxígeno disuelto de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.107. Valores medios de los parámetros de T²: temperatura, pH y OD: oxígeno disuelto (sólo en ríos) obtenidos los periodos de muestreo estacionales para los sistemas de aguas de los suelos (S), fuentes y manantiales (F) y ríos y arroyos (W).

b) pH de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.108. Valores medios de los parámetros de pH obtenidos en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de los suelos (S1 a S7), de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

c) Conductividad eléctrica y potencial de oxidorreducción de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.109. Valores medios de los parámetros CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) y Eh: potencial óxido-reducción (mV) obtenidos en los periodos de muestreo estacionales para los sistemas de aguas de los suelos (S), fuentes y manantiales (F) y ríos y arroyos (W).

d) Conductividad eléctrica y potencial de oxidorreducción de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.110. Valores medios de los parámetros CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) y Eh: potencial óxido-reducción (mV) obtenidos en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de los suelos (S1 a S7), de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

2.4.2. COMPOSICIÓN HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS

A continuación se presentan los resultados analíticos de las concentraciones medias obtenidas para los componentes mayoritarios relativas a los aniones HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos; F^- : fluoruros y Br^- : bromuros (Figura 2.111 hasta la Figura 2.114). Se han recopilado los valores medios de las aguas de los suelos (S), aguas de fuentes y manantiales (F) y aguas de ríos y arroyos (W), obtenidos para los cuatro periodos de muestreo estacionales (1: primavera 2010, 2: otoño 2010, 3: invierno 2011 y 4: primavera 2011) Debido a que los F^- y Br^- presentan concentraciones por debajo del límite de detección en la mayoría de las analíticas efectuadas, se ha optado por no representarlos en los siguientes gráficos (Figura 2.111 hasta la Figura 2.114).

Al final del capítulo en los Anejos (*Ver apartado 2.4.5. Anejos*) se pueden consultar los resúmenes de los resultados estadísticos descriptivos de los análisis de aniones (Tabla 2.103 hasta la Tabla 2.105) (*Ver Anejos apartado 2.4.5.1. Estadísticos descriptivos de los resultados*). Además, se adjuntan las tablas de los resultados analíticos de la hidroquímica de las aguas para los cuatro periodos estacionales de muestreo (Tabla 2.109 a Tabla 2.120) (*Ver Anejos apartado 2.4.5.2. Resultados del análisis hidroquímico*).

2.4.2.1. ANIONES MAYORITARIOS: CLORUROS, SULFATOS, NITRATOS Y BICARBONATOS

En las *aguas de los suelos (S1 a S7)* se detecta que existe una gran variabilidad estacional (Figura 2.111). Los cloruros (Cl) están en concentraciones reducidas por debajo de 2,5 ppm y presentan escasas variaciones entre muestreos son sólo algo más elevados en el primero de ellos. Los sulfatos (SO_4) son también bastante estables entre muestreos y los valores medios son inferiores a 10,0 ppm en todas los puntos de muestreo.

Por el contrario, los nitratos (NO_3) están presentes en mayor concentración en la mayor parte de casos, pero a su vez experimenta gran variabilidad estacional como puede observarse en las barras de error (Figura 2.111). Son las muestras S1 (Mio) (40,0 ppm) y S4 (Lua) (35,0 ppm) las que destacan por su mayor contenido medio en NO_3 , seguidas de S2 (Carb) (20,0 ppm). Al igual ocurre con el contenido de bicarbonatos (HCO_3) que es muy variable en las aguas del suelo (Figura 2.111).

Respecto a las *aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7)* se pueden considerar todos los aniones mayoritarios bastante estables (Figura 2.112). La variabilidad entre muestreos está asociada a la diferencias composicionales características de cada tipo de muestra, donde F1 (Mio) y F6 (Carb) que están fuera del rango de concentraciones medias (Figura 2.112). Los HCO_3 dominan la composición de este tipo de aguas presentando valores por encima de 100,0 ppm como en los casos de F1 (Mio) y F6 (Carb). En el resto de los casos las concentraciones son muy inferiores y no sobrepasan 10,0 ppm (Figura 2.112). Los Cl y NO_3 presentan concentraciones medias inferiores a 5,0 ppm y en el caso de los SO_4 inferiores a 10,0 ppm, excepto en F6 (Carb) que el valor medio está en torno a 18,0 ppm (Figura 2.112).

En las *aguas superficiales* (W1 a W13) se identifica gran variabilidad estacional de los cuatro elementos aniónicos (Figuras 2.113 y 2.114). Destaca una mayor concentración de SO_4 con valores medios muy diferentes entre estaciones manifestando gran variabilidad espacio-temporal (Figura 2.114). Los HCO_3 no experimentan grandes cambios estacionales, pero si lo hacen entre muestras (Figura 2.114).

Las concentraciones de NO_3 han resultado mínimas por debajo de 2,50 ppm en la mayor parte de casos, sólo un poco superiores durante los períodos de concentración de primavera en los puntos de muestreo de cauces bajos (Figura 2.114). Los Cl a pesar de presentar contenidos bajos, con valores de concentraciones medias por debajo de 5,0 ppm (Figura 2.114), son en general, algo más elevados en invierno (Figura 2.113). En el caso de W1 (La Silva) aumentan radicalmente las concentraciones de Cl al igual que se detecta en otros cursos del Tremor bajo (W2, W3, W5) llegando a alcanzar también concentraciones elevadas en el punto de confluencia con el Boeza (W7) (Figura 2.114).

2.4.2.2. ALCALINIDAD TOTAL CARBONATA (TAC) Y SÓLIDOS TOTALES (ST)

Finalmente, se representan otros dos parámetros hidroquímicos de interés en la caracterización de la composición hidroquímica de las aguas superficiales: la Alcalinidad Total Carbonata (TAC) y los Sólidos Totales (ST) (Figuras 2.113 y 2.114). La TAC es un parámetro que presenta un comportamiento estacional uniforme en todas las muestras y es muy estable en los cuatro periodos estacionales con valores medios cercanos a 50,0 ppm (Figura 2.113).

Los ST varían bastante estacionalmente (Figura 2.113) y, además de estas variaciones interestacionales, presentan gran variabilidad entre distintas muestras (Figura 2.114). En general, se puede apreciar como son superiores en los cauces bajos del Tremor bajo (W1 a W5) y también en el Tremor superior (W11 a W13) que superan en gran medida a aguas del Boeza superior (W8 a W10) (Figura 2.114).

a) Aniones mayoritarios de las aguas de los suelos

Aguas de los suelos (S)

Figura 2.111. Concentraciones medias del análisis de los aniones HCO₃: bicarbonatos; Cl: cloruros; SO₄: sulfatos; NO₃: nitratos expresadas en mg L⁻¹ (ppm) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de los suelos (S1 a S7).

b) Aniones mayoritarios de las aguas subterráneas

Aguas subterráneas de fuentes y manantiales (F)

Figura 2.112. Concentraciones medias del análisis de los aniones HCO₃: bicarbonatos; Cl: cloruros; SO₄: sulfatos; NO₃: nitratos expresadas en mg L⁻¹ (ppm) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7).

c) Aniones mayoritarios, Sólidos Totales y Alcalinidad de las aguas superficiales

Aguas superficiales de ríos y arroyos (W)

Figura 2.113. Concentraciones medias del análisis de los aniones HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos expresadas en mg L^{-1} (ppm). Concentraciones medias de los parámetros TAC: Alcalinidad Total Carbonatada y ST: Sólidos Totales en mg L^{-1} obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13).

d) Aniones mayoritarios, Sólidos Totales y Alcalinidad de las aguas superficiales

Aguas superficiales de ríos y arroyos (W)

Figura 2.114. Concentraciones medias del análisis de los aniones HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos expresadas en mg L^{-1} (ppm). Concentraciones medias de los parámetros TAC: Alcalinidad Total Carbonatada y ST: Sólidos Totales en mg L^{-1} obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13).

2.4.3. COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS

Se presentan las concentraciones medias de los cationes mayoritarios: Ca, Mg, Na, K, Si (ppm) (Figura 2.115 hasta la Figura 2.117), de los elementos minoritarios: Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr y algunos metales: Ni, Co, Cu (ppb), para los periodos de muestreo estacionales (1: primavera 2010, 2: otoño 2010, 3: invierno 2011 y 4: primavera 2011) de las muestras de aguas referentes a las aguas de los suelos (S), aguas de fuentes y manantiales (F) y aguas de ríos y arroyos (W). No se representan las concentraciones del resto de elementos metálicos minoritarios y metales pesados: Pb, Cr, As y Cd (ppb), ya que, en algunas muestras no superan los contenidos son mínimos o se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica.

Al final del capítulo en los Anejos (*Ver apartado 2.4.5. Anejos*) se pueden consultar los resúmenes de los resultados estadísticos descriptivos de los análisis de cationes mayoritarios de las aguas (Tablas 2.106 hasta la Tabla 2.108) (*Ver apartado 2.4.5.2. Estadísticos descriptivos de los resultados*). Además, se adjuntan las tablas de los resultados analíticos de la geoquímica de la totalidad de las muestras analizadas por periodos de muestreo (Tabla 2.121 hasta la Tabla 2.136) (*Ver apartado 2.4.5.3. Resultados del análisis geoquímico de las aguas*). Se comentan a continuación las principales diferencias composicionales de las distintas muestras analizadas así como las tendencias estacionales detectadas.

En primer lugar, a la vista de los resultados de los cationes mayoritarios se observan grandes variaciones en los tres sistemas de aguas analizadas. En las *aguas de los suelos (S1 a S7)* la variabilidad de los contenidos de Ca, Mg, Na y K es acusada en los cuatro periodos estacionales y entre las distintas muestras de los puntos de muestreo, siendo en general los contenidos medios algo superiores en primavera (Figura 2.115). En cambio, la concentración de Si parece ser menos dependiente de variaciones interestacionales con valores bastante similares (Figura 2.115). Aunque en líneas generales no hay diferencias apreciables, se observa que la concentración media de Ca y Mg es algo inferior en S3 (Agu), S5 (Cua) y S7 (Lua), siendo los contenidos de K y Si más elevados en S3 (Agu) (Figura 2.115).

Respecto a las *aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7)* se aprecia que presentan concentraciones medias similares en los cuatro muestreos estacionales (Figura 2.116) al igual que los aniones mayoritarios. El K y Si no presentan grandes desviaciones y se mantienen bastante constantes en los cuatro periodos (Figura 2.116). En lo que respecta a Ca y Mg y, también Na, se observa gran variabilidad en los resultados medios de los muestreos (Figura 2.116) y tanto F1 (Mio) como F6 (Carb) presentan mayores concentraciones de estos. El resto F2 (Carb), F3 (Agu) y F4 (Lua) son similares, aunque en F5 (Cua) y F7 (Lua) las concentraciones oscilan en un rango inferior (Figura 2.116).

En las *aguas superficiales (W1 a W13)* se observan grandes variaciones en la evolución de los contenidos medios de Ca, Mg y Na, al contrario que K y Si que, además de oscilar en rangos similares, prácticamente se mantienen constantes entre los diferentes muestreos (Figura 2.117). Las concentraciones medias de Ca y Mg son altas en todos los puntos de cauces bajos, especialmente en W1 (la Silva) y W11 (Rodrigatos). El K y Si se encuentran por debajo del rango de concentración del resto de los cationes mayoritarios K (<2,5 ppm) y Si (<5,0 ppm) (Figura 2.117).

a) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) de las aguas de los suelos

Figura 2.115. Concentraciones medias del análisis de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) expresadas en mg L⁻¹ (ppm) obtenidas en los los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de los suelos (S1 a S7).

b) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) de las aguas subterráneas

Figura 2.116. Concentraciones medias del análisis de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) expresadas en mg L^{-1} (ppm) obtenidas en los los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7).

c) Elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) de las aguas superficiales

Figura 2.117. Concentraciones medias del análisis de los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) expresadas en mg L^{-1} (ppm) obtenidas en los los periodos de muestreo estacionales para las muestras de ríos y arroyos (W1 a W13).

En cuanto a los elementos minoritarios se resumen las concentraciones medias de Ba, Zn y Sr (Figura 2.118 y 2.119). En primer lugar, en las *aguas de los suelos (S1 a S7)* las concentraciones de Zn son en general superiores a los otros sistemas (100 ppb), comparables a algunos casos como W1 (Figura 2.118). Estos experimentan grandes variaciones de carácter estacional. Se observa que el Ba presenta concentraciones más elevadas en las aguas de los suelos, aunque con bastante variabilidad interestacional (Figura 2.119). En todas los casos el contenido de Ba supera al de Sr o, es bastante similar, siendo en S2 (Carb) el Ba es muy superior al Sr (Figura 2.119). Se puede apreciar como los mayores contenidos de Ba se asocian a las aguas de los suelos, que de forma general superan a las de ríos y arroyos y a las de fuentes, a excepción del caso particular de F1 (Mio).

En las *aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7)* la variabilidad es mínima en cuanto a Ba y Sr se refiere y ambos elementos muestran comportamientos homogéneos entre muestreos. En los casos de F5 (Cua) y F7 (Lua) ambos presentan concentraciones en rangos similares; en el resto la concentración de Sr es mayor a la de Ba, siendo muy superior en el caso de F1 (Mio) que está en torno a 400 ppb. El Zn está presente en concentraciones muy bajas o casi inapreciables en las aguas de fuentes en comparación con los contenidos de Ba y Sr.

En el caso de las *aguas de ríos y arroyos (W1 a W13)*, a excepción de las aguas de cauces bajos del Tremor (W1, W3, W4 y W5), los contenidos de Zn son muy reducidos (W6 y W8, W9, W10) (Figura 2.118). Por otra parte, la concentración media de Ba es algo mayor y la de Sr bastante elevada. En todos los casos el contenido de Sr supera al de Ba, no sobrepasando de 15 ppm (Figura 2.119). Se puede visualizar como el Sr es superior en ríos del Tremor bajo (W1, W2, W3, W4 y W5) y del Tremor superior (W11, W12 y W13).

En cuanto a las concentraciones medias de Fe y Al se observan fuertes variaciones entre los cuatro periodo de muestreo analizados (Figura 2.120), tanto para las aguas de los suelos como para las aguas de fuentes y manantiales y también para las aguas superficiales.

En las *aguas de los suelos* sólo señalar un mayor contenido del Al en S3 (Agu) y S4 (Lua) donde alcanza 1500 ppb, siendo algo más bajo en S6 (Carb) (Figura 2.120). Los contenidos de Fe son en general algo inferiores a los de Al. También se aprecia mayor concentración de Mn en el caso de S1 (Mio), aunque bajo la influencia de fuertes variaciones entre los cuatro muestreos en general los contenidos medios en el resto están por debajo de 250 ppb (Figura 2.120).

En las *aguas de fuentes y manantiales*, a excepción de F1 (Mio), donde las concentraciones medias de Fe y Al están en torno a 500 ppb, en el resto ambos elementos no superan las 150 ppb. En la mayor parte de casos se han detectado concentraciones entre muestreos muy dispares como se observa en las barras de error de F1 (Mio) (Figura 2.120). El Mn es prácticamente inapreciable en todas las muestras de fuentes y manantiales y no se ha detectado en algunos periodos como en el otoño.

d) Elementos minoritarios (Ba, Zn y Sr) de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.118. Concentraciones medias del análisis de los elementos minoritarios (Ba, Zn y Sr) expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de suelos (S1 a S7), de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

e) Elementos minoritarios (Ba y Sr) de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.119. Concentraciones medias del análisis de los elementos minoritarios (Ba y Sr) expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de suelos (S1 a S7), de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

f) Elementos minoritarios (Fe, Al y Mn) de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.120. Concentraciones medias del análisis de los elementos minoritarios (Fe, Al y Mn) expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de suelos (S1 a S7), de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

g) Elementos metálicos minoritarios (Ni, Co y Cu) de las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Figura 2.121. Concentraciones medias del análisis de los elementos minoritarios (Ni, Co y Cu) expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales para las muestras de aguas de suelos (S1 a S7), de fuentes y manantiales (F1 a F7) y de ríos y arroyos (W1 a W13).

Respecto a las *aguas superficiales* (W1 a W13) la concentración media de Fe y Al en los cauces del sistema Tremor bajo (W1 y W4; W3 y W5) alcanzan valores medios muy superiores al resto (Figura 2.120). Además manifiestan un proceso de concentración estacional después del verano. El Al en el caso de W1 (La Silva) alcanza llamativamente una concentración cercana a 30 ppm (Figura 2.120), siendo muy elevado en el periodo de otoño. Además, se observa como la concentración de Fe es elevada en W1 (La Silva) y en W4 (San Facundo) los valores medios de Fe sobrepasan 5 ppm (Figura 2.120).

Por último, los el resto de elementos metálicos minoritarios Ni, Co y Cu no están presentes en concentraciones elevadas (<15 ppb) (Figura 2.121), ni en las aguas de suelos ni en las aguas de fuentes en las que no sobrepasan 5 ppb. En las aguas superficiales Ni, Co y Cu manifiestan un patrón similar al de otros elementos minoritarios como el Zn (Figura 2.121). Estos también experimentan un proceso de concentración después del periodo de verano. El Ni sobrepasa 350 ppm en el caso de W1 (La Silva) y de 50 ppm en otros puntos del Tremor bajo (W3 y W5). Además, el Ni y el Co presentan mayores concentraciones, mientras que el Cu sólo se detecta en algunos cauces, siendo superior en W1 (La Silva) en periodos de mayor concentración (Figura 2.121).

Finalmente, en los gráficos de la Figuras 2.122 se representan las concentraciones medias de algunos elementos metálicos minoritarios (Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Co y Cu) referentes a los puntos de muestreo W2, W3, W6, W7, W8 a W11. De este modo se pretende obtener una representación en un rango de escala más comparable de las muestras de aguas superficiales.

h) Elementos minoritarios (Fe y Al; Mn y Zn; Ni, Co y Cu) de las aguas superficiales

Figura 2.122. Concentraciones medias del análisis de los elementos minoritarios (Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Co y Cu) expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) obtenidas en los periodos de muestreo estacionales de algunas de las muestras de aguas de ríos y arroyos (W2, W3, W6, W7, W8, W9, W10, W11, W12 y W13).

2.4.4. PROPIEDADES Y PROCESOS HIDROQUÍMICOS

Los gráficos del análisis de componentes principales de las tres tipologías de aguas (Figuras 2.123, 2.124 y 2.125) revelan en mayor o menor grado la existencia de dos ejes factoriales que representan las componentes. El primero corresponde al de *concentración-dilución* mediante la contraposición de CE-pH, más definido a medida que se trata de aguas más concentradas. El segundo corresponde al de *óxido-reducción* relacionado con Eh-pH. Se aprecian cambios en la varianza explicada para cada tipología de aguas. Se obtiene un aumento gradual al desde las aguas de los suelos, donde la explicación es menor, hasta las aguas de fuentes y manantiales, donde la varianza total explicada aumenta de forma considerable.

2.4.4.1. COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS

En el análisis de las aguas de los suelos se alcanza una explicación de la variación próxima al 54%. Este revela como los NO_3 y los Cl saturan en la componente 1, al igual que la CE que se opone totalmente al pH y al Eh (Figura 2.123). Estos últimos saturan en el extremo opuesto de la componente 1 que es característico de aguas poco concentradas. Los NO_3 son los que más contribuyen a esta componente representante de procesos de concentración de la de las aguas o de la salinidad. Este aspecto también se aprecia en los resultados de las correlaciones de la CE con los NO_3 y de la CE con las bases Ca, Mg y K, así como en la correlación existente entre el K y los NO_3 (Tabla 2.97).

Figura 2.123. Gráfico de componentes del Análisis de Componentes Principales (ACP) de las aguas del suelo de las variables: T° : temperatura ($^\circ\text{C}$); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y elementos mayoritarios cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO_2 (ppm) y aniones: HCO_3 (ppm), Cl (ppm), SO_4 (ppm), NO_3 (ppm).

Ambos parámetros Eh-pH presentan una relación fuertemente dependiente con altas correlaciones (Tabla 2.97). Se oponen a la CE respecto a la componente 1 y parecen definir una gradación respecto a la componente 2 según el poder de óxido-reducción de estas aguas marcado por el comportamiento de los aniones (Figura 2.123). Se observa también como las bases Ca, Mg y K siguen el patrón de esta segunda componente. La SiO_2 y los cationes

mayoritarios pueden ser característicos de la composición mineralógica de los suelos y de las rocas; se pueden atribuir a una componente de contribución litológica. Existe una alta correlación entre Ca, Mg y K con los NO_3 , que a su vez presentan correlaciones negativas con el pH (Tabla 2.97).

2.4.4.2. COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En el análisis de las aguas subterráneas de fuentes y manantiales se explica cerca del 73% de la varianza total. Se observa una primera componente asociada a parámetros que saturan fuertemente hacia el extremo más positivo (pH, TAC y CE) (Figura 2.124). Esta puede reflejar una combinación de la acidez (pH y TAC) y de la salinidad (CE) de las aguas a la que mayoritariamente contribuyen los elementos mayoritarios: Ca, Mg, Na, K y HCO_3 . Estos elementos junto con la CE, el pH y la TAC presentan altas correlaciones (Tabla 2.98). Los NO_3 y la SiO_2 no contribuyen mucho a esta primera componente con saturaciones menores, mientras que si saturan respecto a la segunda componente (Figura 2.124).

Figura 2.124. Gráfico de componentes del Análisis de Componentes Principales (ACP) de las aguas subterráneas de fuentes y manantiales de las variables: T° : temperatura ($^\circ\text{C}$); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonata (mg/L) y elementos mayoritarios cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO_2 (ppm) y aniones: HCO_3 (ppm), Cl (ppm), SO_4 (ppm), NO_3 (ppm).

Se identifica otro eje de variación del tipo Eh-pH que refleja el poder de óxido-reducción de esta agua como se ha comentado anteriormente. En este caso son las variables NO_3 , SO_4 y HCO_3 las que saturan la componente 2 siguiendo el patrón oxidativo lógico (Figura 2.124). Se evidencia el gran poder que ejerce la componente 1 a través de las saturaciones de algunas de las variables que toman pesos más importantes, mientras que otras parecen no contribuir mucho a la explicación.

Las correlaciones entre los cationes y aniones mayoritarios evidencian relaciones composicionales típicas de las principales facies litológicas originarias de las aguas subterráneas (Tabla 2.98). Los HCO_3 están fuertemente relacionados con Ca, Mg, Na y K, al igual que con los SO_4 y los Cl, siendo negativa la correlación de estos últimos con los NO_3 . Los Cl también presentan correlaciones elevadas con Na, K y SiO_2 ; los SO_4 con Ca y Mg y, por último, los NO_3 sólo con la SiO_2 (Tabla 2.98).

2.4.4.3. COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS SUPERFICIALES

En el análisis de las aguas superficiales se explica cerca del 65% de la varianza total. La agrupación de variables hidroquímicas y de elementos mayoritarios se observa en el gráfico adjunto (Figura 2.125). La mayoría de las variables saturan en torno a la parte positiva de la componente 1 donde se agrupan SO_4 , Ca y Mg con la CE y los ST (Figura 2.125), íntimamente correlacionadas entre sí (Tabla 2.99). Dicha componente podría ser indicativa de los procesos de concentración-dilución característicos de estas aguas superficiales como se ha comentado.

Al igual que el Eh y pH, las variables T^a y oxígeno disuelto (OD) están separadas de forma lógica respecto al eje de saturación de la componente 2. Estas son indicativas del carácter altitudinal y de la componente de óxido-reducción (Eh-pH) respectivamente. A su vez, los aniones mayoritarios saturan según su poder oxidante respecto a esta componente ($\text{NO}_3 > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$).

Figura 2.125. Gráfico de componentes del Análisis de Componentes Principales (ACP) de las aguas superficiales de ríos y arroyos de las variables: T^a : temperatura ($^{\circ}\text{C}$); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg/L); TAC: Alcalinidad Total Carbonata (mg/L); ST: Sólidos Totales (mg/L). Elementos mayoritarios cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO_2 (ppm); aniones: HCO_3 (ppm), Cl (ppm), SO_4 (ppm), NO_3 (ppm). Elementos minoritarios y metales: Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Co y Cu (ppb).

Análisis	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% de la varianza	% acumulado
1	1	5,429	41,761	41,761
	2	1,571	12,087	53,848
2	1	8,286	59,183	59,183
	2	1,985	14,180	73,363
3	1	11,441	49,745	49,745
	2	3,461	15,050	64,795

Tabla 2.96. Varianza total explicada. Método de extracción: Análisis de Componentes Principales (2 factores extraídos) de las variables del Análisis 1 (aguas de los suelos de S1 a S7), del Análisis 2 (aguas subterráneas de F1 a F7) y del Análisis 3 (aguas superficiales) de W1 a W13.

La TAC y los HCO_3 respecto a la SiO_2 representan un eje de variabilidad de otra componente referente a la acidez-alcalinidad de las aguas (Figura 2.125). Las saturaciones de Na y Cl junto con los gradación de los elementos metálicos (Fe, Mn y Cu y Ni, Co, Zn y Al) se puede interpretar la incorporación de una tercera componente que se asocie a procesos exógenos y de origen antrópico relacionados con contaminación por minería o de otra índole que se explican más adelante en la discusión de los resultados (*Ver Discusión y Síntesis final*).

Este último aspecto comentado en el párrafo anterior se corrobora con las correlaciones significativas que presenta la SiO_2 con los cationes mayoritarios Ca, Mg, Na, K y estos a su vez con los SO_4 (Tabla 2.99). Así bien, se observa como Na y Cl presentan correlaciones significativas entre ellos, con algunos metales y con los SO_4 (Tabla 2.99).

2.4.5. ANEJOS

2.4.5.1. ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS

	Tª	pH	CE	Eh	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	Ca	Mg	Na	K	SiO ₂
Tª	1	-,275	,340	-,138	-,131	,418(*)	,099	,308	,200	,218	,177	,115	,186
pH		1	-,622(**)	,112	-,171	-,366	-,280	-,657(**)	-,552(**)	-,517(**)	-,212	-,409(*)	-,093
CE			1	-,513(**)	,290	,662(**)	,358	,925(**)	,701(**)	,651(**)	,402(*)	,611(**)	,439(*)
Eh				1	-,224	-,429(*)	-,294	-,377(*)	-,274	-,290	-,191	-,472(*)	-,388(*)
HCO ₃					1	,186	,414(*)	,235	,054	,006	,087	,118	-,026
Cl						1	,253	,521(**)	,433(*)	,495(**)	,323	,417(*)	,393(*)
SO ₄							1	,204	,219	,247	,010	,341	,064
NO ₃								1	,596(**)	,528(**)	,329	,599(**)	,371

Tabla 2.97. Matriz de correlaciones lineales bivariadas de un total de muestras de aguas de suelos N=28 obtenidas para las variables Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (μS/cm); Eh: potencial oxidoreducción (mV) y elementos mayoritarios aniones: HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm), NO₃ (ppm) y cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO₂ (ppm). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Tª	pH	CE	Eh	TAC	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	Ca	Mg	Na	K	SiO ₂
Tª	1	-,010	,201	-,725(**)	,264	,149	,241	,251	,093	,090	,103	,051	,138	,102
pH		1	,777(**)	,058	,812(**)	,773(**)	,598(**)	,394(*)	-,301	,631(**)	,652(**)	,747(**)	,772(**)	,168
CE			1	,013	,960(**)	,950(**)	,678(**)	,622(**)	-,370	,901(**)	,918(**)	,734(**)	,819(**)	,332
Eh				1	,107	,072	-,079	,105	-,321	,158	,146	,077	,033	-,141
TAC					1	,973(**)	,769(**)	,596(**)	-,453(*)	,889(**)	,916(**)	,866(**)	,935(**)	,303
HCO ₃						1	,782(**)	,558(**)	-,267	,852(**)	,885(**)	,820(**)	,890(**)	,420(*)
Cl							1	,147	,090	,406(*)	,472(*)	,803(**)	,860(**)	,503(**)
SO ₄								1	-,454(*)	,778(**)	,772(**)	,214	,342	,056
NO ₃									1	-,457(*)	-,438(*)	-,252	-,156	,537(**)

Tabla 2.98. Matriz de correlaciones lineales bivariadas de un total de muestras de aguas de fuentes N=28 obtenidas para las variables Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (μS/cm); Eh: potencial oxidoreducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonata (mg/L) y elementos mayoritarios aniones: HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm), NO₃ (ppm) y cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO₂ (ppm). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Tª	pH	CE	Eh	OD	TAC	ST	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	Ca	Mg	Na	K	SiO ₂
Tª	1	,333(*)	,103	-,102	-,784(**)	,027	,322(*)	,195	-,336(*)	-,018	-,078	,078	,100	-,294(*)	,070	-,140
pH		1	-,525(**)	-,114	-,367(**)	,454(**)	-,428(**)	,193	-,733(**)	-,646(**)	,115	-,431(**)	-,422(**)	-,652(**)	-,357(**)	-,540(**)
CE			1	-,127	,161	,266	,897(**)	,226	,460(**)	,888(**)	-,266	,947(**)	,941(**)	,615(**)	,780(**)	,645(**)
Eh				1	,170	-,231	-,074	,033	,189	-,040	-,072	-,178	-,172	,127	-,283(*)	,069
OD					1	,151	-,040	,031	,390(**)	,227	,119	,185	,147	,402(**)	,119	,243
TAC						1	,131	,332(*)	-,293(*)	,046	-,061	,370(**)	,341(*)	-,057	,313(*)	,055
ST							1	,252	,409(**)	,874(**)	-,322(*)	,871(**)	,877(**)	,526(**)	,669(**)	,638(**)
HCO ₃								1	-,129	,236	-,073	,221	,219	,030	,157	,159
Cl									1	,568(**)	-,128	,377(**)	,350(*)	,947(**)	,250	,524(**)
SO ₄										1	-,255	,888(**)	,894(**)	,674(**)	,713(**)	,726(**)
NO ₃											1	-,277(*)	-,287(*)	-,166	-,100	-,204
Ca												1	,996(**)	,547(**)	,827(**)	,643(**)
Mg													1	,514(**)	,820(**)	,632(**)
Na														1	,402(**)	,627(**)
K															1	,523(**)
SiO ₂																1

Tabla 2.99. Matriz de correlaciones lineales bivariadas de un total de muestras de aguas de ríos N=52 obtenidas para las variables Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (μS/cm); Eh: potencial oxidoreducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg/L); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg/L); ST: Sólidos Totales (mg/L) y HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm), NO₃ (ppm) y cationes: Ca (ppm), Mg (ppm), Na (ppm), K (ppm), SiO₂ (ppm). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	18,50	20,00	19,01	0,47	11,40	15,50	13,10	1,58
pH	5,06	6,60	5,71	0,58	4,83	6,70	5,69	0,67
CE	92,20	318,00	195,10	73,50	33,30	231,00	72,30	70,87
Eh	381,00	434,00	408,86	19,62	400,00	520,00	459,57	46,59
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	7,50	14,50	11,50	3,12	19,90	21,50	20,43	0,58
pH	6,27	7,37	6,63	0,40	4,03	6,79	5,88	0,95
CE	19,90	77,70	40,67	19,68	19,40	195,00	55,04	62,33
Eh	420,00	509,00	462,14	35,33	406,00	527,00	483,71	50,43

Tabla 2.100. Estadísticos descriptivos para los cuatro períodos de muestreo de Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (µS/cm) y Eh: potencial óxido-reducción (mV) referentes a las muestras de aguas de los suelos.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	15,30	18,80	17,97	1,21	9,80	15,10	12,70	1,90
pH	6,00	8,06	6,76	0,63	5,90	7,22	6,52	0,55
CE	30,10	366,00	141,59	119,98	23,30	238,00	94,19	89,27
Eh	362,00	424,00	405,57	20,52	421,00	536,00	477,29	41,82
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	7,50	9,50	8,29	0,81	8,00	12,00	9,57	1,27
pH	6,35	8,12	6,86	0,60	5,84	8,15	6,81	0,82
CE	20,30	291,00	105,39	115,06	19,50	343,00	110,54	126,22
Eh	446,00	551,00	491,71	36,24	454,00	554,00	504,14	39,79

Tabla 2.101. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (µS/cm) y Eh: potencial óxido-reducción (mV) referentes a las muestras de aguas de fuentes y manantiales.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	12,70	16,20	14,55	1,11	3,80	8,40	6,49	1,91
pH	4,70	8,77	7,83	1,15	4,48	7,47	7,01	0,78
CE	21,60	616,00	304,44	216,89	20,70	719,00	248,82	208,93
Eh	253,00	1019,00	449,69	251,45	326,00	555,00	425,85	72,51
OD	3,35	5,20	4,32	0,59	3,40	10,40	7,50	2,09
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Tª	3,70	8,20	6,22	1,77	9,40	13,10	11,26	1,41
pH	4,90	7,75	7,10	0,80	4,85	8,13	7,17	0,89
CE	22,60	578,00	247,12	168,38	22,50	614,00	287,38	200,93
Eh	354,00	550,00	421,69	62,60	366,00	579,00	457,15	61,18
OD	4,90	9,38	7,06	1,76	3,90	9,50	5,95	1,31

Tabla 2.102. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica (µS/cm); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y OD: oxígeno disuelto (mg/L) referentes a las muestras de aguas de ríos y arroyos.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	0,00	50,00	18,23	17,48	0,00	80,60	25,23	34,74
Cl	2,54	5,16	3,78	1,09	0,00	3,21	1,73	1,18
SO ₄	2,24	8,45	5,38	2,17	3,26	12,40	6,37	3,34
NO ₃	3,33	102,00	41,10	35,54	0,00	58,60	13,64	21,12
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	0,00	31,00	15,81	12,66	0,00	19,10	9,10	8,66
Cl	0,00	0,98	0,45	0,38	1,07	1,75	1,37	0,26
SO ₄	1,79	9,60	3,53	2,74	3,23	4,62	3,75	0,49
NO ₃	0,00	12,60	3,89	4,57	1,15	54,70	12,80	18,97

Tabla 2.103. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de los elementos mayoritarios aniones: HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm) y NO₃ (ppm) referentes a las muestras de aguas de los suelos.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	19,60	192,00	79,94	61,92	0,00	189,00	65,60	66,98
Cl	1,49	3,85	2,11	0,96	0,36	3,23	1,43	0,93
SO ₄	0,00	20,30	6,70	6,74	3,35	26,60	8,56	8,35
NO ₃	0,00	5,93	2,16	2,77	0,00	3,73	0,89	1,56
TAC	18,30	201,30	109,80	129,40	12,20	207,40	63,18	75,26
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	0,00	205,00	64,76	77,58	10,50	215,50	75,39	77,19
Cl	0,28	2,99	1,13	0,95	1,16	4,67	2,18	1,17
SO ₄	1,40	8,53	3,57	2,62	3,16	18,50	7,17	5,59
NO ₃	0,00	3,97	1,09	1,87	0,00	5,04	1,88	2,12
TAC	18,30	213,50	70,59	74,53	18,30	213,50	74,07	76,87

Tabla 2.104. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de los elementos mayoritarios aniones: HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm), NO₃ (ppm) y TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg/L) referentes a las muestras de aguas de fuentes y manantiales.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	24,00	76,70	45,85	19,71	10,10	101,00	48,88	31,11
Cl	0,00	8,80	1,34	2,41	0,44	17,90	2,87	4,61
SO ₄	0,00	212,00	88,43	76,34	3,31	486,00	103,83	130,20
NO ₃	0,00	2,18	0,17	0,60	0,00	1,81	0,64	0,85
TAC	18,30	73,20	39,42	19,07	12,20	61,00	34,72	18,30
ST	130,00	544,00	311,85	143,19	10,00	616,00	166,85	130,00
	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
HCO ₃	0,00	31,90	9,42	12,50	18,30	91,50	44,58	22,33
Cl	0,00	32,40	5,37	8,51	0,00	12,20	2,51	3,04
SO ₄	1,63	245,00	81,12	70,91	3,56	261,00	101,98	88,43
NO ₃	0,00	1,20	0,18	0,45	0,00	4,51	0,53	1,28
TAC	16,40	12,20	67,10	43,64	16,30	18,30	91,50	44,58
ST	161,54	23,00	376,90	170,99	103,56	20,00	425,00	194,62

Tabla 2.105. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de los elementos mayoritarios aniones: HCO₃ (ppm), Cl (ppm), SO₄ (ppm), NO₃ (ppm) y TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg/L) y ST: Sólidos Totales (mg/L) referentes a las muestras de aguas de ríos y arroyos.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	2,31	6,07	3,77	1,45	0,68	3,82	2,53	1,14
Mg	0,60	3,02	1,70	0,82	0,15	1,92	1,13	0,60
Na	0,76	2,24	1,22	0,54	0,37	1,52	0,78	0,44
K	1,72	5,46	3,07	1,64	0,60	4,13	2,08	1,29
Si	1,78	3,46	2,49	0,71	0,70	3,40	1,76	0,98

	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	1,41	4,13	2,55	1,06	1,31	6,10	2,55	1,62
Mg	0,25	1,70	0,85	0,57	0,38	2,24	0,94	0,63
Na	0,28	1,33	0,56	0,35	0,23	1,10	0,66	0,32
K	0,37	4,69	1,78	1,68	0,29	3,31	1,64	1,04
Si	0,76	3,01	1,54	0,87	1,13	3,14	1,69	0,67

Tabla 2.106. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de las concentraciones de los elementos mayoritarios cationes: Ca, Mg, Na, K y Si en mg L⁻¹ (ppm) para las muestras de aguas de los suelos.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	0,48	24,81	7,95	10,01	0,80	27,90	8,47	11,06
Mg	0,59	10,16	3,35	4,31	0,29	11,80	3,60	4,97
Na	0,59	41,20	7,63	14,84	0,65	44,20	8,69	15,74
K	0,25	1,55	0,60	0,48	0,12	1,57	0,54	0,50
Si	1,56	10,45	6,07	3,22	1,41	10,10	5,46	3,00

	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	1,22	27,72	8,45	10,66	0,94	23,49	7,82	9,67
Mg	0,37	11,48	3,40	4,64	0,41	10,23	3,37	4,42
Na	0,61	43,85	8,45	15,68	0,51	43,18	8,71	15,29
K	0,11	1,45	0,50	0,46	0,07	1,65	0,60	0,53
Si	1,55	9,10	5,19	2,71	1,80	9,91	5,67	2,89

Tabla 2.107. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de las concentraciones de los elementos mayoritarios cationes: Ca, Mg, Na, K y Si en mg L⁻¹ (ppm) para las muestras de aguas de fuentes y manantiales.

	PERIODO DE MUESTREO 1				PERIODO DE MUESTREO 2			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	0,51	42,75	19,10	13,76	1,69	45,10	17,78	14,03
Mg	0,56	35,02	14,69	11,16	0,60	37,90	13,53	11,81
Na	0,47	5,24	2,80	1,40	0,81	14,00	3,63	3,29
K	0,13	1,02	0,71	0,28	0,22	1,28	0,72	0,30
Si	1,91	4,60	3,36	0,63	1,76	5,61	3,43	0,87

	PERIODO DE MUESTREO 3				PERIODO DE MUESTREO 4			
	Mín	Máx	Media	Desv. típ.	Mín	Máx	Media	Desv. típ.
Ca	2,08	33,50	17,48	10,65	1,83	39,78	20,32	13,53
Mg	0,69	25,47	12,61	8,79	0,68	32,63	15,22	11,41
Na	1,19	20,82	4,90	5,10	0,93	7,83	3,57	1,81
K	0,15	1,46	0,75	0,34	0,14	1,54	0,88	0,43
Si	2,09	4,47	3,53	0,58	2,00	4,40	3,51	0,62

Tabla 2.108. Estadísticos descriptivos para los períodos de muestreo de las concentraciones de los elementos mayoritarios cationes: Ca, Mg, Na, K y Si en mg L⁻¹ (ppm) para las muestras de aguas de ríos y arroyos.

2.4.5. ANEJOS

2.4.5.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS HIDROQUÍMICO

Tabla 2.109. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de los suelos (S1 a S7) obtenidos en el periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
S1	Mio	19,00	5,06	318,00	400,00	27,50	4,40	6,53	102,00
S2	Carb	18,50	5,17	229,10	381,00	50,00	5,16	2,84	49,10
S3	Agu	20,00	6,60	142,00	434,00	10,00	4,64	5,55	23,30
S4	Lua	19,00	5,35	235,50	405,00	0,00	2,54	2,24	73,20
S5	Cua	18,70	6,25	163,00	392,00	20,10	2,60	8,45	18,80
S6	Carb	19,00	5,56	185,90	424,00	20,00	4,30	6,43	18,00
S7	Lua	18,90	5,97	92,20	426,00	0,00	2,81	5,62	3,33

Tabla 2.110. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) obtenidos en el periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	TAC	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
F1	Mio	15,30	8,06	366,00	403,00	201,30	192,00	3,85	9,13	<1
F2	Carb	18,00	6,50	82,50	417,00	30,50	73,00	3,09	3,08	5,93
F3	Agu	18,80	6,74	128,60	406,00	42,70	52,00	1,49	3,77	<1
F4	Lua	18,60	6,50	102,50	410,00	36,60	53,00	1,74	2,98	5,42
F5	Cua	18,30	6,81	30,10	362,00	18,30	19,60	1,49	<1	3,74
F6	Carb	18,30	6,74	236,60	424,00	122,00	136,00	1,59	20,30	<1
F7	Lua	18,50	6,00	44,80	417,00	18,30	34,00	1,53	7,64	<1

Tabla 2.111. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg L^{-1}); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}); ST: Sólidos Totales (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl^- : cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) obtenidos en el periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Tª	pH	CE	Eh	OD	TAC	ST	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
W1	13,10	4,70	557,00	544,00	5,10	18,30	544,00	24,00	8,80	204,00	<1
W2	14,70	8,62	332,00	337,00	5,20	73,20	322,00	73,60	1,42	69,10	<1
W3	14,30	7,74	396,00	322,00	4,75	54,90	370,00	40,30	1,77	119,00	<1
W4	15,00	6,27	586,00	317,00	4,85	30,50	430,00	31,50	2,30	148,00	<1
W5	14,90	7,43	453,00	316,00	3,65	36,60	426,00	34,10	1,79	167,00	<1
W6	14,90	8,47	66,10	322,00	4,25	30,50	156,00	32,50	<0.25	7,44	<1
W7	16,20	8,34	252,00	253,00	3,35	30,50	276,00	32,10	1,29	58,70	<1
W8	13,30	8,05	28,90	1019,00	4,70	18,30	130,00	31,00	<0.25	1,49	<1
W9	13,40	8,40	21,60	973,00	3,85	18,30	132,00	30,40	<0.25	<1	<1
W10	12,70	8,77	27,10	339,00	3,55	24,40	162,00	48,10	<0.25	4,27	2,18
W11	15,80	8,19	616,00	362,00	4,35	61,00	528,00	72,10	<0.25	212,00	<1
W12	15,50	8,43	293,00	365,00	4,30	54,90	274,00	76,70	<0.25	69,20	<1
W13	15,40	8,40	329,00	377,00	4,20	61,00	304,00	69,70	<0.25	89,40	<1

Tabla 2.112. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4 : sulfatos; NO_3 : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) obtenidos en el periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3
S1	Mio	14,20	4,86	231,00	400,00	80,60	1,65	12,40	58,60
S2	Carb	11,70	5,52	67,90	476,00	0,00	3,21	3,26	19,60
S3	Agu	11,40	6,70	38,20	465,00	0,00	<0.25	3,43	<1
S4	Lua	12,40	4,83	49,50	509,00	0,00	0,57	4,86	11,02
S5	Cua	12,10	5,98	33,30	520,00	65,20	2,49	6,46	6,24
S6	Carb	14,40	5,99	46,10	408,00	30,80	1,38	4,94	<1
S7	Lua	15,50	5,95	40,10	439,00	0,00	2,82	9,21	<1

Tabla 2.113. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4 : sulfatos; NO_3 : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) obtenidos en el periodo de muestreo 2 otoño 2010).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	TAC	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3
F1	Mio	14,40	7,18	207,00	495,00	207,40	189,00	3,23	10,60	<1
F2	Carb	11,90	6,04	54,10	469,00	24,40	60,70	1,87	3,76	3,73
F3	Agu	11,40	6,61	62,70	536,00	30,50	35,70	1,42	5,66	0,00
F4	Lua	9,80	6,67	48,50	445,00	24,40	61,80	1,38	3,58	2,51
F5	Cua	12,20	5,90	25,70	521,00	12,20	0,00	1,09	3,35	<1
F6	Carb	15,10	7,22	238,00	454,00	128,10	112,00	0,69	26,60	<1
F7	Lua	14,10	6,05	23,30	421,00	15,25	0,00	0,36	6,34	<1

Tabla 2.114. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg L^{-1}); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}); ST: Sólidos Totales (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4 : sulfatos; NO_3 : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) obtenidos en el periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Tª	pH	CE	Eh	OD	TAC	ST	HCO_3	Cl	SO_4	NO_3
W1	4,20	4,48	719,00	555,00	9,50	18,30	616,00	101,00	17,90	486,00	<1
W2	4,00	7,16	351,00	507,00	10,25	48,80	160,00	92,20	1,92	85,70	<1
W3	3,80	6,94	379,00	506,00	10,40	42,70	196,00	91,00	3,44	122,00	1,69
W4	7,90	7,07	113,00	326,00	3,40	12,20	112,00	64,50	2,09	68,40	<1
W5	8,40	7,00	210,00	376,00	5,10	36,60	202,00	55,60	3,17	122,00	<1
W6	4,20	7,27	76,50	469,00	9,60	30,50	98,00	34,50	1,32	15,10	<1
W7	4,90	7,11	213,00	463,00	8,30	30,50	112,00	17,70	2,11	52,00	1,54
W8	7,40	7,30	30,00	416,00	6,00	18,30	20,00	29,60	0,71	4,88	<1
W9	7,70	7,15	20,70	424,00	7,20	18,30	10,00	10,10	1,18	3,31	1,81
W10	7,50	7,37	35,40	443,00	6,70	24,40	15,00	63,20	0,44	4,45	<1
W11	8,30	7,36	524,00	341,00	6,25	54,90	334,00	20,50	1,11	221,00	<1
W12	8,00	7,47	258,00	361,00	7,20	54,90	130,00	28,40	1,01	73,80	1,54
W13	8,10	7,40	305,00	349,00	7,65	61,00	164,00	27,20	0,87	91,20	1,78

Tabla 2.115. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) obtenidos en el periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
S1	Mio	14,50	6,27	77,70	422,00	12,70	0,42	9,60	7,14
S2	Carb	8,50	7,37	25,60	420,00	0,00	0,83	2,30	2,63
S3	Agu	9,00	6,33	26,40	447,00	16,10	0,61	1,79	<1
S4	Lua	14,50	6,36	47,50	461,00	0,00	0,34	2,31	12,60
S5	Cua	14,50	6,90	19,90	475,00	31,00	<0.25	2,12	<1
S6	Carb	7,50	6,41	47,20	501,00	29,70	0,98	3,55	1,26
S7	Lua	12,00	6,74	40,40	509,00	21,20	<0.25	3,02	3,63

Tabla 2.116. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) obtenidos en el periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	TAC	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
F1	Mio	9,50	8,12	291,00	551,00	213,50	205,00	2,99	8,53	<1
F2	Carb	8,50	6,91	51,30	446,00	24,40	51,40	1,33	1,64	3,68
F3	Agu	9,00	6,43	47,40	455,00	42,70	26,50	0,70	1,98	<1
F4	Lua	8,50	6,35	51,70	480,00	30,50	32,40	0,80	1,93	3,97
F5	Cua	7,50	6,93	23,00	488,00	18,30	0,00	0,28	1,40	<1
F6	Carb	7,50	6,48	253,00	515,00	134,20	138,00	1,54	4,90	<1
F7	Lua	7,50	6,78	20,30	507,00	30,50	0,00	0,28	4,61	<1

Tabla 2.117. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg L^{-1}); medidos *in situ*; TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}); ST: Sólidos Totales (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) obtenidos en el periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Tª	pH	CE	Eh	OD	TAC	ST	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
W1	4,70	4,90	578,00	550,00	8,45	12,20	376,90	0,00	32,40	245,00	<1
W2	3,70	7,10	325,00	508,00	8,80	67,10	203,00	10,50	5,02	85,80	1,18
W3	3,90	6,90	382,00	490,00	9,10	48,80	245,00	0,00	7,76	115,00	<1
W4	7,60	6,31	374,00	359,00	6,40	30,50	256,00	0,00	1,46	135,00	<1
W5	8,20	6,67	285,00	354,00	8,20	36,60	206,00	0,00	4,17	137,00	<1
W6	3,70	7,30	84,40	467,00	9,00	42,70	76,00	28,60	5,85	16,60	<1
W7	4,60	7,20	254,00	421,00	9,38	48,80	173,00	0,00	6,47	65,30	<1
W8	7,50	7,59	27,80	402,00	5,55	30,50	61,00	12,60	1,83	2,16	<1
W9	7,30	7,70	22,60	359,00	5,50	36,60	29,00	10,30	2,86	1,63	<1
W10	7,60	7,52	25,70	400,00	5,00	30,50	23,00	0,00	0,00	2,51	<1
W11	7,40	7,68	368,00	379,00	4,90	54,90	258,00	0,00	0,49	128,00	<1
W12	7,20	7,75	232,00	397,00	5,60	67,10	147,00	28,60	0,51	54,00	<1
W13	7,50	7,73	254,00	396,00	5,85	61,00	169,00	31,90	1,02	66,60	1,20

Tabla 2.118. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) obtenidos en el periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
S1	Mio	20,40	5,75	19,40	406,00	19,10	1,20	3,56	1,15
S2	Carb	20,90	6,46	47,40	433,00	15,00	1,14	3,23	11,60
S3	Agu	20,10	5,81	28,40	458,00	13,80	1,65	3,34	9,12
S4	Lua	20,20	4,03	195,00	518,00	0,00	1,48	4,17	54,70
S5	Cua	19,90	5,62	37,40	520,00	0,00	1,07	3,68	9,33
S6	Carb	21,50	6,79	30,10	524,00	15,80	1,29	4,62	1,32
S7	Lua	20,00	6,72	27,60	527,00	0,00	1,75	3,64	2,40

Tabla 2.119. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) obtenidos en el periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Litología	Tª	pH	CE	Eh	TAC	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
F1	Mio	12,00	8,15	343,00	461,00	213,50	206,00	4,67	9,92	<1
F2	Carb	10,00	6,02	53,00	454,00	30,50	10,00	2,24	3,16	5,04
F3	Agu	9,00	6,81	46,00	479,00	42,70	13,00	2,04	4,38	2,46
F4	Lua	9,00	6,43	52,50	520,00	36,60	20,00	1,76	3,66	4,30
F5	Cua	8,00	6,86	19,50	517,00	18,30	4,00	1,32	3,26	1,35
F6	Carb	10,00	7,55	234,00	554,00	152,50	108,00	2,05	18,50	<1
F7	Lua	9,00	5,84	25,80	544,00	24,40	0,00	1,16	7,28	<1

Tabla 2.120. Parámetros físico-químicos (Tª: temperatura (°C); pH; CE: conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); Eh: potencial óxido-reducción (mV); OD: oxígeno disuelto (mg L^{-1}); TAC: Alcalinidad Total Carbonatada (mg L^{-1}); ST: Sólidos Totales (mg L^{-1}) y aniones (HCO_3^- : bicarbonatos; Cl: cloruros; SO_4^{2-} : sulfatos; NO_3^- : nitratos) con concentraciones medias en mg L^{-1} de las muestras de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) obtenidos en el periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Tª	pH	CE	Eh	OD	TAC	ST	HCO_3^-	Cl	SO_4^{2-}	NO_3^-
W1	11,50	4,85	523,00	579,00	6,70	18,30	371,00	25,00	12,20	217,00	<1
W2	12,00	7,72	301,00	490,00	6,95	67,10	205,00	60,00	1,66	95,50	<1
W3	12,10	6,95	386,00	489,00	5,80	42,70	254,00	42,00	2,80	140,00	<1
W4	12,90	6,35	408,00	368,00	5,70	24,40	425,00	6,00	1,97	261,00	<1
W5	12,60	6,30	614,00	366,00	3,90	36,60	260,00	36,00	2,56	150,00	<1
W6	12,90	7,56	82,20	423,00	5,95	30,50	51,00	16,00	1,40	15,00	4,51
W7	13,10	7,23	276,00	394,00	5,00	48,80	169,00	35,00	3,44	83,20	<1
W8	10,10	7,39	26,60	427,00	5,20	30,50	54,00	8,00	1,08	4,62	1,29
W9	10,00	7,51	22,50	439,00	5,75	24,40	20,00	5,00	1,24	3,56	1,08
W10	10,30	7,36	25,70	499,00	6,00	30,50	28,00	11,00	<0,25	3,96	<1
W11	9,40	8,13	506,00	483,00	9,50	91,50	356,00	23,00	1,39	214,00	<1
W12	9,80	7,94	259,00	506,00	5,45	73,20	157,00	61,00	1,40	61,50	<1
W13	9,70	7,87	306,00	480,00	5,40	61,00	180,00	60,00	1,51	76,40	<1

2.4.5. ANEJOS

2.4.5.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS GEOQUÍMICO DE LAS AGUAS

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
S1	Mio	4,82	1,97	0,98	5,46	1,91	96,79	751,84	1480,74	46,36
<i>D.Típica</i>		0,12	0,06	0,02	0,08	0,14	2,72	10,85	32,60	0,47
S2	Carb	4,26	1,68	0,77	3,35	1,78	1015,26	0,34	0,35	71,42
<i>D.Típica</i>		0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	16,81	0,00	0,00	1,47
S3	Agu	2,49	1,08	0,76	5,19	3,46	110,73	479,84	150,37	27,78
<i>D.Típica</i>		0,06	0,03	0,02	0,07	0,05	0,01	7,58	0,00	1,10
S4	Lua	4,14	2,34	2,24	2,09	3,37	200,00	1191,71	517,02	51,52
<i>D.Típica</i>		0,07	0,01	0,03	0,05	0,04	3,50	0,00	0,01	0,27
S5	Cua	2,31	0,60	1,65	1,91	1,90	180,32	398,24	260,65	40,08
<i>D.Típica</i>		0,11	0,03	0,04	0,05	0,04	4,10	26,20	5,01	2,13
S6	Carb	6,07	3,02	1,19	1,72	2,73	210,00	60,70	3,83	20,91
<i>D.Típica</i>		0,15	0,07	0,01	0,02	0,05	3,55	6,14	0,05	0,17
S7	Lua	2,33	1,22	0,96	1,78	2,30	142,92	292,76	12,60	8,71
<i>D.Típica</i>		0,01	0,00	0,03	0,04	0,03	2,51	0,01	0,31	0,03

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
S1	Mio	478,39	19,68	4,48	3,26	10,38	0,61	0,53	0,63	0,14
<i>D.Típica</i>		16,46	0,79	0,06	0,10	0,11	0,00	0,04	0,02	0,00
S2	Carb	407,55	22,06	18,44	4,66	8,87	0,12	<0,28	<0,125	0,37
<i>D.Típica</i>		0,01	1,04	0,23	0,03	0,08	0,00			0,00
S3	Agu	326,18	32,89	2,85	1,83	3,56	0,19	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,01	1,58	0,07	0,05	0,07	0,00			
S4	Lua	251,52	27,00	5,83	4,45	3,92	0,40	<0,28	<0,125	0,27
<i>D.Típica</i>		0,01	0,87	0,14	0,09	0,14	0,01			0,01
S5	Cua	169,82	16,28	1,93	1,08	7,32	0,64	0,40	0,31	0,09
<i>D.Típica</i>		7,02	1,12	0,10	0,05	0,21	0,02	0,00	0,04	0,01
S6	Carb	63,25	17,45	1,02	0,12	12,40	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,36	0,11	0,05	0,00	0,13				
S7	Lua	92,26	6,70	6,01	1,20	9,42	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		1,65	0,05	0,11	0,02	0,45				

Tabla 2.121. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) expresados en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) del periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
F1	Mio	19,85	9,12	41,24	1,55	7,71	1001,37	1803,33	69,31	87,14
<i>D.Típica</i>		0,35	0,18	1,22	0,07	0,10	34,77	6,45	2,91	3,72
F2	Carb	0,48	0,97	3,64	0,96	10,45	8,42	12,58	1,22	5,48
<i>D.Típica</i>		0,00	0,00	0,08	0,03	0,04	0,29	0,84	0,03	0,05
F3	Agu	3,50	0,87	2,34	0,25	6,90	276,39	7,72	0,23	0,46
<i>D.Típica</i>		0,00	0,01	0,02	0,00	0,16	0,05	0,73	0,01	0,02
F4	Lua	3,73	0,96	2,39	0,28	7,55	54,70	5,43	0,12	0,45
<i>D.Típica</i>		0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,39	0,24	0,01	0,03
F5	Cua	1,53	0,59	0,93	0,48	1,56	15,57	26,42	2,34	19,86
<i>D.Típica</i>		0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,70	0,57	0,07	0,88
F6	Carb	24,81	10,16	2,34	0,42	6,38	44,82	10,52	0,54	13,77
<i>D.Típica</i>		0,32	0,17	0,01	0,00	0,05	0,06	0,56	0,01	0,27
F7	Lua	1,71	0,76	0,59	0,29	1,94	73,46	116,82	12,46	2,27
<i>D.Típica</i>		0,03	0,00	0,01	0,00	0,06	0,23	3,47	0,25	0,04

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
F1	Mio	67,49	451,23	1,98	1,06	11,77	<0,53	<0,28	3,89	<0,012
<i>D.Típica</i>		2,54	3,65	0,06	0,05	0,28			0,11	
F2	Carb	29,23	10,89	3,21	<0,25	0,48	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,48	0,23	0,03		0,00				
F3	Agu	8,88	26,84	1,02	0,30	0,46	<0,53	<0,28	1,01	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,21	0,67	0,02	0,01	0,03			0,08	
F4	Lua	1,37	30,12	1,12	0,51	0,24	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,03	0,74	0,05	0,02	0,00				
F5	Cua	9,04	15,01	0,38	0,06	1,72	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,48	0,55	0,01	0,00	0,07				
F6	Carb	6,71	37,26	0,42	<0,25	0,47	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,06	1,27	0,02		0,04				
F7	Lua	15,37	2,95	3,15	1,25	1,91	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,13	0,02	0,04	0,01	0,02				

Tabla 2.122. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de fuentes (F1 a F7) del periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W1	Carb	32,36	25,69	5,24	0,89	4,60	4100,99	8258,20	3133,65	19,40
<i>D.Típica</i>		1,34	0,07	0,14	0,00	0,00	0,01	0,10	0,01	0,21
W2	Carb	25,60	17,79	4,01	0,85	3,51	114,41	426,33	399,95	14,68
<i>D.Típica</i>		0,08	0,57	0,09	0,01	0,01	0,01	2,42	0,54	0,29
W3	Carb	26,21	19,44	4,03	0,79	3,23	348,47	531,18	760,58	14,90
<i>D.Típica</i>		0,81	0,30	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,18
W4	Carb	29,24	23,78	3,49	1,02	3,36	848,44	868,21	1373,98	18,16
<i>D.Típica</i>		0,77	0,14	0,04	0,03	0,05	0,00	5,89	0,02	0,29
W5	Carb	29,93	24,03	3,60	0,99	3,35	981,96	212,59	1415,40	17,36
<i>D.Típica</i>		0,16	0,92	0,01	0,02	0,11	0,03	2,91	0,05	0,27
W6	Carb	4,05	2,18	1,40	0,41	3,11	157,65	34,98	5,89	5,81
<i>D.Típica</i>		0,06	0,01	0,02	0,00	0,01	0,92	0,89	0,05	0,04
W7	Mio	14,71	11,40	2,23	0,82	3,02	387,39	115,46	532,97	11,61
<i>D.Típica</i>		0,47	0,10	0,00	0,02	0,04	0,00	0,71	0,00	0,13

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W1	Carb	270,29	93,09	278,58	242,27	52,35	0,35	<0,28	<0,125	0,52
<i>D.Típica</i>		5,80	0,66	5,04	2,27	0,61	0,01			0,02
W2	Carb	14,73	146,45	42,29	4,45	12,12	1,20	2,81	2,33	0,17
<i>D.Típica</i>		0,16	4,49	0,05	0,02	0,03	0,01	0,03	0,01	0,00
W3	Carb	83,73	128,68	68,35	57,35	4,45	0,25	<0,28	<0,125	0,22
<i>D.Típica</i>		0,41	2,98	1,01	1,82	0,02	0,01			0,01
W4	Carb	91,50	97,36	87,86	77,84	5,60	0,21	<0,28	<0,125	0,22
<i>D.Típica</i>		0,43	2,02	0,55	1,07	0,05	0,01			0,01
W5	Carb	89,89	115,16	89,72	79,85	1,83	<0,53	<0,28	<0,125	0,20
<i>D.Típica</i>		0,56	2,50	1,35	1,85	0,03				0,01
W6	Carb	6,20	22,44	1,10	0,16	1,33	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,09	0,35	0,03	0,00	0,03				
W7	Mio	34,40	64,70	35,03	30,17	2,32	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,53	2,03	0,26	0,60	0,06				

Tabla 2.123. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W1 a W7) del periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W8	Lua	0,78	0,56	1,25	0,13	4,00	66,02	24,29	2,65	1,45
<i>D.Típica</i>		0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,64	0,75	0,03	0,10
W9	Cua	0,51	0,57	0,47	0,21	1,91	45,20	16,61	1,48	3,48
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	0,02	0,01	0,04	0,19	0,68	0,03	0,08
W10	Agu	1,96	0,86	1,13	0,77	3,79	321,83	13,92	2,25	6,41
<i>D.Típica</i>		0,06	0,01	0,05	0,00	0,01	3,74	0,27	0,03	0,13
W11	Carb	42,75	35,02	2,76	0,90	3,62	131,48	72,16	211,41	13,16
<i>D.Típica</i>		0,98	0,29	0,01	0,01	0,03	3,36	0,70	0,00	0,20
W12	Lua	18,76	14,06	3,43	0,64	3,06	146,45	23,32	16,83	14,66
<i>D.Típica</i>		0,10	0,03	0,14	0,02	0,06	1,09	1,39	0,17	0,11
W13	Carb	21,45	15,58	3,35	0,78	3,07	159,39	29,40	38,49	14,56
<i>D.Típica</i>		0,10	0,27	0,17	0,04	0,03	1,42	1,54	0,25	0,23

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W8	Lua	7,62	14,96	1,13	0,36	1,27	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,04	0,25	0,02	0,01	0,02				
W9	Cua	9,94	10,98	0,42	0,06	0,76	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,14	0,26	0,01	0,01	0,02				
W10	Agu	7,33	19,09	1,12	0,33	0,69	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,10	0,79	0,03	0,01	0,01				
W11	Carb	25,46	173,20	27,77	4,45	1,10	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,34	2,81	0,15	0,04	0,04				
W12	Lua	5,35	161,51	2,42	0,32	0,83	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,01	2,57	0,04	0,01	0,01				
W13	Carb	7,72	160,26	5,38	0,70	1,26	<0,53	<0,28	<0,125	<0,012
<i>D.Típica</i>		0,05	1,26	0,04	0,01	0,01				

Tabla 2.124. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W8 a W13) del periodo de muestreo 1 (primavera 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
S1	Mio	3,40	1,35	0,37	4,13	1,73	16,94	415,01	85,29	24,82
<i>D.Típica</i>		0,08	0,03	0,01	0,02	0,04	2,14	43,68	4,64	0,79
S2	Carb	3,49	1,36	0,53	3,10	1,13	56,99	472,00	108,71	46,30
<i>D.Típica</i>		0,03	0,01	0,01	0,05	0,06	6,52	29,15	8,98	1,23
S3	Agu	1,64	0,65	0,57	2,70	3,40	177,14	1106,22	24,06	18,61
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,01	0,04	0,11	15,34	58,30	1,55	0,42
S4	Lua	2,04	0,92	0,71	1,95	0,70	68,73	968,91	96,96	17,52
<i>D.Típica</i>		0,01	0,01	0,01	0,10	0,00	2,84	22,22	5,37	0,43
S5	Cua	0,68	0,15	1,28	0,88	0,90	1132,15	584,95	120,37	14,37
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	0,01	0,03	0,05	74,85	53,27	2,88	0,35
S6	Carb	3,82	1,92	1,52	0,60	2,68	25,99	63,24	19,72	9,31
<i>D.Típica</i>		0,02	0,02	0,07	0,02	0,05	1,72	3,18	0,77	0,53
S7	Lua	2,65	1,54	0,45	1,22	1,75	58,01	313,40	18,24	10,81
<i>D.Típica</i>		0,04	0,06	0,03	0,05	0,06	4,73	13,82	0,43	0,17

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
S1	Mio	302,27	14,67	2,10	0,28	2,40	<0,50	0,30	0,33	<0,05
<i>D.Típica</i>		20,45	0,65	0,30	0,03	0,20		0,10	0,03	
S2	Carb	322,18	17,98	9,50	1,36	3,70	0,54	<0,30	0,19	<0,05
<i>D.Típica</i>		19,48	0,73	1,10	0,05	0,20	0,01		0,01	
S3	Agu	320,67	15,51	1,80	1,09	1,60	<0,50	0,80	0,35	<0,05
<i>D.Típica</i>		17,44	0,10	0,10	0,01	0,10		0,01	0,02	
S4	Lua	344,96	8,58	2,40	1,52	2,20	<0,50	0,40	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		18,68	0,29	0,10	0,07	0,00		0,01		
S5	Cua	54,55	3,33	1,70	0,84	1,60	1,02	0,60	0,49	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,64	0,03	0,00	0,05	0,10	0,03	0,01	0,02	
S6	Carb	73,45	10,49	0,80	<0,25	1,60	<0,50	<0,30	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		4,57	0,11	0,00		0,10				
S7	Lua	20,46	6,51	8,30	1,36	5,60	<0,50	<0,30	0,33	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,36	0,66	0,50	0,01	0,30			0,01	

Tabla 2.125. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) del periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
F1	Mio	20,56	9,86	44,20	1,57	6,24	<3,00	<1,00	11,50	71,76
<i>D.Típica</i>		0,50	0,21	0,59	0,03	0,06			0,21	2,16
F2	Carb	46,96	26,86	8,39	1,49	13,65	61,62	149,69	36,51	36,52
<i>D.Típica</i>		0,56	0,35	0,15	0,06	0,06	4,87	13,19	0,26	2,06
F3	Agu	0,80	0,93	5,15	0,52	10,10	<3,00	3,51	1,03	4,49
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,13	0,02	0,27		0,99	0,03	0,08
F4	Lua	4,19	0,98	3,46	0,23	6,26	<3,00	2,05	<1,00	0,35
<i>D.Típica</i>		0,01	0,01	0,10	0,01	0,09		0,45		0,02
F5	Cua	3,61	0,93	3,29	0,27	6,41	<3,00	2,67	<1,00	<0,25
<i>D.Típica</i>		0,08	0,02	0,10	0,01	0,13		0,25		
F6	Carb	1,02	0,29	0,72	0,35	1,77	<3,00	10,09	<1,00	8,19
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	0,01	0,01	0,02		0,94		0,09
F7	Lua	27,91	11,84	3,39	0,71	6,05	13,85	2,39	2,53	8,61
<i>D.Típica</i>		0,74	0,60	0,12	0,01	0,11	0,49	0,21	0,15	0,06

F1	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
<i>D.Típica</i>	Mio	<5,00	406,00	<0,40	<0,25	1,00	<0,50	<0,30	3,87	<0,05
F2			12,68			0,10			0,09	
<i>D.Típica</i>	Carb	22,03	69,80	5,10	0,40	2,00	<0,50	<0,30	0,21	<0,05
F3		1,27	5,17	0,30	0,02	0,20			0,01	
<i>D.Típica</i>	Agu	7,84	10,19	3,40	<0,25	<0,10	<0,50	0,40	<0,13	<0,05
F4		0,55	0,55	0,30				0,01		
<i>D.Típica</i>	Lua	<5,00	37,13	1,40	0,34	0,10	<0,50	<0,30	1,25	<0,05
F5			0,59	0,10	0,01	0,00			0,04	
<i>D.Típica</i>	Cua	<5,00	33,38	1,30	0,61	<0,10	<0,50	<0,30	0,37	<0,05
F6			1,35	0,10	0,02				0,03	
<i>D.Típica</i>	Carb	<5,00	8,18	<0,40	<0,25	<0,10	<0,50	<0,30	<0,13	<0,05
F7			0,28							
<i>D.Típica</i>	Lua	<5,00	45,73	<0,40	<0,25	<0,10	<0,50	<0,30	<0,13	<0,05
F1			5,07							

Tabla 2.126. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de fuentes (F1 a F7) del periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W1	Carb	41,43	32,91	13,97	1,11	5,61	3347,10	30015,40	2238,85	14,81
<i>D.Típica</i>		1,21	0,67	0,37	0,01	0,07	154,30	1381,60	87,33	0,05
W2	Carb	21,52	15,74	3,81	0,78	3,56	193,12	144,13	74,51	9,96
<i>D.Típica</i>		0,92	0,56	0,18	0,01	0,12	21,34	7,24	2,19	0,23
W3	Carb	23,18	17,26	4,30	0,85	3,53	509,46	1992,70	291,82	10,77
<i>D.Típica</i>		0,26	0,75	0,11	0,02	0,06	40,31	235,56	7,17	0,51
W4	Carb	10,56	9,23	2,22	0,83	3,39	2732,37	200,69	673,09	14,24
<i>D.Típica</i>		0,30	0,09	0,07	0,01	0,09	156,36	16,84	33,09	0,09
W5	Carb	24,80	19,19	4,10	0,86	3,64	919,84	1800,75	755,93	11,75
<i>D.Típica</i>		0,51	0,88	0,16	0,01	0,15	63,83	76,83	30,56	0,12
W6	Carb	6,04	2,99	2,12	0,46	3,31	55,52	30,12	8,34	4,89
<i>D.Típica</i>		0,22	0,01	0,04	0,01	0,03	2,96	3,06	0,22	0,14
W7	Mio	13,21	9,01	3,15	0,71	3,34	512,76	764,03	195,40	9,19
<i>D.Típica</i>		0,24	0,16	0,02	0,01	0,11	24,17	43,80	6,22	0,41

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W1	Carb	348,94	106,97	390,60	266,10	220,70	<0,50	3,60	0,67	<0,05
<i>D.Típica</i>		45,78	3,08	37,50	0,98	0,70		0,30	0,08	
W2	Carb	12,47	95,91	8,00	1,68	0,70	<0,50	<0,30	0,41	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,72	1,99	0,40	0,01	0,00			0,02	
W3	Carb	54,55	100,48	41,10	22,93	14,00	<0,50	<0,30	0,47	<0,05
<i>D.Típica</i>		3,55	5,51	1,70	1,26	1,10			0,03	
W4	Carb	17,97	26,81	23,50	21,55	0,70	<0,50	<0,30	0,37	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,61	0,90	0,80	0,47	0,00			0,04	
W5	Carb	60,02	93,71	47,00	32,68	11,0	<0,50	<0,30	0,44	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,66	4,95	2,40	0,68	0,3			0,04	
W6	Carb	<5,00	25,08	1,90	0,26	0,50	<0,50	<0,30	0,27	<0,05
<i>D.Típica</i>			1,06	0,10	0,02	0,00			0,01	
W7	Mio	25,71	60,92	18,90	10,51	5,30	<0,50	<0,30	0,41	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,63	6,80	1,30	0,05	0,30			0,02	

Tabla 2.127. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W1 a W7) del periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W8	Lua	2,33	0,69	1,89	0,22	3,42	54,26	34,24	4,66	1,28
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,02	0,00	0,08	2,86	1,90	0,15	0,01
W9	Cua	1,69	0,60	0,81	0,47	1,76	17,53	20,00	2,30	3,48
<i>D.Típica</i>		0,03	0,01	0,03	0,01	0,07	2,00	1,46	0,13	0,09
W10	Agu	2,05	0,67	1,29	0,33	2,62	42,97	37,13	5,15	2,92
<i>D.Típica</i>		0,01	0,00	0,04	0,00	0,03	1,37	0,76	0,33	0,05
W11	Carb	45,08	37,88	3,51	1,28	4,17	226,20	318,03	327,42	10,24
<i>D.Típica</i>		1,97	1,38	0,18	0,06	0,26	11,16	11,78	17,49	0,41
W12	Lua	18,18	13,54	2,96	0,67	3,08	126,95	112,31	29,54	10,29
<i>D.Típica</i>		0,96	0,30	0,04	0,04	0,08	6,50	1,94	0,02	0,15
W13	Carb	21,03	16,23	3,05	0,78	3,18	124,93	86,37	67,25	10,16
<i>D.Típica</i>		0,54	0,22	0,06	0,03	0,09	11,01	6,59	2,78	0,52

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W8	Lua	6,96	16,93	1,60	0,46	0,90	<0,50	<0,30	0,41	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,40	0,93	0,10	0,01	0,00			0,01	
W9	Cua	<5.0	11,40	0,40	<0,25	0,40	<0,50	<0,30	0,36	<0,05
<i>D.Típica</i>			0,48	0,00		0,00			0,01	
W10	Agu	<5.0	13,78	0,90	0,28	0,50	<0,50	<0,30	0,38	<0,05
<i>D.Típica</i>			0,25	0,00	0,00	0,00			0,02	
W11	Carb	36,54	133,15	41,40	9,20	1,80	<0,50	<0,30	0,21	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,55	3,27	3,20	0,29	0,10			0,01	
W12	Lua	<5.0	101,11	2,60	0,66	0,70	<0,50	<0,30	0,36	<0,05
<i>D.Típica</i>			4,04	0,20	0,01	0,00			0,02	
W13	Carb	7,55	113,70	7,30	1,68	0,60	<0,50	<0,30	0,31	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,08	0,94	0,60	0,06	0,10			0,01	

Tabla 2.128. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y resto de metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W8 a w13) del periodo de muestreo 2 (otoño 2010).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
S1	Mio	4,13	1,54	0,35	4,69	1,70	68,14	542,02	100,81	34,70
<i>D.Típica</i>		0,16	0,05	0,01	0,09	0,04	0,71	9,13	1,38	0,16
S2	Carb	1,91	0,47	0,41	1,54	0,76	177,55	507,50	82,62	53,74
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,01	0,01	0,05	2,64	11,23	1,12	0,75
S3	Agu	1,41	0,42	0,47	3,58	3,01	1572,20	1373,87	17,16	11,76
<i>D.Típica</i>		0,04	0,01	0,02	0,06	0,05	12,30	24,86	0,07	0,13
S4	Lua	2,10	0,58	0,57	0,99	0,76	456,76	1111,71	58,42	18,28
<i>D.Típica</i>		0,07	0,03	0,01	0,02	0,01	13,87	22,66	1,08	0,20
S5	Cua	1,65	0,25	0,52	0,80	0,87	466,20	668,82	111,71	20,80
<i>D.Típica</i>		0,04	0,00	0,01	0,01	0,01	8,93	5,59	1,03	0,02
S6	Carb	3,74	1,70	1,33	0,50	2,33	855,37	284,74	13,67	8,72
<i>D.Típica</i>		0,08	0,02	0,02	0,00	0,03	9,41	3,54	0,12	0,16
S7	Lua	2,94	0,96	0,28	0,37	1,35	121,68	382,73	29,77	15,70
<i>D.Típica</i>		0,06	0,03	0,00	0,01	0,04	2,34	5,71	0,40	0,15

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
S1	Mio	125,64	17,14	<2,50	0,42	4,97	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,06	0,20		0,02	0,05				
S2	Carb	246,98	9,59	6,12	1,54	9,59	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,50	0,08	0,05	0,04	0,07				
S3	Agu	118,72	10,37	3,16	1,80	7,85	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,53	0,20	0,04	0,03	0,20				
S4	Lua	156,50	7,33	3,06	1,37	3,94	<0,50	0,14	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		3,54	0,13	0,10	0,03	0,17		0,02		
S5	Cua	98,72	8,15	<2,50	0,86	4,55	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,23	0,11		0,03	0,14				
S6	Carb	124,62	10,17	4,20	3,26	6,08	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,18	0,15	0,15	0,03	0,15				
S7	Lua	167,03	7,31	8,15	1,94	10,81	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,89	0,12	0,19	0,02	0,19				

Tabla 2.129. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) del periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
F1	Mio	19,39	8,68	43,85	1,45	6,40	1073,20	177,10	30,24	76,64
<i>D.Típica</i>		0,07	0,10	1,29	0,01	0,13	24,09	5,48	0,58	0,92
F2	Carb	1,22	0,92	4,77	0,44	9,10	63,30	110,54	2,44	6,31
<i>D.Típica</i>		0,04	0,02	0,10	0,01	0,12	1,12	1,11	0,06	0,06
F3	Agu	3,92	0,91	2,98	0,21	5,29	48,72	114,66	2,10	1,68
<i>D.Típica</i>		0,08	0,02	0,08	0,00	0,06	0,35	2,08	0,07	0,01
F4	Lua	4,00	0,92	3,14	0,25	6,14	30,40	51,61	1,48	1,35
<i>D.Típica</i>		0,06	0,02	0,09	0,00	0,06	0,32	1,14	0,03	0,02
F5	Cua	1,45	0,37	0,69	0,30	1,71	61,05	58,05	44,09	9,26
<i>D.Típica</i>		0,04	0,01	0,02	0,00	0,04	0,99	0,80	0,63	0,22
F6	Carb	27,72	11,48	3,12	0,72	6,14	70,83	59,76	14,98	11,56
<i>D.Típica</i>		1,16	0,45	0,03	0,01	0,10	1,98	1,33	0,59	0,16
F7	Lua	1,42	0,52	0,61	0,11	1,55	112,82	302,71	19,95	3,46
<i>D.Típica</i>		0,07	0,02	0,02	0,00	0,05	1,42	6,75	0,09	0,07

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
F1	Mio	45,12	419,99	<2,50	0,56	3,74	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,07	6,53		0,02	0,02				
F2	Carb	31,16	10,68	3,60	<0,05	5,04	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,09	0,12	0,03		0,17				
F3	Agu	25,29	32,09	<2,50	0,36	2,82	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,44	0,29		0,01	0,05				
F4	Lua	30,48	30,23	<2,50	0,76	2,68	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,97	0,55		0,01	0,09				
F5	Cua	31,18	9,34	5,04	1,00	2,98	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,40	0,11	0,16	0,03	0,04				
F6	Carb	31,15	46,04	<2,50	0,25	2,27	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,98	1,11		0,00	0,06				
F7	Lua	43,14	3,54	3,33	1,67	9,82	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,62	0,01	0,12	0,03	0,45				

Tabla 2.130. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de fuentes (F1 a F7) del periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W1	Carb	33,50	25,47	20,82	0,91	4,47	3489,86	13672,92	1975,51	15,42
<i>D.Típica</i>		1,82	0,84	0,66	0,00	0,04	48,03	141,44	16,73	0,11
W2	Carb	23,55	16,50	5,52	0,89	3,55	198,89	235,44	101,73	10,49
<i>D.Típica</i>		0,92	0,40	0,24	0,00	0,06	0,86	2,60	0,72	0,15
W3	Carb	27,37	20,04	7,60	0,90	3,81	935,06	2243,33	570,24	11,68
<i>D.Típica</i>		0,32	0,53	0,03	0,02	0,09	7,90	64,28	8,97	0,10
W4	Carb	24,17	19,35	2,28	0,96	3,46	8269,78	500,36	1534,88	17,35
<i>D.Típica</i>		0,35	0,44	0,04	0,01	0,08	110,56	5,15	49,59	0,12
W5	Carb	25,30	19,17	4,30	0,85	3,80	1536,38	1466,02	1431,70	12,25
<i>D.Típica</i>		1,11	0,54	0,11	0,02	0,09	0,32	10,59	19,15	0,16
W6	Carb	7,86	3,60	3,75	0,55	3,20	249,90	169,99	32,23	8,89
<i>D.Típica</i>		0,21	0,07	0,09	0,01	0,04	3,93	1,56	0,27	0,14
W7	Mio	17,87	11,38	5,08	0,94	3,76	2757,46	1237,16	423,90	14,40
<i>D.Típica</i>		0,36	0,09	0,07	0,03	0,01	43,43	11,47	7,25	0,10

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W1	Carb	288,04	89,80	239,71	147,43	94,38	<0,50	2,45	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		6,10	1,22	3,11	1,78	1,31		0,02		
W2	Carb	44,69	119,13	11,29	3,97	5,81	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,11	1,70	0,14	0,07	0,01				
W3	Carb	99,65	112,79	52,56	38,74	17,17	<0,50	2,48	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,14	1,85	0,61	0,08	0,30		0,07		
W4	Carb	66,37	45,29	46,43	47,87	7,54	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,71	0,66	1,11	1,21	0,14				
W5	Carb	90,02	75,72	48,12	45,17	11,53	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,40	0,96	0,13	0,59	0,11				
W6	Carb	60,87	33,13	3,15	0,58	5,97	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,22	0,66	0,05	0,01	0,16				
W7	Mio	74,46	71,48	27,63	20,78	9,72	<0,50	<1,00	<0,25	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,06	1,83	0,33	0,40	0,11				

Tabla 2.131. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W1 a W7) del periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W8	Lua	2,98	0,78	2,01	0,15	3,80	55,94	39,06	3,27	1,94
<i>D.Típica</i>		0,07	0,02	0,06	0,00	0,07	0,75	0,26	0,04	0,03
W9	Cua	2,08	0,69	1,19	0,38	2,09	279,06	175,05	15,51	5,64
<i>D.Típica</i>		0,06	0,01	0,06	0,02	0,01	2,64	2,08	0,26	0,02
W10	Agu	2,42	0,71	1,50	0,32	2,81	40,24	83,87	3,60	3,12
<i>D.Típica</i>		0,01	0,01	0,03	0,00	0,05	0,74	0,78	0,09	0,01
W11	Carb	27,19	22,39	3,02	0,81	3,95	1813,25	636,82	209,41	9,22
<i>D.Típica</i>		0,43	0,49	0,04	0,00	0,08	4,85	7,27	2,59	0,04
W12	Lua	15,86	11,21	2,96	0,61	3,47	459,02	697,45	84,84	10,81
<i>D.Típica</i>		0,41	0,07	0,11	0,00	0,06	3,03	5,16	1,78	0,07
W13	Carb	17,15	12,60	3,70	1,46	3,76	506,67	212,24	99,43	12,97
<i>D.Típica</i>		0,29	0,36	0,08	0,02	0,11	14,34	5,64	2,47	0,15

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W8	Lua	20,97	17,07	<2,50	0,43	2,61	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,19	0,31		0,00	0,06				
W9	Cua	34,76	13,11	<2,50	1,17	4,78	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,30	0,12		0,04	0,15				
W10	Agu	20,23	14,61	<2,50	0,31	3,75	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,54	0,16		0,01	0,03				
W11	Carb	88,35	88,41	31,74	8,55	7,58	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,11	1,16	0,49	0,03	0,17				
W12	Lua	43,33	89,54	7,22	5,40	6,46	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,57	0,53	0,17	0,13	0,12				
W13	Carb	33,36	84,01	8,39	2,94	8,37	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,32	1,43	0,32	0,09	0,21				

Tabla 2.132. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W8 a W13) del periodo de muestreo 3 (invierno 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
S1	Mio	1,45	0,47	0,31	2,17	1,52	269,31	717,61	66,98	18,59
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	0,01	0,06	0,03	5,43	13,55	2,59	0,36
S2	Carb	2,41	0,85	0,74	1,57	1,13	100,59	474,66	106,16	57,72
<i>D.Típica</i>		0,05	0,02	0,01	0,06	0,02	3,19	3,05	2,35	1,55
S3	Agu	2,32	0,75	0,70	2,27	3,14	367,37	1303,56	26,87	21,96
<i>D.Típica</i>		0,01	0,01	0,01	0,06	0,04	2,74	43,98	0,26	0,44
S4	Lua	6,10	2,24	0,95	3,31	1,53	206,07	3155,30	258,83	56,75
<i>D.Típica</i>		0,15	0,04	0,04	0,05	0,09	4,82	151,68	8,43	0,87
S5	Cua	1,31	0,38	0,58	1,20	1,24	283,65	404,14	189,06	29,94
<i>D.Típica</i>		0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	6,44	6,08	3,29	0,11
S6	Carb	2,33	1,18	1,10	0,64	1,79	225,54	163,05	45,81	17,36
<i>D.Típica</i>		0,02	0,03	0,04	0,01	0,05	3,99	3,78	0,60	0,64
S7	Lua	1,96	0,72	0,23	0,29	1,51	1232,51	963,56	204,87	44,67
<i>D.Típica</i>		0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	11,44	19,69	2,53	0,35

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
S1	Mio	113,81	6,06	<2,50	0,51	6,99	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,33	0,16		0,02	0,14				
S2	Carb	273,73	12,36	8,05	1,74	7,28	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		3,02	0,04	0,21	0,04	0,15				
S3	Agu	170,52	17,11	<2,5	0,66	10,75	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,96	0,18		0,00	0,17				
S4	Lua	239,00	23,41	6,40	2,68	4,03	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,32	0,18	0,12	0,03	0,07				
S5	Cua	143,98	6,25	<2,50	0,88	3,01	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,77	0,11		0,01	0,02				
S6	Carb	97,87	6,51	<2,50	0,53	5,12	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		1,34	0,04		0,02	0,16				
S7	Lua	292,98	5,28	16,12	12,53	12,56	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		6,71	0,03	0,46	0,25	0,10				

Tabla 2.133. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas del suelo (S1 a S7) del periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
F1	Mio	20,11	9,42	43,18	1,65	6,30	15,24	9,91	30,40	73,02
<i>D.Típica</i>		0,12	0,11	0,57	0,01	0,06	0,15	0,15	0,53	2,64
F2	Carb	0,94	0,99	5,05	0,53	9,91	56,07	51,26	2,53	5,63
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,10	0,02	0,20	0,74	0,26	0,04	0,07
F3	Agu	3,65	0,89	3,25	0,27	5,89	58,52	26,85	1,03	0,97
<i>D.Típica</i>		0,09	0,01	0,02	0,01	0,05	1,66	0,91	0,02	0,03
F4	Lua	4,03	1,02	4,10	0,28	7,63	281,27	422,53	2,81	1,45
<i>D.Típica</i>		0,06	0,02	0,06	0,00	0,06	3,55	6,69	0,02	0,04
F5	Cua	1,15	0,41	1,01	0,51	2,11	98,79	309,14	5,96	9,65
<i>D.Típica</i>		0,03	0,00	0,02	0,02	0,01	1,97	4,97	0,22	0,30
F6	Carb	23,49	10,23	3,85	0,86	6,05	68,37	30,85	8,61	9,81
<i>D.Típica</i>		0,22	0,23	0,05	0,03	0,22	1,26	0,64	0,29	0,34
F7	Lua	1,39	0,63	0,51	0,07	1,80	52,87	243,77	14,72	1,94
<i>D.Típica</i>		0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	1,40	1,03	0,37	0,04

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
F1	Mio	9,17	437,57	<2,50	<0,05	2,71	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,31	8,00			0,06				
F2	Carb	15,85	10,53	3,15	<0,05	1,87	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,32	0,12	0,06		0,11				
F3	Agu	16,99	30,22	<2,50	0,24	2,54	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,34	0,17		0,00	0,04				
F4	Lua	31,46	31,90	<2,50	0,75	5,15	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,13	0,55		0,01	0,11				
F5	Cua	39,17	8,89	<2,50	0,19	3,10	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,65	0,19		0,01	0,08				
F6	Carb	8,17	40,22	<2,50	0,06	1,60	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,14	0,41		0,01	0,03				
F7	Lua	9,70	2,26	<2,50	1,31	2,70	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,31	0,04		0,05	0,12				

Tabla 2.134. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de fuentes (F1 a F7) del periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W1	Carb	32,46	24,51	7,83	1,11	4,40	3722,10	8322,90	2631,90	16,98
<i>D.Típica</i>		0,66	0,23	0,30	0,04	0,09	33,78	164,50	28,50	0,25
W2	Carb	25,21	18,03	4,58	0,94	3,48	165,76	338,64	48,19	15,90
<i>D.Típica</i>		0,69	0,27	0,13	0,00	0,14	1,29	3,87	0,59	0,25
W3	Carb	27,00	20,79	5,12	1,40	3,88	1161,89	2377,56	760,88	25,44
<i>D.Típica</i>		0,27	0,35	0,02	0,09	0,28	18,20	26,87	7,37	0,42
W4	Carb	39,78	32,63	2,52	1,54	3,87	13608,05	502,19	3160,06	18,25
<i>D.Típica</i>		0,84	0,07	0,03	0,05	0,06	103,68	19,05	55,21	0,36
W5	Carb	27,95	21,52	4,08	1,29	3,73	3375,37	1684,53	1346,57	16,32
<i>D.Típica</i>		0,48	0,32	0,08	0,02	0,24	14,96	29,99	15,34	0,26
W6	Carb	6,78	2,87	2,20	0,62	3,04	89,16	35,99	12,96	6,50
<i>D.Típica</i>		0,04	0,09	0,05	0,02	0,07	1,89	0,89	0,16	0,20
W7	Mio	18,83	13,26	3,85	0,91	3,53	1415,21	792,74	628,17	11,30
<i>D.Típica</i>		0,29	0,20	0,16	0,02	0,06	26,75	29,73	10,44	0,31

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W1	Carb	284,76	75,02	211,00	159,24	57,15	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		3,71	1,92	2,99	3,50	0,56				
W2	Carb	50,27	140,06	4,05	0,73	5,78	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,37	2,26	0,05	0,02	0,11				
W3	Carb	157,92	123,44	61,69	48,63	16,85	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		2,24	1,83	0,36	0,63	0,08				
W4	Carb	76,48	68,10	76,23	82,58	3,80	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,25	1,05	0,91	0,38	0,03				
W5	Carb	142,58	98,68	61,13	49,15	11,96	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,30	1,51	0,63	0,46	0,05				
W6	Carb	28,12	27,16	<2,50	0,26	3,27	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,29	0,23		0,01	0,05				
W7	Mio	78,28	66,34	31,06	25,77	8,53	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,90	1,50	0,54	0,65	0,06				

Tabla 2.135. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W1 a W7) del periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

Muestra	Litología	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Ba
W8	Lua	2,25	0,70	1,94	0,14	3,87	171,42	109,31	38,70	2,28
<i>D.Típica</i>		0,02	0,01	0,04	0,01	0,12	2,30	1,68	0,30	0,02
W9	Cua	1,83	0,68	0,93	0,33	2,00	94,44	53,51	13,93	4,11
<i>D.Típica</i>		0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	2,12	0,96	0,38	0,09
W10	Agu	2,23	0,69	1,53	0,35	2,84	74,70	83,73	3,45	3,77
<i>D.Típica</i>		0,05	0,01	0,07	0,01	0,03	0,67	1,58	0,05	0,05
W11	Carb	39,29	32,57	3,88	1,19	4,12	194,63	142,41	177,63	8,98
<i>D.Típica</i>		0,94	0,26	0,04	0,05	0,04	1,29	3,40	1,73	0,26
W12	Lua	19,00	13,53	4,05	0,71	3,64	449,61	406,78	55,76	15,94
<i>D.Típica</i>		0,78	0,40	0,12	0,02	0,22	18,60	8,51	0,53	0,41
W13	Carb	21,56	16,03	3,95	0,85	3,23	456,14	84,04	40,30	15,03
<i>D.Típica</i>		0,27	0,12	0,01	0,07	0,01	6,70	1,69	0,52	0,64

Muestra	Litología	Zn	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cr	As	Cd
W8	Lua	26,08	14,47	2,86	1,49	2,13	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,14	0,03	0,15	0,01	0,02				
W9	Cua	14,69	11,15	<2,50	0,30	1,39	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,27	0,12		0,01	0,01				
W10	Agu	48,49	13,44	<2,50	0,25	3,59	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,49	0,14		0,01	0,03				
W11	Carb	27,52	139,17	24,94	3,97	4,32	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,08	2,75	0,54	0,04	0,06				
W12	Lua	56,43	123,60	3,13	1,00	8,37	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,41	2,58	0,02	0,01	0,12				
W13	Carb	49,58	136,57	4,78	0,86	13,35	<0,50	<1,00	<0,13	<0,05
<i>D.Típica</i>		0,86	1,10	0,12	0,01	0,29				

Tabla 2.136. Concentraciones medias y desviaciones típicas del análisis químico de elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K y Si) en mg L⁻¹ (ppm), minoritarios y metales pesados (Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As) en µg L⁻¹ (ppb) de las muestras de aguas de ríos (W8 a W13) del periodo de muestreo 4 (primavera 2011).

TERCERA PARTE

IDENTIFICACIÓN DE INTERACCIONES ROCA-SUELO-AGUA MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIANTE

Capítulo 3.1. PROPUESTA METODOLÓGICA DE ANÁLISIS DEL FACTOR LITOLÓGICO

Se han aplicado para la interpretación y tratamiento de los resultados en la identificación de interacciones entre los medios *roca-suelo-agua* los métodos estadísticos multivariantes clásicos de reducción y de clasificación de datos. Los métodos de reducción se basan fundamentalmente en el análisis factorial a través del método de extracción de *Análisis de Componentes Principales* (ACP) o *Principal Components Analysis* (PCA) (SPSS, 2006) mediante la creación de variables sintéticas (componentes principales), combinación lineal de las variables originales, independientes entre sí y que en se han denominado *macroparámetros factoriales*.

Los métodos de clasificación han consistido en primer lugar en el *Análisis de conglomerados jerárquicos* mediante agrupaciones clúster (SPSS, 2006). Además, con objeto de corroborar la clasificación, se ha aplicado el *Análisis discriminante* mediante *funciones discriminantes canónicas* (SPSS, 2006). La diferencia sustancial de este tratamiento multivariante con relación a otros métodos de clasificación, como es el caso de los *clúster*, estriba en que en el primer caso los grupos están previamente definidos mediante la variable agrupación, mientras que en el análisis de conglomerados se trata de definir los grupos ante el conjunto de casos establecidos. Todo ello hace necesario llevar a cabo, en primer lugar, el análisis *clúster* como paso previo al análisis discriminante; primero se establecen los grupos y después se detecta qué variables influyen en la diferenciación de éstos (SPSS, 2006).

Todas estas técnicas de análisis multivariante pretenden sintetizar, sin pérdida significativa de información, la variabilidad de los resultados; caracterizar el efecto conjunto de las distintas variables y las posibles relaciones entre ellas. De igual modo, pretenden detectar el grado de similitud-desemejanza entre grupos, así como asociar estos según su grado de homogeneidad y discriminar entre las variables de agrupación y los diferentes grupos creados.

Para llevar a cabo las realizaciones que se especifican en la hipótesis de partida es preciso identificar las *interacciones geoquímicas roca-suelo-agua*. De este modo, se propone una *metodología de aproximación basada en el análisis multivariante* que se aplicará de forma

secuencial a los tres medios: rocas, suelos y aguas. Se introduce el factor litológico con sus cinco categorías: *Mioceno (Mio)*, *Carbonífero (Carb)*, *Agüeira (Agu)*, *Luarca (Lua)* y *Cuarcitas (Cua)*, de las unidades litológicas: *Mioceno-Foloso*; *Carbonífero-Boeza*; *Agüeira-Igüeña*; *Luarca-Urdiales*; *Cuarcitas-Campo*; *Carbonífero-Rodrigatos* y *Luarca-Tremor*.

En este caso concreto, será la litología la que marca la variabilidad, desemejanza o proximidad entre los grupos de casos de las mismas litologías mediante la clasificación y discriminación simultánea de los casos de rocas y suelos. La misma metodología se desarrollará en el caso de las aguas como se resume en los siguientes epígrafes de este capítulo.

3.1.1. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE SÍNTESIS FACTORIAL DE ROCAS Y SUELOS

Los análisis factoriales mediante *ACP* se han obtenido a partir de las matrices de correlación, utilizando *dos factores en la extracción*, sin aplicar rotación factorial y conservando las puntuaciones factoriales de los casos, calculadas mediante el método de regresión. Se obtienen los diagramas bidimensionales de saturación de componentes y los diagramas del factor de saturación de los casos.

Para el análisis factorial se ha propuesto un análisis secuencial de seis tratamientos sucesivos en los que se seccionan por grupos las variables referentes a los elementos mayoritarios, a los minoritarios y a los metales pesados, tanto en las rocas como en los suelos:

Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si

Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K

Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn, Sr

Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ba, Zn, Sr

Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr

Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As

Al final de este capítulo (*Ver apartado 3.1.5. Anejos del tratamiento estadístico*) se pueden consultar los resultados de las correlaciones bivariadas más relevantes entre algunas de las variables derivadas de algunos de los tratamientos de síntesis factorial (ACP) de los casos (R1 a R6) de rocas (Tablas 3.58 y 3.59) y de los casos (P1 a P7) de suelos (Tablas 3.60 a 3.62).

3.1.1.1. SÍNTESIS FACTORIAL DE LAS ROCAS

Se pueden observar los resultados obtenidos en el Análisis factorial correspondientes a los casos de rocas de R1 a R6 (*R1: Carbonífero-Boeza; R2: Agüeira-Igüeña; R3: Luarca-Urdiales; R4: Carbonífero-Rodrigatos; R5: Luarca-Tremor; R6: Cuarcitas-Campo*). Se presentan los resultados del análisis en la tabla resumen (Tabla 3.1), los gráficos de componentes y de saturaciones factoriales (Figura 3.1 hasta Figura 3.6).

En el *tratamiento 1* las dos componentes de extracción explican, de forma acumulativa, casi el 91% de la varianza de los datos (Tabla 3.1) para las variables empleadas en el análisis (*Ca, Mg, Na, K* y *Si*). Así mismo, se puede observar en el *tratamiento 2* como el empleo de sólo cuatro de estas variables (*Ca, Mg, Na* y *K*) es suficiente para explicar casi la misma varianza (Tabla 3.1).

Los gráficos de componentes de los *tratamientos 1* y *2* siguen una pauta claramente identificable respecto a dos ejes de síntesis factorial (Figuras 3.1 y 3.2). El primero de ellos está definido por *Si-K* o *K-Si*. El caso de la litología R6 (Cua) presenta saturaciones muy cercanas a la *Si*, mientras que la muestra R1 (Carb) se asocia al *K* (Figura 3.2). El segundo eje factorial se asocia al resto de bases *Ca, Na* y *Mg* respecto al *K*, mostrando agrupados los casos de R2 (Agu), R3 y R5 (Lua), con saturaciones más próximas al *Mg* en el caso de R3 (Luarca-Urdiales) (Figura 3.2). Este segundo eje factorial muestra una separación clara de casos, en el que R1 (Carb) y R6 (Cua) ocupan posiciones totalmente enfrentadas. Por el contrario, R2 (Agu), R3 y R5 (Lua) se asocian en un grupo y R4 (Carb) ocupa una posición intermedia y alejada de R1 (Carb).

En el *tratamiento 3* (Figuras 3.3 y 3.4), al aumentar el número de variables, el análisis experimenta una reducción de la varianza explicada hasta el 89% (Tabla 3.1), por lo que algunas de las variables no aportan mucha información al análisis de rocas. Respecto a las componentes vuelven a asociarse de igual forma a los ejes factoriales definidos en el análisis anterior (Tratamiento 1). Ahora bien, se identifican agrupaciones con correlaciones significativas entre algunas de las variables como el caso de *Ba* y *K*; *Ti* y *Zn*; *Fe* y *Sr* (Tabla 3.58). Estas se visualizan también en el gráfico de componentes (Figura 3.3). Las saturaciones de casos (Figura 3.4) no difieren mucho de los anteriores. Sólo existe una pequeña separación en la agrupación de R2 (Agu), R3 y R5 (Lua) debido a la inclusión de las variables *Fe* y *Al*.

En los *tratamientos 4* y *5* al eliminar del análisis algunas variables (*Mn, Ti, P* y *Zn*), mejoran los resultados obtenidos aumentando la varianza acumulada explicada (Tabla 3.1). En el último análisis, correspondiente al *tratamiento 6*, se han introducido como variables de análisis el resto de minoritarios y los metales pesados. Se explica una varianza alrededor del 86% con las dos primeras componentes extraídas (Tabla 3.1). La primera componente está claramente relacionada con las saturaciones de *Cr* y *Cu*; mientras que de forma menos evidente la segunda componente se puede asociar a *Pb* y *As* frente a *Ni* y *Co* (Figura 3.5).

En el gráfico de saturaciones factoriales (Figura 3.6) el primer eje factorial separa R6 (Cua) de los casos R2 (Agu), R4 y R1 (Carb) que se disponen consecutivos respecto a esta primera componente. Por el contrario, se manifiesta una saturación homogénea del resto de casos respecto a la componente 2. Además, R3 y R5 (Lua) se asocian con saturaciones cercanas a *Pb*, *As* (R3) y *Ni, Co* (R5) cuyas correlaciones son significativas respectivamente entre ambos pares (Tabla 3.59). En este último tratamiento se pone de manifiesto la necesidad de incluir en la extracción una componente más que explique la variabilidad restante, ya que, los elementos pesados en este análisis no aportan suficiente información respecto a las litologías de Agüeira (Agu) y del Carbonífero (Carb).

Figura 3.1. Gráfico de componentes del Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si.

Figura 3.2. Gráfico de saturaciones factoriales del Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si.

Figura 3.3. Gráfico de componentes del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr.

Figura 3.4. Gráfico de saturaciones factoriales del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr.

Figura 3.5. Gráficos de componentes del Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As.

Figura. 3.6. Gráficos de saturaciones factoriales del Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As.

3.1.1.2. SÍNTESIS FACTORIAL DE LOS SUELOS

Se presentan los resultados de la varianza total explicada para los tratamientos propuestos anteriormente (Tabla 3.2), los gráficos de componentes y de saturaciones factoriales (Figura 3.7 a Figura 3.12) de los casos de suelos de P1 a P7 (*P1: Mioceno-Folgozo; P2: Carbonífero-Boeza; P3: Agüeira-Igüeira; P4: Luarca-Urdiales; P5: Cuarcitas-Campo; P6: Carbonífero-Rodrigatos; P7: Luarca-Tremor*).

En el *tratamiento 1* las dos componentes de extracción explican casi el 93% de la varianza contenida (Tabla 3.2) con cinco variables de análisis (*Ca, Mg, Na, K y Si*). Aumenta la varianza acumulada en el *tratamiento 2* (Tabla 3.2), si se reduce el número de variables (*Ca, Mg, Na y K*). En la Figura 3.7 la primera componente se identifica con la componente silicatada definida por el eje factorial *Si-K* o *K-Si* como se comentó en el apartado anterior referente a las rocas. A su vez, la componente 2 definida por el resto de cationes mayoritarios *Mg-Ca-K-Na* (Figura 3.7), cuyas correlaciones se pueden consultar en la Tabla 3.60.

Las saturaciones factoriales respecto a la componente 1 (Figura 3.8) muestran una sucesión de los casos de P5 (Cua), agrupados con los de P1 (Mio), P6 y P2 (Carb). Siguiendo también una sucesión respecto al segundo eje factorial se disponen los casos de P3 (Agu), P4 y P7 (Lua). Se observa una fuerte dependencia de los casos de los suelos P5 (Cua) y P1 (Mio) e íntimamente agrupados P1-9 y P1-10 (Mio) con P5-11 (Cua) (Figura 3.8). Los dos casos del Carbonífero P2-1 (Carbonífero-Boeza) y P6-6 (Carbonífero-Rodrigatos) se disponen separados; saturando P2-1 en posiciones cercanas al K y más alejadas del Si. Se asocian también P4-5 (Luarca-Urdiales) y P7-7 (Luarca-Tremor) saturando cerca del Na en el extremo de la componente 1. Es evidente que los casos de Agüeira P3-3 y P3-2 (Agu) saturan cerca del Mg y se separan del resto de litologías según la componente 2.

En el *tratamiento 3* al introducir las variables de los elementos *Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr*, se pierde algo de información, ya que, disminuye hasta el 85 % la varianza explicada acumulada (Tabla 3.2). Se identifica una variación en la saturación de los casos P2-1(Carb) y de P4-4(Lua) respecto a la componente 1. Se observa también como la componente 2 está definida en esta ocasión por un eje factorial entre Mg y Fe. De forma similar a los tratamientos anteriores los casos de P1-8 (Mio) y P6-6 (Carb) se disponen en posiciones intermedias respecto a ambas componentes (Figura 3.10).

En el *tratamiento 6* para las variables *Ni, Co, Cu, Cr, Pb y As* se alcanza un porcentaje de varianza acumulado alrededor del 94 % (Tabla 3.2). Las variables *Pb y Cu* presentan saturaciones altas respecto a la componente 1 (Figura 3.11), mientras que la componente 2 se define por un eje en el que saturan *Cr-As y Ni-Co*, ambos pares con correlaciones elevadas (Tablas 3.61 y 3.62). En el gráfico de saturaciones factoriales de los casos (Figura 3.12) se identifica la independencia de P7-7 (Luarca-Urdiales) y de P2-1 (Carbonífero-Boeza) totalmente opuestos a P5-11 (Cuarcitas-Campo). Así mismo, se identifican dos grupos de casos intermedios respecto al eje factorial 2 con una relación entre P6-6 (Carb) y P1-8 (Mio). Por un lado, los casos de Luarca (P4-4 y P4-5) y Agüeira (P3-2 y P3-3) y por otro los casos del Mioneo (P1-9 y P1-10) y Cuarcitas (P5-11).

Figura 3.7. Gráfico de componentes del Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si.

Figura 3.8. Gráfico de saturaciones factoriales del Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si.

Figura 3.9. Gráfico de componentes del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr.

Figura 3.10. Gráfico de saturaciones factoriales del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr.

Figura 3.11. Gráfico de componentes del Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Cr, Pb y As.

Figura 3.12. Gráfico de saturaciones factoriales del Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Cr, Pb y As.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% de la varianza	% acumulado
1	1	2,750	55,006	55,006
	2	1,793	35,852	90,858
2	1	2,130	53,247	53,247
	2	1,515	37,879	91,126
3	1	9,055	69,656	69,656
	2	2,589	19,917	89,573
4	1	7,541	68,554	68,554
	2	2,569	23,351	91,904
5	1	5,973	66,369	66,369
	2	2,191	24,346	90,715
6	1	3,269	54,479	54,479
	2	1,895	31,590	86,069

Tabla 3.1. Varianza total explicada del Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de rocas para las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na y K. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr. Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% de la varianza	% acumulado
1	1	3,979	79,571	79,571
	2	,651	13,019	92,590
2	1	3,207	80,171	80,171
	2	,544	13,606	93,777
3	1	9,395	72,268	72,268
	2	1,684	12,957	85,225
4	1	7,729	77,289	77,289
	2	1,212	12,120	89,409
5	1	7,103	78,923	78,923
	2	1,207	13,416	92,339
6	1	4,931	82,176	82,176
	2	,678	11,304	93,480

Tabla 3.2. Varianza total explicada del Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de suelos para las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K y Si. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na y K. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr. Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Cr, Pb y As.

3.1.2. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE CLASIFICACIÓN

Esta clasificación se basa en el *Análisis de conglomerados jerárquicos de tipo clúster* con vinculación promedio inter-grupos mediante el método de la distancia euclídea al cuadrado y conglomeración por casos. Se ha realizado de forma secuencial en varias etapas de conglomeración hasta un máximo de seis en el caso de rocas y hasta once en el de suelos. Para ello se ha empleado un análisis de tratamientos sucesivos en los que se han seccionado grupos de variables como se ha propuesto anteriormente en el análisis factorial. Los tratamientos estadísticos se resumen en seis según el empleo como variables de agrupación los elementos mayoritarios, minoritarios y los elementos metálicos restantes:

Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K

Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si

Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P, Zn

Tratamiento 4: Mn, Ti, P

Tratamiento 5: Ba, Zn, Sr

Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As

3.1.2.1. CLASIFICACIÓN CLÚSTER DE LAS ROCAS

Se recopilan los resultados de los análisis de clasificación por conglomerados jerárquicos de las rocas de R1 a R6 (*R1: Carbonífero-Boeza; R2: Agüeira-Igüaña; R3: Luarda-Urdiales; R4: Carbonífero-Rodrigatos; R5: Luarda-Tremor; R6: Cuarcitas-Campo*). En todos los gráficos clúster se observa que R6 (Cuarcitas) es independiente en la clasificación debido a la importancia de la sílice a nivel composicional como un grupo independiente de todos los conglomerados.

En el *tratamiento 1* se observa como *Ca, Mg, Na* y *K* agrupan los casos en la primera etapa en un bloque correspondiente a R3 y R5 (Luarda) y R4 (Carb), seguido en la siguiente etapa de R2 (Agu). Por el contrario, R1 (Carb) se independiza del primer grupo conglomerado (Figura 3.13).

En el *tratamiento 2* donde participa la *Si* se identifica un primer grupo integrado por R2 (Agüeira), R4 (Carb) y R3 (Luarda); otra agrupación en un segundo grupo conglomerando R1 (Carb) y R5 (Luarda) más relacionados con la componente silicatada (Figura 3.13).

En cuanto al *tratamiento 3* son el *Fe* y *Al* los elementos que marcan la clasificación en grupos. Se agrupan R5 y R3 (Luarda) con R1 (Carb) y en un segundo bloque R2 (Agu) y R4 (Carb) (Figura 3.13).

En el *tratamiento 4* las variables *Ba* y *Sr* marcan la conglomeración (Figura 3.13). Por un lado, en una primera etapa se agrupan R3, R5 (Luarda) y R2 (Agu) y en una segunda etapa R1 y R4 (Carbonífero). En el *tratamiento 5* los elementos metálicos (*Ni, Co, Cu, Pb, Cr* y *As*) clasifican en un primer grupo R4 (Carb), R5 (Luarda) y R1 (Carb), en la siguiente etapa se agrupa R2 (Agu) y, por último, R3 (Luarda) en última etapa pero parece ser independientes del primer conglomerado (Figura 3.13).

Figura 3.13. Dendrogramas de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P. Tratamiento 4: Ba, Zn, Sr. Tratamiento 5: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As.

3.1.2.2. CLASIFICACIÓN CLÚSTER DE LOS SUELOS

El análisis de clasificación de conglomerados jerárquicos de los suelos de P1 a P7 (*P1: Mioceno-Folgozo; P2: Carbonífero-Boeza; P3: Agüeira-Igüeña; P4: Luarda-Urdiales; P5: Cuarcitas-Campo; P6: Carbonífero-Rodrigatos; P7: Luarda-Tremor*) se presenta en las Figuras 3.14 a 3.19.

En el *tratamiento 1* con *Ca, Mg, Na y K* se identifican *dos grandes conglomerados* (Figura 3.14); el primero agrupa las muestras del P1-9 (Mio), P5-11 (Cua) y P1-10 (Mio). En el segundo conglomerado, se agrupan el resto de casos de Luarda, Agüeira y Carbonífero con dos subagrupaciones. En un mismo conglomerado los casos P4-5 y P7-7 (Lua) con P6-6 (Carb) y, a su vez, este último con P1-8 (Mio), como también ocurre en otros tratamientos que evidencian la relación entre ambos. Otro conglomerado corresponde a las muestras P3-2 y P3-3 (Agu) y P4-4 (Lua) a las que se une también P2-1 (Carb) en este orden.

En el *tratamiento 2* se introduce *Si* y se forman otra vez dos conglomerados (Figura 3.15). Al igual que anteriormente se agrupan en un primer grupo los casos del Mioceno (Mio) con Cuarcitas (Cua) con la muestra del P6-6 (Carbonífero-Rodrigatos).

En el *tratamiento 3* las variables *Fe* y *Al* presentan prácticamente la misma agrupación de casos que en el tratamiento anterior en dos grandes grupos de conglomeración (Figura 3.16).

El *tratamiento 4* en el que participan *Mn, Ti, P* y *Zn* como variables de conglomeración se identifican algunas variaciones en el patrón (Figura 3.17); aumentando el número de subgrupos en la clasificación. Por un lado, el grupo de las muestras del Mioceno (P1-9 y P1-10) y Cuarcitas (P5-11), el siguiente agrupa las del Carbonífero (P6-6) con la muestra más superficial del Mioceno (P1-8) y una tercera agrupación con las muestras de Luarda (P4-3 y P4-4) y de Agüeira (P3-2 y P3-3) donde el horizonte superficial (P3-2) parece independizarse de este último.

En el *tratamiento 5* en el que participan *Ba* y *Sr* de nuevo se identifican dos conglomerados independientes (Figura 3.18). En el último análisis que corresponde al tratamiento 6 con *Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As* (Figura 3.19), sólo se identifica un único conglomerado con dos subgrupos al que se une la muestra aislada P7-7 (Luarda-Tremor) en la etapa final. En este último tratamiento se observa de nuevo la afinidad entre P1-8 (Mioceno-Folgozo) con P6-6 (Carbonífero-Rodrigatos).

Por último, los análisis de la clasificación jerárquica de forma conjunta para los casos de rocas y de suelos (Figura 3.14 a Figura 3.25) se pueden consultar al final de este apartado. En los dendrogramas se visualiza como se repiten los dos grupos de conglomeración más potentes al igual que los tratamientos anteriores. A su vez, se observa como las rocas se integran en la mayoría de las conglomeraciones representadas con los suelos de la misma litología, aunque con algunas excepciones. La clasificación los subgrupos en los conglomerados resulta más conflictiva en algunos tratamientos.

Figura 3.14. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K.

Figura 3.15. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si.

Figura 3.16. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P.

Figura 3.17. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 4: Mn, Ti, P.

Figura 3.18. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 5: Ba, Zn, Sr.

Figura 3.19. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As.

Figura 3.20. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K.

Figura 3.21. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si.

Figura 3.22. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P, Zn.

Figura 3.23. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 4: Ba, Zn, Sr.

Figura 3.24. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 5: Mn, Ti, P.

Figura 3.25. Dendrograma de conglomeración por casos y variables de análisis en el Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As.

3.1.3. FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DISCRIMINANTE

El método de clasificación del *Análisis discriminante* tiene como finalidad estimar mediante unas funciones lineales, denominadas *funciones discriminantes*, de las variables independientes (parámetros analizados), la probabilidad de que cada uno de los casos pertenezca a cada uno de los grupos, ya definidos por los niveles o categorías de la variable dependiente o variable de agrupación. Así, se clasifican en tantos grupos como categorías tenga dicha variable de agrupación.

En este caso se basa en *funciones discriminantes canónicas* con coeficientes estandarizados y coeficientes lineales no tipificados con correlaciones intra-grupo; combinadas entre las variables discriminantes y las funciones discriminantes canónicas tipificadas. Se ha incorporado como *elemento discriminante el factor litológico*, siendo la variable de agrupación la litología con sus *cinco niveles de rango o categorías*: *Mioceno (Mio)*, *Carbonífero (Carb)*, *Agüeira (Agu)*, *Luarca (Lua)* y *Cuarcitas (Cua)*, prestando especial atención a las variables que han mostrado relevancia y han contribuido de manera satisfactoria a los análisis anteriores.

Entre todas las variables de análisis deberán seleccionarse las de mayor ajuste, es decir, aquellas que aporten porcentajes de clasificación más elevados en la agrupación final de los casos originales. Prevaliendo los pares de variables o grupos de variables que agrupan el conjunto total de casos. Estas variables de agrupación serán las que mejor definan la clasificación de las funciones discriminantes canónicas atendiendo a los resultados estadísticos de los *autovalores* y *el porcentaje de varianza explicada*, de los *coeficientes de correlación canónica de las funciones* ($\text{Corr.} \approx 1$) y de la *significación* (*Sig. al nivel de $p < 0,05$*) de la *Lambda de Wilks* (λ -*Wilks* ≈ 0) en las pruebas del análisis.

3.1.3.1. DISCRIMINANTE DE LAS ROCAS Y LOS SUELOS

Se han realizado varios tratamientos con las variables de agrupación seleccionadas (Tabla 3.3 hasta Tabla 3.28), comenzado con los relativos a los casos de rocas, seguido del análisis discriminante de suelos y del conjunto de casos (Figura 3.26 a Figura 3.30). Los tratamientos estadísticos de clasificación discriminante se resumen en:

- Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K
- Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si
- Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P, Zn
- Tratamiento 4: Mn, Ti, P
- Tratamiento 5: Ba, Zn, Sr
- Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As

Se presentan en este apartado los tratamientos realizados para los casos rocas y suelos conjuntamente (Figura 3.26 a Figura 3.30). En primer lugar, se presentan las clasificaciones de las funciones discriminantes de las bases y la sílice (*Ca, Mg, Na, K y Si*). Las dos primeras con las variables *Ca, Mg, Na y K* (Figura 3.26a) y con *Ca, Mg, Na, K y Si* (Figura 3.26b) muestran una agrupación del 70,6% y del 100% de los casos respectivamente. En el *tratamiento 1* presentan

mayores pesos K y Na; Ca y Mg en ambas funciones (Ec.1). En el *tratamiento 2* el K y el Si tienen pesos en el miembro positivo, mientras que el Ca lo hace en el miembro negativo de ambas funciones (Ec.2). Esta clasificación difiere de la obtenida en el siguiente tratamiento con las variables *Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn* y *Sr* (Figura 3.26c). En esta ocasión en los resultados se observa como se clasifican la totalidad de los casos con una correlación muy alta en las dos funciones y con significación de la λ -Wilks del 0,000 (Tablas 3.7 y 3.8). Algunos parámetros discriminantes toman mayor peso (Fe y Al) se observa en los coeficientes estandarizados de las funciones (Ec. 3). Estos son bastante superiores a los obtenidos anteriormente como se puede observar en la representación de la función F1 (Figura 3.26).

En la clasificación con las variables discriminantes *Mn, Ti* y *P* (Figura 3.27a) se agrupan correctamente el 82,4% de los casos originales con significación por debajo del nivel 0,05 como se observa en las pruebas del análisis (Tabla 3.10). El Ti y el P son los que tienen mayor peso en la función F2 (Ec.4). Las variables *Ba, Zn* y *Sr* (Figura 3.27b) agrupan el 70,6% de casos mejorando bastante los resultados de correlación canónica superior a 0,90 y del λ -Wilks (Tablas 3.11 y 3.12). En este tratamiento, tanto Sr en la función F1 como Ba en la F2, muestran los coeficientes mayores y marcan la diferenciación discriminante entre los grupos (Ec.5).

En el último tratamiento con *Ni, Co, Cu, Pb, Cr* y *As* (Figura 3.27c) se agrupan el 94,1% de los casos originales, con correlación canónica del 0,962 de la función 1 y significación del 0,008 de la λ -Wilks (Tablas 3.13 y 3.14). En las funciones de este tratamiento (Ec. 6) *Ni* y *Co* presentan los mayores coeficientes con menos importancia *Pb* y *As*; además, la combinación de variables *Pb, Cr* y *As* no es muy satisfactoria y sólo agrupa un 70,6%.

Ec.1. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 1 (Ca, Mg, Na, K):

$$F1 = 1,05 [Na] + 0,71 [K] + 0,54 [Mg] + 0,01 [Ca]$$

$$F2 = 0,77 [Ca] + 0,24 [Mg] + 0,22 [Na] - 0,81 [K]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	84,9	84,9	,948
2	12,5	97,4	,752

Tabla 3.3. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,035	,001
2	,342	,195

Tabla 3.4. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 1.

Ec.2. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 2 (Ca, Mg, Na, K, Si):

$$F1 = 1,70 [Si] + 0,98 [K] + 0,08 [Mg] - 0,74 [Na] - 0,41 [Ca]$$

$$F2 = 1,84 [K] + 1,17 [Si] + 0,56 [Na] + 0,55 [Mg] - 0,62 [Ca]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	58,9	58,9	,984
2	23,8	82,8	,963

Tabla 3.5. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,006	,000
2	,121	,026

Tabla 3.6. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 2.

Ec.3. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 3 (Fe, Al, Mn, Ti, P, Zn):

$$F1 = 16,69 [Al] + 12,44 [P] + 7,89 [Sr] + 4,78 [Ti] + 1,60 [Zn] - 16,62 [Fe] - 15,79 [Ba]$$

$$F2 = 2,16 [Al] + 1,63 [P] + 1,20 [Ba] + 0,36 [Mn] - 2,01 [Fe] - 1,79 [Sr] - 1,62 [Ti]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	95,0	95,0	,999
2	3,6	98,6	,979

Tabla 3.7. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,000	,000
2	,002	,000

Tabla 3.8. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 3

Ec.4. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 4 (Mn, Ti, P):

$$F1 = 0,92 [Ti] + 0,17 [Mn] + 0,017 [P]$$

$$F2 = 0,86 [P] + 0,53 [Mn] - 0,65 [Ti]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	66,0	66,0	,859
2	24,2	90,2	,713

Tabla 3.9. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,091	,004
2	,347	,048

Tabla 3.10. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 4.

Ec.5. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 5 (Ba, Zn, Sr):

$$F1 = 1,55 [Sr] + 0,71 [Zn] - 0,59 [Ba]$$

$$F2 = 1,37 [Ba] + 0,36 [Zn] - 0,58 [Sr]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	72,4	72,4	,960
2	27,3	99,8	,904

Tabla 3.11. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,014	,000
2	,176	,002

Tabla 3.12. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 5.

Ec.6. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del Tratamiento 6 (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As):

$$F1 = 10,70 [Co] + 2,54 [Cr] + 0,33 [Cu] - 11,04 [Ni] - 1,18 [As] - 0,23 [Pb]$$

$$F2 = 6,88 [Ni] + 0,95 [As] + 0,091 [Pb] - 6,68 [Co] - 0,72 [Cu] - 0,28 [Cr]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	82,6	82,6	,962
2	14,1	96,6	,825

Tabla 3.13. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,015	,008
2	,205	,341

Tabla 3.14. Pruebas de significación del análisis para el Tratamiento 6.

Figura 3.26. Gráficos del análisis discriminante de factor litológico de los casos de rocas y suelos del a) Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K; b) Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K y Si y c) Tratamiento 3: Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn, Sr.

Figura 3.27. Gráficos del análisis discriminante de factor litológico de los casos de rocas y suelos del a) Tratamiento 4: Mn, Ti, P; b) Tratamiento 5: Ba, Zn, Sr y c) Tratamiento 6: Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As.

Ec.7. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr:

$$F1 = 4,38 [\text{Al}] + 0,85 [\text{Na}] + 0,56 [\text{Si}] + 0,46 [\text{Ca}] - 1,73 [\text{Ba}] - 0,88 [\text{Fe}] - 0,64 [\text{Sr}] - 0,31 [\text{K}] - 0,19 [\text{Mg}]$$

$$F2 = 4,65 [\text{Si}] + 2,62 [\text{Al}] + 2,44 [\text{Mg}] + 1,92 [\text{Ba}] + 0,99 [\text{Fe}] + 0,86 [\text{K}] + 0,69 [\text{Na}] - 1,76 [\text{Sr}] - 0,71 [\text{Ca}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	58,9	58,9	,984
2	23,8	82,8	,963

Tabla 3.15. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,000	,000
2	,003	,000

Tabla 3.16. Pruebas de significación del análisis.

Figura 3.28. Gráfico del análisis discriminante de factor litológico de los casos de rocas y suelos del tratamiento con las variables: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr.

Se recoge el tratamiento en el que se incluyen como variables de agrupación *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr* (Figura 3.28) en el que se obtienen mejores resultados que en los anteriores análisis (Tablas 3.15 y 3.16). Las funciones discriminantes han clasificado correctamente la totalidad de los casos originales (100%), con correlaciones canónicas elevadas, superiores a 0,95 en ambas funciones, y con significación del 0,000 del λ -Wilks. Atendiendo al peso que otorgan los coeficientes en la primera función (F1) los parámetros con mayor peso son el Al y el Ba (Ec.7); mientras que en la segunda función (F2) tienen más importancia Si y Al, seguidos de Mg y Ba y Sr (Ec.7).

En el análisis discriminante de rocas con los cuatro niveles de la variable de agrupación establecidos: *Carb, Agu, Lua y Cua* se deduce que algunos pares de variables no resultan muy eficientes en la clasificación, como por ejemplo las combinaciones entre metales pesados: *Ni-Cr, Ni-Co o Pb-As*; donde el porcentaje de casos originales clasificados correctamente es muy bajo.

Las combinaciones entre algunas de las bases y la sílice como *Ca-Si o K-Si* clasifican correctamente los casos originales, pero las pruebas de análisis muestran significaciones superiores al nivel de $p < 0,05$. Al igual ocurre con *Ca-Mg, Ca-Ba o Ca-Sr, Fe-Ba, Ba-K o Ba-Sr* que han clasificado la totalidad de los casos agrupados originales con correlaciones canónicas elevadas entre las funciones.

En el análisis discriminante de suelos con las cinco categorías de agrupación: *Mio, Carb, Agu, Lua y Cua*, se obtienen clasificaciones que difieren algo de las anteriores referentes a rocas. Mientras que el par *Ca-Mg* sólo agrupa el 45,5% de los casos, se llega a obtener una

clasificación del 100% de los mismos con el binomio *Fe-Al*. Destaca también la clasificación que se alcanza con los pares *Ca-Si* y *K-Si* al igual que con *Ca-Ba* y *Ca-Sr* con altas correlaciones pero no significativas a nivel $p < 0,05$. Como en el caso de análisis de las rocas *Fe-Ca*, *Fe-Ba* o *Ba-Sr* agrupan la totalidad de casos. En general, las combinaciones entre elementos metálicos tampoco logran buenos resultados clasificatorios.

Los análisis discriminantes de los casos de rocas y suelos conjuntamente con los pares de variables: *Ca* y *Si*, *K* y *Si*, *Ca* y *Ba*, *Fe* y *Ba* y *Ba* y *Sr* (Figuras 3.29 y 3.30) se han seleccionado por presentar resultados óptimos (Tabla 3.17 a Tabla 3.27). El tratamiento efectuado con *Ca* y *Si* (Figura 3.29a), al igual que el referente a *K* y *Si* (Figura 3.29b), presenta buenas agrupaciones de los casos originales. Se clasifican el 70,6% y el 82,4% de los casos respectivamente; con alta correlación en la primera de las funciones canónicas (F1) y con significación algo superior en el contraste de la segunda función (F2) (Tablas 3.17 a 3.20). Tratándose de la clasificación con *Fe* y *Al* (Figura 3.29c) se clasifican el 88,2% de los casos originales y las pruebas muestran significación a nivel de $p < 0,05$ (Tablas 3.21 y 3.22).

En el caso de *Ca-Ba* (Figura 3.30a) se clasifican correctamente el 82,4% de los casos, con buenas correlaciones canónicas de ambas funciones (Tabla 3.23). En la clasificación discriminante de *Fe* y *Ba* (Figura 3.30b) se logra un 88,2% de aciertos, con una alta correlación y significación a nivel $p < 0,01$ (Tablas 3.25 y 3.26). Mientras que la agrupación del *Ba* y *Sr* (Figura 3.30c) sólo es del 76,5% de los casos, se observan buenas correlaciones y el nivel de significación alcanzada mejora en relación con las anteriores (Tablas 3.27 y 3.28).

Ec.8. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con *Ca* y *Si*:

$$F1 = 0,95 [Si] - 0,21 [Ca]$$

$$F2 = 0,99 [Ca] + 0,36 [Si]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	90,2	90,2	,933
2	9,8	100,0	,648

Tabla 3.17. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,075	,000
2	,580	,078

Tabla 3.18. Pruebas de significación del análisis.

Ec.9. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con *K* y *Si*:

$$F1 = 1,72 [Si] + 1,04 [K]$$

$$F2 = 1,57 [K] + 0,78 [Si]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	84,7	84,7	,946
2	15,3	100,0	,780

Tabla 3.19. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,041	,000
2	,392	,008

Tabla 3.20. Pruebas de significación del análisis

Ec.10. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Fe y Al:

$$F1 = 0,32 [\text{Fe}] + 0,79 [\text{Al}]$$

$$F2 = 1,16 [\text{Fe}] - 0,91 [\text{Al}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	86,0	86,0	,946
2	14,0	100,0	,762

Tabla 3.21. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,044	,000
2	,419	,012

Tabla 3.22. Pruebas de significación del análisis.

Ec.11. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ca y Ba:

$$F1 = 0,89 [\text{Ba}] + 0,34 [\text{Ca}]$$

$$F2 = 0,95 [\text{Ca}] - 0,46 [\text{Ba}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	84,6	84,6	,898
2	15,4	100,0	,657

Tabla 3.23. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,110	,001
2	,568	,070

Tabla 3.24. Pruebas de significación del análisis.

Ec.12. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Fe y Ba:

$$F1 = 0,83 [\text{Fe}] + 0,29 [\text{Ba}]$$

$$F2 = 1,10 [\text{Ba}] - 0,78 [\text{Fe}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	73,0	73,0	,922
2	27,0	100,0	,823

Tabla 3.25. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,048	,000
2	,322	,003

Tabla 3.26. Pruebas de significación del análisis.

Ec.13. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ba y Sr:

$$F1 = 1,48 [\text{Sr}] - 0,95 [\text{Ba}]$$

$$F2 = 1,16 [\text{Ba}] - 0,23 [\text{Sr}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	68,7	68,7	,943
2	31,3	100,0	,887

Tabla 3.27. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,023	,000
2	,213	,000

Tabla 3.28. Pruebas de significación del análisis.

Figura 3.29. Gráfico del análisis discriminante de factor litológico de los casos de rocas y suelos del a) Tratamiento Ca y Si; b) Tratamiento K y Si y c) Tratamiento Fe y Al.

Figura 3.30. Gráfico del análisis discriminante de factor litológico de los casos de rocas y suelos del a) Tratamiento Ca y Ba; b) Tratamiento Fe y Ba y c) Tratamiento Ba y Sr.

3.1.3.2. DISCRIMINANTE DE LAS AGUAS

Se presentan a continuación los resultados gráficos del análisis discriminante referente a los tres sistemas de aguas: aguas de los suelos (S), aguas subterráneas (F) y aguas superficiales (W). Para ello se ha utilizado de nuevo como variable de agrupación el factor litológico con sus cinco niveles-categorías (*Mioceno: Mio*, *Carbonífero: Carb*, *Agüeira: Agu*, *Luarca: Lua* y *Cuarcitas: Cua*) y como variables independientes del análisis aquellas seleccionadas en el apartado anterior (*Ca*, *Mg*, *Na*, *K*, *Si*, *Fe*, *Al*, *Ba*, *Sr*). Los resultados de las clasificaciones obtenidas en los diferentes tratamientos se recopilan en la Tabla 3.29 a la Tabla 3.52 y las representaciones de las funciones discriminantes se pueden visualizar en la Figura 3.31 hasta la Figura 3.34.

a) De las aguas de los suelos

En primer lugar, se representa el análisis discriminante de las *aguas de los suelos de S1 a S7* (Figura 3.31) que agrupa el 96,4% del total de casos originales, alcanzando una varianza acumulada del 93,6% y altas correlaciones canónicas como muestras los estadísticos de las funciones (Tabla 3.29). Los contrastes entre funciones muestran significación al nivel de $p < 0,01$ para la λ -Wilks (Tabla 3.30).

Atendiendo a los coeficientes de las expresiones de las funciones discriminantes, los pesos más importantes de la función 1 (F1) son los de la Si, Al y K en el extremo positivo y en el negativo Mg, Na y Ba (Ec.14); los de Ca, K positivamente y Sr negativamente en la función 2 (F2) (Ec.14). Se observa como los casos de Agu y Mio se separan apuntando hacia los extremos de ambas funciones (Figura 3.31a). En contraposición, el resto de casos de Cua, Lua y Carb forman un solo grupo (Figura 3.31a).

b) De las aguas subterráneas

En segundo lugar, se presenta la clasificación discriminante de las *aguas subterráneas de fuentes y manantiales de F1 a F7* (Figura 3.31b) en la que se ha logrado clasificar el 82,1% de los casos, obteniéndose muy buenas correlaciones canónicas 1,000 en la primera función, que además acumula un porcentaje de varianza del 96,6% (Tabla 3.31). Las pruebas de contraste otorgan una significación del 0,000 en ambas funciones situando la λ -Wilks en valores óptimos (Tabla 3.32). Los coeficientes estandarizados de Mg y el Ca en la función 1 (F1), se ven magnificados en la función 2 (F2) (Ec.15).

Se puede observar una buena discriminación de los casos de las litologías Carb y Mio (Figura 3.31). Los casos del Mioceno (Mio) que ocupan el extremo más positivo de la función 2 según la representación (Figura 3.31b). La clasificación discriminante es algo menos evidente para las aguas de las litologías Cua, Agu y Lua que se agrupan en torno al extremo negativo de la función 1 (F1) (Figura 3.31b).

c) De las aguas superficiales

En tercer lugar, se representan los gráficos de la discriminación litológica de las *aguas superficiales de W1 a W13* (Figura 3.31c), con el 80,8% de los casos clasificados correctamente, aunque con correlaciones algo inferiores a las comentadas en el párrafo anterior, se explica una varianza total del 95,8% (Tabla 3.33). Resultan significativos los contrastes de ambas funciones para el estadístico λ -Wilks al nivel de $p < 0,01$ (Tabla 3.34).

La discriminación de casos parece aglutinar los de las litologías Carb y Mio; sólo se separan algo los casos de Cua y Lua respecto a ambas funciones (Figura 3.31c). De todas las variables, ejercen más peso en las funciones (Ec. 16), Mg en el miembro negativo de la función 1 (F1) y Si junto con Ca en el positivo, invirtiéndose para la segunda función (F2) (Figura 3.31c).

Las siguientes representaciones de las funciones discriminantes corresponden a las aguas superficiales de los sistemas hídricos de las aguas superficiales del sistema Boeza-Tremor, del Boeza y del Boeza superior (Figura 3.32).

Del Sistema Boeza-Tremor

Se presenta el análisis discriminante del Boeza-Tremor con las mismas variables que en tratamientos anteriores (Figura 3.32a). En este el 91,7% de los casos son clasificados correctamente, con correlaciones superiores a 0,90 en ambas funciones y una varianza explicada del 88,9% (Tabla 3.35), resultando significativas las pruebas de contraste del λ -Wilks de las dos funciones al nivel de $p < 0,01$ (Tabla 3.36). En esta ocasión también Mg y Ca son los que tienen mayores pesos en ambos miembros de las funciones (F1 y F2) con coeficientes estandarizados mayores (Ec.17).

Del Sistema Boeza y Boeza superior

Se presenta la clasificación discriminante del Boeza con una agrupación del 100% de casos originales, con cierta mejora en los estadísticos, de la varianza explicada como de las correlaciones canónicas (Tabla 3.37) y de las pruebas de significación del análisis (Tabla 3.38). En las ecuaciones de las funciones discriminantes (Ec.18) se observa como los mayores coeficientes corresponden en la función 1 (F1) a Al, Sr, Ca (+) y Na y Fe (-); en la función 2 (F2) a Al, Ba, Mg (+) y Si, Ca, Sr (-). Se refleja igualmente en la agrupación de casos de la representación gráfica de este análisis discriminante (Figura 3.32b). Los casos del Mio representan el extremo positivo de la función 2 (F2) y los casos de Cua y Lua apuntan hacia los de la función 1 (F1), mientras que el resto Carb y Agu se posicionan centrales (Figura 3.32b).

En el análisis discriminante del Boeza superior también se clasifican todos los casos originales y los resultados son similares al anterior (Tablas 3.39 y 3.40). Es destacable como las funciones discriminantes agrupan los casos siguiendo el mismo patrón que en el análisis anterior, aunque con una cierta inversión (Figura 3.32c). En las ecuaciones de las funciones discriminantes de este último análisis (Ec.19) los parámetros con mayor peso son Na, Si, Sr (+) y Mg, Ba (-) en la función 1 (F1), mientras en la función 2 (F2) destacan Sr y Ca (+) y Na, Ba, K (-).

Ec.14. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de las aguas de los suelos:

$$F1 = 2,53 [\text{Si}] + 1,14 [\text{Al}] + 1,13 [\text{K}] + 0,85 [\text{Sr}] - 1,98 [\text{Mg}] - 1,37 [\text{Na}] - 1,29 [\text{Ba}] - 0,27 [\text{Ca}] - 0,03 [\text{Fe}]$$

$$F2 = 1,59 [\text{Ca}] + 1,50 [\text{K}] + 0,45 [\text{Ba}] + 0,31 [\text{Si}] + 0,25 [\text{Na}] - 2,09 [\text{Sr}] - 0,97 [\text{Mg}] - 0,60 [\text{Al}] - 0,37 [\text{Fe}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	87,3	87,3	,982
2	6,3	93,6	,814

Tabla 3.29. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,003	,000
2	,090	,002

Tabla 3.30. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas de los suelos.

Ec.15. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de las aguas subterráneas:

$$F1 = 7,41 [\text{Mg}] + 1,66 [\text{Na}] + 0,99 [\text{Ba}] + 0,09 [\text{Al}] + 0,07 [\text{Fe}] - 7,51 [\text{Ca}] - 0,56 [\text{Si}] - 0,02 [\text{K}]$$

$$F2 = 24,89 [\text{Mg}] + 2,42 [\text{Si}] + 0,58 [\text{Fe}] + 0,25 [\text{Ba}] - 23,63 [\text{Ca}] - 0,86 [\text{K}] - 0,68 [\text{Al}] - 0,38 [\text{Na}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	96,6	96,6	1,000
2	3,1	99,7	,985

Tabla 3.31. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,000	,000
2	,006	,000

Tabla 3.32. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas subterráneas.

Ec.16. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de aguas superficiales:

$$F1 = 1,73 [\text{Si}] + 1,65 [\text{Ca}] + 0,69 [\text{Sr}] + 0,35 [\text{Ba}] + 0,21 [\text{Fe}] + 0,02 [\text{Na}] - 2,09 [\text{Mg}] - 1,21 [\text{Al}] - 0,51 [\text{K}]$$

$$F2 = 4,38 [\text{Mg}] + 1,56 [\text{Sr}] + 0,77 [\text{Si}] + 0,74 [\text{Fe}] + 0,04 [\text{Na}] - 5,95 [\text{Ca}] - 0,76 [\text{K}] - 0,26 [\text{Ba}] - 0,16 [\text{Al}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	66,4	66,4	,877
2	29,4	95,8	,771

Tabla 3.33. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,077	,000
2	,333	,002

Tabla 3.34. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas superficiales.

Ec.17. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de las aguas superficiales del Boeza-Tremor:

$$F1 = 6,32 [\text{Ca}] + 1,34 [\text{Si}] + 0,50 [\text{Sr}] + 0,20 [\text{Ba}] + 0,01 [\text{Na}] - 6,38 [\text{Mg}] - 0,71 [\text{Al}] - 0,56 [\text{K}] - 0,05 [\text{Fe}]$$

$$F2 = 9,48 [\text{Mg}] + 1,86 [\text{Sr}] + 0,79 [\text{Al}] + 0,43 [\text{Si}] + 0,29 [\text{Na}] - 11,27 [\text{Ca}] - 0,73 [\text{K}] - 0,55 [\text{Fe}] - 0,19 [\text{Ba}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	55,5	55,5	,954
2	33,4	88,9	,926

Tabla 3.35. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,004	,000
2	,042	,000

Tabla 3.36. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas superficiales.

Ec.18. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de las aguas superficiales del Boeza:

$$F1 = 4,48 [\text{Al}] + 3,55 [\text{Sr}] + 1,43 [\text{Ca}] + 0,35 [\text{Ba}] + 0,004 [\text{Mg}] - 5,26 [\text{Na}] - 2,84 [\text{Fe}] - 0,99 [\text{K}] - 0,67 [\text{Si}]$$

$$F2 = 2,41 [\text{Al}] + 1,83 [\text{Ba}] + 1,22 [\text{Mg}] + 0,97 [\text{K}] - 1,64 [\text{Si}] - 1,19 [\text{Ca}] - 1,18 [\text{Sr}] - 1,11 [\text{Fe}] - 0,76 [\text{Na}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	94,5	94,5	,999
2	5,1	99,6	,988

Tabla 3.37. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,000	,000
2	,005	,000

Tabla 3.38. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas superficiales.

Ec.19. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados de las aguas superficiales del Boeza superior:

$$F1 = 5,97 [\text{Na}] + 2,55 [\text{Si}] + 1,87 [\text{Sr}] + 0,28 [\text{Fe}] + 0,16 [\text{K}] - 4,77 [\text{Mg}] - 3,35 [\text{Ba}] - 0,83 [\text{Al}] - 0,64 [\text{Ca}]$$

$$F2 = 1,83 [\text{Sr}] + 1,42 [\text{Ca}] + 0,74 [\text{Si}] + 0,61 [\text{Fe}] + 0,29 [\text{Mg}] + 0,22 [\text{Al}] - 1,95 [\text{Na}] - 1,55 [\text{Ba}] - 1,13 [\text{K}]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	90,9	90,9	,998
2	8,7	99,5	,985

Tabla 3.39. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,000	,000
2	,012	,002

Tabla 3.40. Pruebas de significación del análisis para el tratamiento de las aguas superficiales

Figura 3.31. Gráficos del análisis discriminante del factor litológico con las variables Ca,Mg,Na,K ,Si, Fe, Al, Ba, Sr de los tratamientos a) de las aguas de los suelos; b) de las aguas subterráneas y c) de las aguas superficiales.

Figura 3.32. Gráficos del análisis discriminante del factor litológico con las variables Ca,Mg,Na,K ,Si, Fe, Al, Ba, Sr de los tratamientos a) de las aguas superficiales del Boeza-Tremor; b) de las aguas superficiales del Boeza y c) de las aguas superficiales del Boeza superior.

Los últimos tratamientos corresponden al análisis discriminante de las aguas superficiales del Boeza con sus cinco categorías litológicas de agrupación: *Mio*, *Carb*, *Agu*, *Lua* y *Cua*, para los pares de variables seleccionados anteriormente (Ver Resultados del apartado 3.1.3.1. *Discriminante de las rocas y los suelos*). Las representaciones de las funciones discriminantes (Figuras 3.33 y 3.34) y los resultados estadísticos del análisis discriminante (Tabla 3.41 a la Tabla 3.52) corresponden por orden a los pares: *Ca* y *Si*, *K* y *Si*, *Ca* y *Ba*, *Fe* y *Ba* y *Ba* y *Sr* (Figuras 3.33 y 3.34).

Las clasificaciones discriminantes por grupos litológicos con el par de elementos *Ca* y *Si* (Figura 3.33a), al igual que con el par *K* y *Si* (Figura 3.33b), agrupan en ambos análisis el 90,0 % de los casos originales, con buenas correlaciones canónicas y varianza total acumulada del 100% (Tabla 3.41 y Tabla 3.43). Las pruebas muestran una significación del 0,000 en ambos tratamientos (Tablas 3.42 y 3.44). Con la pareja de los parámetros *Ca* y *Ba* (Figura 3.33c) la clasificación alcanza un éxito de agrupación del 85,0 % de los casos y significación del estadístico de análisis a nivel de $p < 0,05$ para ambas funciones (Tabla 3.46). En el tratamiento con el par *Fe* y *Ba* (Figura 3.34a), sólo alcanzan el 80,0% de casos clasificados correctamente, con menor correlación de la segunda función (Tabla 3.47) y no siendo significativo el análisis para el contraste de la función 2 al de nivel $p < 0,05$ (Tabla 3.48).

La mejor clasificación, con un 100% de los casos agrupados originales, se consigue con el binomio integrado por *Ba* y *Sr* (Figuras 3.34b y 3.34c). En estos tratamientos con *Ba* y *Sr* la varianza total acumula por ambas funciones alcanza el 100% (Tablas 3.49 y 3.51), con correlaciones canónicas elevadas, sobre todo en lo referente a la primera función donde supera el 0,95 (Tabla 3.51). Las pruebas del análisis muestran significación para el estadístico λ -*Wilks* de la función 1 a nivel de $p < 0,01$ en ambos tratamientos (Tabla 3.52).

Ec.20.Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con *Ca* y *Si*:
 $F1 = 1,00 [Ca] - 0,013 [Si]$

$$F2 = 1,02 [Si] - 0,19 [Ca]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	79,1	79,1	,974
2	20,9	100,0	,912

Tabla 3.41. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,009	,000
2	,169	,000

Tabla 3.42. Pruebas de significación del análisis.

Ec.21.Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con *K* y *Si*:

$$F1 = 1,15 [Si] - 1,04 [K]$$

$$F2 = 0,67 [K] + 0,45 [Si]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	77,1	77,1	,956
2	22,9	100,0	,872

Tabla 3.43. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,020	,000
2	,239	,000

Tabla 3.44. Pruebas de significación del análisis.

Ec.22. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ca y Ba:

$$F1 = 0,98 [Ca] + 0,04 [Ba]$$

$$F2 = 1,19 [Ba] - 0,68 [Ca]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	95,9	95,9	,974
2	4,1	100,0	,665

Tabla 3.45. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,028	,000
2	,558	,029

Tabla 3.46. Pruebas de significación del análisis.

Ec.23. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Fe y Ba:

$$F1 = 1,25 [Ba] - 0,48 [Fe]$$

$$F2 = 1,24 [Fe] - 0,45 [Ba]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	96,1	96,1	,940
2	3,9	100,0	,488

Tabla 3.47. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,089	,000
2	,762	,240

Tabla 3.48. Pruebas de significación del análisis.

Ec.24. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ba y Sr

$$F1 = 2,03 [Sr] - 1,57 [Ba]$$

$$F2 = 1,35 [Ba] - 0,43 [Sr]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	98,9	98,9	,996
2	1,1	100,0	,763

Tabla 3.49. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,003	,000
2	,418	,004

Tabla 3.50. Pruebas de significación del análisis.

Ec.25. Funciones discriminantes canónicas con coeficientes estandarizados del tratamiento con Ba y Sr

$$F1 = 1,69 [Sr] - 1,22 [Ba]$$

$$F2 = 1,19 [Ba] - 0,25 [Sr]$$

Función	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	82,2	82,2	,952
2	17,8	100,0	,823

Tabla 3.51. Varianza y correlación canónica de las dos primeras funciones discriminantes canónicas.

Contraste de las funciones	Lambda de Wilks	Sig.
1	,030	,000
2	,323	,001

Tabla 3.52. Pruebas de significación del análisis

Figura 3.33. Gráficos del análisis discriminante del factor litológico de las aguas superficiales del sistema Boeza a) Tratamiento Ca y Si; b) Tratamiento K y Si y c) Tratamiento Ca y Ba.

Figura 3.34. Gráficos del análisis discriminante del factor litológico de las aguas superficiales del sistema Boeza a) Tratamiento Fe y Ba; b) Tratamiento Ba y Sr y c) Tratamiento Ba y Sr de las aguas superficiales del sistema Boeza superior.

3.1.4. EL FACTOR LITOLÓGICO COMO ELEMENTO DE SÍNTESIS FACTORIAL DE LAS AGUAS

Se pueden visualizar los resultados del análisis de síntesis factorial de las aguas de la solución de los suelos (S1 a S7); de las aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7); y, por último, los relativos a las aguas superficiales de ríos y arroyos (W1 a W13). Se ha tratado de caracterizar los tres sistemas de aguas que contribuyen a los procesos de mezclas que se detallan en el siguiente capítulo (*Ver Capítulo 3.2. Aproximación a los EMMA*). En este caso se han realizado sucesivos tratamientos con las variables *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba* y *Sr* y las combinaciones de éstas que han resultado ser más eficientes en los análisis previos de clasificación clúster y del discriminante.

Tratamiento 1: *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr*

Tratamiento 2: *Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr*

Tratamiento 3: *Ca, Mg, Na, K, Si*

Tratamiento 4: *Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr*

Tratamiento 5: *Ca, Mg, Na, K*

Tratamiento 6: *Ca, Mg, Ba, Sr*

Tratamiento 7: *Ca, Mg, K*

Al final de este capítulo (*Ver apartado 3.1.5. Anejos del tratamiento estadístico*) se pueden consultar los resultados de las correlaciones bivariadas más relevantes entre algunas de las variables derivadas de algunos de los tratamientos de síntesis factorial (ACP) de los casos (S1 a S7) de las aguas de los suelos (Tablas 3.63 y 3.64); a los casos (F1 a F7) de las aguas subterráneas (Tablas 3.65 y 3.66) y a los casos (W1 a W13) de las aguas superficiales (Tablas 3.67 a 3.69).

a) De las aguas de los suelos

Los resultados de las aguas del suelo de S1 a S7: S1: *Mioceno-Folioso (Mio)*; S2: *Carbonífero-Boeza (Carb)*; S3: *Agüeira-Igüena (Agu)*; S4: *Luarca-Urdiales (Lua)*; S5: *Cuarcitas-Campo (Cua)*; S6: *Carbonífero-Rodrigatos (Carb)* y S7: *Luarca-Tremor (Lua)* se muestran en las Figuras 3.35 y 3.36. En el primero de los tratamientos la varianza acumulada es del 55,8%, mientras que en el tratamiento 2 se explica el 67,7% de la varianza (Tabla 3.53). La varianza explica experimenta un gran aumento en los últimos tratamientos siendo superior al 85% (Tabla 3.53). En el gráfico de componentes se observa que el *Ca* es el elemento que más contribuye a la componente 1 saturando cercano al eje factorial (Figura 3.35). Este presente correlaciones bastante elevadas con *Ca, Si* y *Sr* entre otros (Tablas 3.63).

En el gráfico de saturaciones factoriales (Figura 3.36) se observa como los casos de S2 (*Carb*) y S1 (*Mio*) saturan respecto a la componente 2 en el entorno del *Ba-K* (Tabla 3.63), mientras que los casos de S6 (*Carb*) saturan en el extremo del *Na-Si* de esta segunda

componente. Los casos de S5 (Cua), S7 (Lua), S4 (Lua) y de S3 (Agu) muestran saturaciones en el extremo opuesto de la componente 1 (Figura 3.36).

b) De las aguas subterráneas

Los resultados de las aguas subterráneas de F1 a F7: *F1: Mioceno-Folgoso (Mio)*; *F2: Carbonífero-Boeza (Carb)*; *F3: Agüeira-Igüeña (Agu)*; *F4: Luarda-Urdiales (Lua)*; *F5: Cuarcitas-Campo (Cua)*; *F6: Carbonífero-Rodrigatos (Carb)* y *F7: Luarda-Tremor (Lua)* se recogen en las Figuras 3.37 y 3.38.

Se puede observar como en el análisis del tratamiento 2 se explica el 84,8% de la varianza de los datos (Tabla 3.54). Se identifica como satura en el extremo positivo de la primera componente el K y respecto a la segunda componente la Si y, en menor medida, Ca-Mg y Na-Sr (Figura 3.37), estos últimos con correlaciones muy elevadas y significativas (Tabla 3.65). Respecto a las saturaciones factoriales (Figura 3.38) se observa como en el extremo del Ca-Mg saturan los casos de F6 (Carb) respecto a la componente 2 y cerca del entorno de Na y Ba-Sr saturan los casos de F1 (Mio) cuyas correlaciones son también muy elevadas (Tabla 3.65).

Se observa en este mismo gráfico (Figura 3.38) como F1 (Mio) y F6 (Carb) reflejan una independencia del resto de los casos de las aguas de fuentes. De estas últimas, los casos de F2 (Carb), F3 (Agu) y F4 (Lua) se agrupan en una región intermedia entre las dos componentes, saturan respecto al K y más cercanos a la Si. A su vez los casos de F5 (Cua) y F7 (Lua) saturan en la región negativa de ambas componentes (Figura 3.38).

c) De las aguas superficiales

Respecto a las aguas superficiales de W1 a W13: *W1: La Silva (Carb)*; *W2: Tremor-Torre (Carb)*; *W3: Silva-Tremor (Carb)*; *W4: San Facundo (Carb-Mio)*; *W5: S. Facundo-Tremor (Carb)*; *W6: Boeza (Carb)*; *W7: Boeza-Tremor (Mio)*; *W8: Urdiales (Lua)*; *W9: Campo (Cua)*; *W10: Urdiales-Campo (Agu)*; *W11: Rodrigatos (Carb)*; *W12: Tremor (Lua)* y *W13: Rodrigatos-Tremor (Carb)*, los resultados se presentan en la Figura 3.39 a la Figura 3.44.

La explicación de varianza total alcanza el 83,2% con las variables de análisis del tratamiento 2 (Tabla 3.55); incrementado de forma excepcional respecto al primer tratamiento a medida que se eliminan algunas variables del análisis. Los resultados del análisis factorial evidencian como en el tratamiento 5 con sólo cuatro variables (*Ca*, *Mg*, *Na* y *K*) se llega a explicar un total de varianza acumulada cercano al 95% (Tabla 3.55); llegando a superar en el último tratamiento (*Ca*, *Mg* y *K*) el 99% de la varianza explicada por dos únicas componentes (Tabla 3.55). Se puede apreciar como las variables saturan respecto a ambas componentes (Figura 3.39) y presentan fuertes correlaciones siendo significativas en algunos casos como *Ca-Mg* y *Ba-K* (Tabla 3.67).

Figura 3.35. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas de los suelos de S1 a S7.

Figura 3.36. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas de los suelos de S1 a S7.

Figura 3.37. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas subterráneas de F1 a F7.

Figura 3.38. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas subterráneas de F1 a F7.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% de la varianza	% acumulado
1	1	3,457	38,408	38,408
	2	1,567	17,415	55,822
2	1	3,318	47,404	47,404
	2	1,420	20,292	67,696
3	1	2,524	50,473	50,473
	2	1,135	22,703	73,176
4	1	3,094	51,567	51,567
	2	1,349	22,479	74,046
5	1	2,280	56,994	56,994
	2	1,135	28,378	85,373
6	1	2,620	65,502	65,502
	2	,928	23,201	88,703
7	1	2,099	69,956	69,956
	2	,843	28,108	98,064

Tabla 3.53. Varianza total explicada en el Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de las aguas de los suelos con las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 7: Ca, Mg, K.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% varianza	% acumulado
1	1	5,477	60,856	60,856
	2	1,446	16,062	76,918
2	1	4,911	70,152	70,152
	2	1,025	14,644	84,796
3	1	3,289	65,771	65,771
	2	,936	18,725	84,496
4	1	4,836	80,606	80,606
	2	1,009	16,812	97,418
5	1	3,179	79,476	79,476
	2	,735	18,375	97,851
6	1	3,157	78,925	78,925
	2	,816	20,390	99,315
7	1	2,580	85,987	85,987
	2	,417	13,909	99,896

Tabla 3.54. Varianza total explicada en el Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de las aguas subterráneas con las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 7: Ca, Mg, K.

Figura 3.39. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales de W1 a W13.

Figura 3.40. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales de W1 a W13.

Las variables de mayor contribución a la componente 1 son *Ca* y *Mg*, mientras que en la componente 2 se identifica mayor importancia de *Si*, *Na* y algo menos del *Ba-K* y *Sr* (Figura 3.39), estos últimos elementos muy correlacionados entre sí (Tabla 3.67). Además, se observa una saturación anómala de los casos de W1 y W3 (Carbonífero) entorno a la variable sódica, al igual que se identificó en los tratamientos previos en los que se introducían *Fe* y *Al* y otros elementos metálicos como *Ni*, *Co* y *Cu* o *Pb*, *Cr* y *As*. Los casos de W7 saturan en posiciones centrales entre ambas componentes (Figura 3.40), al igual que W2 y W6 presentan saturaciones cercanas en la componente 1 respecto a *Ca* y *Mg*. La mayoría de casos de la litología del Carbonífero saturan positivamente la componente 1 en el entorno del *Ba-K*, mientras que los de W8, W9 y W10 saturan en posiciones opuestas (Figura 3.40).

Para lograr aproximarse a un sistema más reducido desde el punto de vista espacial, las aproximaciones se ciñen al ámbito del sistema Boeza y del Boeza superior. De este modo se intenta reducir la variabilidad con la participación sólo de los casos asociados a cuatro de las unidades litológicas.

Del Sistema Boeza-Tremor

Se presentan los resultados al reducir en el análisis el número de casos a las aguas superficiales a los del Boeza-Tremor (Figuras 3.41 y 3.42). De este modo se han consiguiendo mejores resultados en la explicación, con más del 85% varianza total explicada en el tratamiento 2 (Tabla 3.56); que experimenta un aumento muy importante a medida que se reduce el número de variables como se visualiza en los siguiente tratamientos (Tabla 3.56). Se llega a alcanzar un 99,9% de la varianza acumulada por las variables de análisis del tratamiento 7 (*Ca*, *Mg* y *K*). Se observa como los casos de W11 (Carbonífero-Rodrigatos) satura hacia la *Si*, mientras que el resto W2, W12 y W13 que se acercan al extremo de saturación cercano al *Ba* y *K* (Figura 3.42).

Del Sistema Boeza superior

En el tratamiento en el que sólo se han incluido los casos del Boeza superior, se puede observar como al igual que lo que se comentó en el párrafo anterior la varianza explicada aumenta hasta el 87% con sólo dos componentes de extracción (Tabla 3.57). Se explica el 95% de la varianza en el tratamiento 5 (*Ca*, *Mg*, *Na* y *K*) y el 98,8% en el último tratamiento (*Ca*, *Mg* y *K*) (Tabla 3.57). Se puede observar (Figura 3.43) como las saturaciones respecto a las componentes coinciden con las que se han señalado anteriormente, siendo más evidente, si cabe, la saturación de los casos W8, W9 y W10 respecto a la componente 2 (Figura 3.44).

Figura 3.41. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales del Boeza-Tremor.

Figura 3.42. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales del Boeza-Tremor.

Figura 3.43. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales del Boeza superior.

Figura 3.44. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr de las aguas superficiales del Boeza superior.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% de la varianza	% acumulado
1	1	4,880	60,995	60,995
	2	1,337	16,709	77,704
2	1	4,901	70,013	70,013
	2	,922	13,173	83,186
3	1	3,652	73,039	73,039
	2	,772	15,436	88,475
4	1	4,149	82,982	82,982
	2	,407	8,134	91,116
5	1	3,106	77,659	77,659
	2	,671	16,778	94,438
6	1	3,385	84,630	84,630
	2	,335	8,379	93,010
7	1	2,765	92,163	92,163
	2	,231	7,704	99,868

Tabla 3.55. Varianza total explicada en el Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de las aguas superficiales con las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 7: Ca, Mg, K.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% varianza	% acumulado
1	1	5,597	62,189	62,189
	2	1,639	18,216	80,406
2	1	5,230	74,720	74,720
	2	,774	11,051	85,771
3	1	3,738	74,754	74,754
	2	,647	12,938	87,692
4	1	4,922	82,038	82,038
	2	,522	8,702	90,740
5	1	3,348	83,688	83,688
	2	,421	10,515	94,203
6	1	3,516	87,912	87,912
	2	,408	10,197	98,109
7	1	2,735	91,157	91,157
	2	,261	8,701	99,858

Tabla 3.56. Varianza total explicada en el Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de las aguas superficiales del sistema Boeza-Tremor con las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 7: Ca, Mg, K.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% varianza	% acumulado
1	1	4,951	55,015	55,015
	2	1,614	17,937	72,952
2	1	4,605	65,793	65,793
	2	1,505	21,494	87,287
3	1	3,066	61,314	61,314
	2	1,208	24,160	85,474
4	1	4,542	75,703	75,703
	2	1,061	17,675	93,379
5	1	2,971	74,287	74,287
	2	,828	20,704	94,991
6	1	3,504	87,592	87,592
	2	,400	9,992	97,584
7	1	2,358	78,599	78,599
	2	,606	20,186	98,785

Tabla 3.57. Varianza total explicada en el Análisis de Componentes Principales con 2 factores extraídos de los casos de las aguas superficiales del sistema Boeza superior con las variables: Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 7: Ca, Mg, K.

3.1.5. ANEJOS DEL TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Anejo I. DE LAS ROCAS

	Ca (0/00)	Mg (0/00)	Na (0/00)	K (0/00)	Si (0/00)	Fe (0/00)	Al (0/00)	Mn (0/00)	Ti (0/00)	P (0/00)	Ba (0/00)	Zn (0/00)	Sr (0/00)
Ca	1	,381	,358	-,524	,147	,168	-,177	,625	-,026	,057	-,542	-,051	,288
Mg		1	,867(*)	,352	-,698	,773	,648	,861(*)	,842(*)	,406	,449	,779	,721
Na			1	,183	-,457	,561	,390	,655	,613	-,019	,228	,606	,456
K				1	-,886(*)	,687	,904(*)	,256	,792	,669	,967(**)	,835(*)	,565
Si					1	-,931(**)	-,997(**)	-,661	-,961(**)	-,773	-,903(*)	-,982(**)	-,856(*)
Fe						1	,918(**)	,859(*)	,897(*)	,729	,690	,947(**)	,975(**)
Al							1	,631	,944(**)	,804	,913(*)	,968(**)	,849(*)
Mn								1	,723	,590	,288	,719	,899(*)
Ti									1	,709	,841(*)	,972(**)	,810
P										1	,656	,688	,767
Ba											1	,843(*)	,574
Zn												1	,857(*)
Sr													1

Tabla 3.58. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr en 0/00=ppmil) de todos los casos de rocas (R1 a R6). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	As (ppm)	K (0/00)	Si (0/00)	Fe (0/00)	Al (0/00)	Ba (0/00)	Zn (0/00)
Ni	1	,667	,803	-,148	,847(*)	,198	,859(*)	-,834(*)	,681	,846(*)	,921(**)	,755
Co		1	,213	-,084	,568	-,044	,361	-,676	,750	,665	,507	,629
Cu			1	,047	,805	,406	,915(*)	-,694	,388	,718	,930(**)	,614
Pb				1	,373	,905(*)	,280	-,396	,467	,387	,148	,477
Cr					1	,641	,950(**)	-,961(**)	,831(*)	,978(**)	,940(**)	,905(*)
As						1	,629	-,622	,592	,624	,479	,674

Tabla 3.59. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As en ppm; K, Si, Fe, Al, Ba y Zn en 0/00=ppmil) de todos los casos de rocas (R1 a R6). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Anejo II. DE LOS SUELOS

	Ca (0/00)	Mg (0/00)	Na (0/00)	K (0/00)	Si (0/00)	Fe (0/00)	Al (0/00)	Mn (0/00)	Ti (0/00)	P (0/00)	Ba (0/00)	Zn (0/00)	Sr (0/00)
Ca	1	,714(*)	,821(**)	,891(**)	-,801(**)	,687(*)	,753(**)	,227	,787(**)	,721(*)	,940(**)	,632(*)	,502
Mg		1	,527	,568	-,451	,334	,367	,041	,804(**)	,202	,593	,437	,156
Na			1	,854(**)	-,908(**)	,797(**)	,886(**)	,407	,661(*)	,825(**)	,909(**)	,936(**)	,688(*)
K				1	-,823(**)	,716(*)	,784(**)	,114	,567	,829(**)	,922(**)	,712(*)	,525
Si					1	-,945(**)	-,993(**)	-,578	-,730(*)	-,925(**)	-,945(**)	-,742(**)	-,881(**)
Fe						1	,938(**)	,671(*)	,676(*)	,899(**)	,847(**)	,649(*)	,901(**)
Al							1	,588	,676(*)	,928(**)	,918(**)	,717(*)	,907(**)
Mn								1	,537	,544	,406	,319	,690(*)
Ti									1	,504	,781(**)	,507	,525
P										1	,881(**)	,658(*)	,816(**)
Ba											1	,728(*)	,698(*)
Zn												1	,527
Sr													1

Tabla 3.60. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr en 0/00=ppmil) de todos los casos de suelos (P1 a P7). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	As (ppm)	Ca (0/00)	Na (0/00)	K (0/00)	Si (0/00)
Ni	1	,981(**)	,951(**)	,878(**)	,596	,712(*)	,315	,451	,208	-,568
Co		1	,923(**)	,863(**)	,480	,655(*)	,154	,320	,068	-,471
Cu			1	,908(**)	,742(**)	,837(**)	,415	,554	,374	-,713(*)
Pb				1	,748(**)	,684(*)	,419	,588	,368	-,784(**)
Cr					1	,756(**)	,837(**)	,923(**)	,862(**)	-,977(**)
As						1	,486	,541	,587	-,657(*)

Tabla 3.61. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As en ppm; Ca, Mg, Na, K, Si en 0/00=ppmil) de todos los casos de suelos (P1 a P7). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	As (ppm)	Fe (0/00)	Al (0/00)	Mn (0/00)	P (0/00)	Ba (0/00)	Zn (0/00)	Sr (0/00)
Ni	1	,981(**)	,951(**)	,878(**)	,596	,712(*)	,626(*)	,574	,935(**)	,587	,477	,376	,574
Co		1	,923(**)	,863(**)	,480	,655(*)	,551	,489	,946(**)	,512	,338	,252	,558
Cu			1	,908(**)	,742(**)	,837(**)	,760(**)	,728(*)	,891(**)	,765(**)	,611(*)	,441	,717(*)
Pb				1	,748(**)	,684(*)	,869(**)	,793(**)	,940(**)	,738(**)	,617(*)	,461	,865(**)
Cr					1	,756(**)	,931(**)	,962(**)	,557	,949(**)	,961(**)	,778(**)	,800(**)
As						1	,742(**)	,657(*)	,577	,841(**)	,641(*)	,440	,553

Tabla 3.62. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As en ppm; Fe, Al, Mn, Ti, P, Ba, Zn y Sr en 0/00=ppmil) de todos los casos de suelos (P1 a P7). Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Anejo III. DE LAS AGUAS DE LOS SUELOS

	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)	Sr (ppb)
Ca	1	,959(**)	,713(**)	,508(**)	,467(*)	-,180	-,023	,535(**)	,572(**)	,300	,734(**)
Mg		1	,725(**)	,369	,522(**)	-,196	-,068	,459(*)	,413(*)	,214	,654(**)
Na			1	,280	,470(*)	-,099	-,051	,417(*)	,366	,086	,524(**)
K				1	,485(**)	-,194	,130	,755(**)	,561(**)	,572(**)	,647(**)
Si					1	-,026	,048	,376(*)	,100	,185	,546(**)
Fe						1	,153	-,075	,047	-,097	-,145
Al							1	,139	,072	,211	,010
Mn								1	,603(**)	,590(**)	,441(*)
Ba									1	,688(**)	,664(**)
Zn										1	,516(**)
Sr											1

Tabla 3.63. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ca, Mg, Na, K, Si en ppm; Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr en ppb) y un total de casos de aguas de suelos (S1 a S7) N=28. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppb)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)	As (ppb)	Na (ppm)	K (ppm)	Fe (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)
Ni	1	,726(**)	,387(*)	-,008	-,234	-,075	-,063	-,069	,315	,159	,538(**)	,449(*)
Co		1	,397(*)	,012	-,115	-,093	,061	-,045	,489(**)	,285	,356	,397(*)
Cu			1	-,152	-,324	-,162	,014	,092	,217	,185	,251	,045
Pb				1	,497(**)	,671(**)	,486(**)	,403(*)	,115	,473(*)	,319	,164
Cr					1	,772(**)	,111	,377(*)	-,032	,313	,043	,320
As						1	,134	,546(**)	-,080	,516(**)	,156	,237

Tabla 3.64. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As en ppb; Na, K en ppm y Fe, Mn, Ba y Zn en ppb) y un total de casos de aguas de suelos (S1 a S7) N=28. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Anejo IV. DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)	Sr (ppb)
Ca	1	,992(**)	,518(**)	,646(**)	,192	,289	,136	,284	,558(**)	,020	,560(**)
Mg		1	,576(**)	,716(**)	,216	,304	,155	,322	,616(**)	,038	,609(**)
Na			1	,902(**)	,243	,602(**)	,384(*)	,577(**)	,969(**)	,268	,992(**)
K				1	,348	,489(**)	,312	,495(**)	,911(**)	,247	,894(**)
Si					1	,152	,022	-,206	,123	,047	,195
Fe						1	,686(**)	,620(**)	,643(**)	,669(**)	,627(**)
Al							1	,698(**)	,476(*)	,690(**)	,436(*)
Mn								1	,667(**)	,597(**)	,620(**)
Ba									1	,337	,978(**)
Zn										1	,285
Sr											1

Tabla 3.65. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ca, Mg, Na, K, Si en ppm; Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr en ppb) y un total de casos de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) N=28. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppb)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Cr (ppb)	As (ppb)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)	Sr (ppb)
Ni	1	,313	,178	,272	-,049	-,208	-,194	,082	-,072	,086	,256	-,200	,207	-,249
Co		1	,500(**)	-,174	,026	-,101	-,337	-,521(**)	,239	,414(*)	,486(**)	-,081	,368	-,066
Cu			1	-,169	,322	,325	,213	-,071	,584(**)	,789(**)	,644(**)	,391(*)	,840(**)	,355
Cr				1	-,070	-,043	-,016	,314	-,094	-,084	-,123	-,084	-,124	-,093
As					1	,621(**)	,531(**)	,167	,382(*)	,569(**)	,422(*)	,623(**)	,162	,633(**)

Tabla 3.66 Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Cr, As en ppb; Na, K, Si en ppm y Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr en ppb) y un total de casos de aguas de fuentes y manantiales (F1 a F7) N=28. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Anejo V. DE LAS AGUAS SUPERFICIALES

	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)	Sr (ppb)
Ca	1	,996(**)	,547(**)	,827(**)	,643(**)	,427(**)	,403(**)	,600(**)	,754(**)	,566(**)	,799(**)
Mg		1	,514(**)	,820(**)	,632(**)	,437(**)	,393(**)	,603(**)	,734(**)	,544(**)	,776(**)
Na			1	,402(**)	,627(**)	,259	,776(**)	,545(**)	,449(**)	,789(**)	,372(**)
K				1	,523(**)	,498(**)	,254	,545(**)	,817(**)	,457(**)	,632(**)
Si					1	,361(**)	,622(**)	,557(**)	,447(**)	,668(**)	,385(**)
Fe						1	,283(*)	,790(**)	,473(**)	,426(**)	,000
Al							1	,583(**)	,281(*)	,827(**)	,136
Mn								1	,615(**)	,796(**)	,157
Ba									1	,567(**)	,696(**)
Zn										1	,264
Sr											1

Tabla 3.67. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ca, Mg, Na, K, Si en ppm; Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr en ppb) y un total de casos de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) N=52. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significante al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppb)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)	As (ppb)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Si (ppm)
Ni	1	,981(**)	,886(**)	,145	,588(**)	,089	,568(**)	,563(**)	,755(**)	,407(**)	,673(**)
Co		1	,817(**)	,117	,481(**)	,007	,533(**)	,530(**)	,667(**)	,404(**)	,631(**)
Cu			1	,031	,723(**)	,158	,395(**)	,384(**)	,768(**)	,254	,616(**)
Pb				1	,421(**)	,781(**)	,150	,126	,031	,068	,064
Cr					1	,522(**)	,317(*)	,291(*)	,699(**)	,163	,427(**)
As						1	,068	,048	,060	,006	,049
Cd							,252	,252	,056	,123	,169

Tabla 3.68. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As en ppb y Ca, Mg, Na, K, Si en ppm) y un total de casos de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) N=52. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

	Ni (ppb)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)	As (ppb)	Fe (ppb)	Al (ppb)	Mn (ppb)	Ba (ppb)	Zn (ppb)	Sr (ppb)
Ni	1	,981(**)	,886(**)	,145	,588(**)	,089	,440(**)	,908(**)	,820(**)	,483(**)	,932(**)	,224
Co		1	,817(**)	,117	,481(**)	,007	,509(**)	,844(**)	,877(**)	,512(**)	,906(**)	,172
Cu			1	,031	,723(**)	,158	,268	,996(**)	,551(**)	,276(*)	,815(**)	,147
Pb				1	,421(**)	,781(**)	-,028	,013	,125	,204	,251	,237
Cr					1	,522(**)	,120	,704(**)	,306(*)	,175	,607(**)	,218
As						1	-,101	,137	-,045	,004	,124	,141
Cd							,097	,123	,449(**)	,356(**)	,382(**)	,197

Tabla 3.69. Matriz de correlaciones lineales bivariadas obtenidas para las variables (Ni, Co, Cu, Pb, Cr, As y Fe, Al, Mn, Ba, Zn y Sr en ppb) y un total de casos de aguas de ríos y arroyos (W1 a W13) N=52. Coeficiente de correlación de Pearson. Prueba de significación bilateral. *correlación significativa al nivel 0,05 (bilateral); ** correlación significativa al nivel 0,01 (bilateral).

Capítulo 3.2. APROXIMACIÓN A LOS EMMA (*END-MEMBER MIXING ANALYSIS*)

3.2.1. METODOLOGÍA EMMA (*END-MEMBER MIXING ANALYSIS*)

3.2.1.1. ANTECEDENTES

Los EMMA (*End Member Mixing Analysis*) o análisis de mezclas de componentes finales fueron propuestos hace en la década de los noventa (CHRISTOPHERSEN *ET AL.*, 1990; HOOPER *ET AL.*, 1990). Estos surgieron inicialmente como modelos de mezclas de aguas del suelo, aguas subsuperficiales y aguas subterráneas. Se basan en el principio de que la variación del determinismo químico de las aguas superficiales se supone que responde a una mezcla dinámica de aguas de profundidades variables y procedentes de distintos orígenes (CHRISTOPHERSEN *ET AL.*, 1990; HOOPER *ET AL.*, 1990).

Los componentes finales o *end-members* quedan definidos en función de la capacidad de explicar la variabilidad de la composición química final observada en las aguas superficiales. De esta manera, el dominio definido por las concentraciones de las componentes debe contener el conjunto de concentraciones químicas posibles (CHRISTOPHERSEN *ET AL.*, 1990; HOOPER *ET AL.*, 1990). Son modelos deterministas basados en principios físico-químicos que responden a ecuaciones de balance más o menos complejas. La resolución matemática, así como las condiciones de aplicación, son las mismas que las correspondientes a otros modelos de mezclas (NEAL & CHRISTOPHERSEN, 1989; NEAL *ET AL.*, 1990; DURAND & JUAN TORRES, 1996).

Además, identificar el número de *end-members* (EM) y elegirlos de forma cuantitativa, al mismo tiempo se puede evaluar si son o no adecuados y rechazar los componentes finales o *end-members* que no contribuyen de forma significativa. No obstante, es conveniente tener en cuenta algunas consideraciones al abordar esta metodología (CHRISTOPHERSEN *ET AL.*, 1990; CHRISTOPHERSEN *ET AL.*, 1993). Se expone que el uso de trazadores químicos naturales puede resultar conflictivo, ya que, no todos los elementos cumplen la condición de conservatividad pudiendo resultar reactivos en el tiempo (WELS *ET AL.*, 1991; RIBOLZI *ET AL.*, 1996).

Su aplicación se ha extendido en los últimos años, tanto en cuencas del ámbito mediterráneo como del templado. En cuencas templadas del norte de Europa son múltiples las aportaciones. Destacan entre estas algunas como las de CHRISTOPHERSEN *ET AL.* (1990); o las de KLEISSEN *ET AL.*, (1990); LUNDQUIST *ET AL.* (1990); MULDER *ET AL.* (1990); ROBSON & NEAL (1990); ROBSON *ET AL.* (1992); OGUNKOYA, & JENKINS (1993); SOULSBY (1995); WADE *ET AL.* (1999); FOSTER *ET AL.* (2001) que, entre otros, establecieron la relación existente entre las particularidades hidrológicas de la cuenca y los procesos biogeoquímicos del suelo, o más recientemente las de en cuencas de cabecera escocesas (SOULSBY *ET AL.*, 2003a, 2003b; ABESSER *ET AL.*, 2005; STUTTER, *ET AL.*, 2006; SOULSBY *ET AL.*, 2006; TETZLAFF *ET AL.* 2007a; TETZLAFF *ET AL.* 2007b; TETZLAFF *ET AL.*, 2010).

De igual modo, en el ámbito mediterráneo, señalar las primeras aportaciones en cuencas catalanas (ÁVILA *ET AL.*, 1992; PIÑOL & ÁVILA, 1992; PIÑOL *ET AL.*, 1992; NEAL *ET AL.*, 1992) con relación al estudio de las variaciones estacionales en cuencas forestales. Otros autores también en cuencas bajo condiciones mediterráneas o submediterráneas (DURAND *ET AL.*, 1993; NÉGREL *ET AL.*, 1997; PETELET *ET AL.*, 1998; MARC *ET AL.*, 2001; PETELET-GIRAUD & NEGREL, 2007) han desarrollado modelos de procesos hidrológicos utilizando trazadores isotópicos.

Son múltiples los estudios que se han llevado a cabo en cuencas de clima templado (JOERIN *ET AL.*, 2005; IORGOLIESCU *ET AL.*, 2005; LADOUCHE *ET AL.*, 2001); en cuencas forestales (GENEREUX *ET AL.*, 1993; MULHOLLAND, 1993; CAISSIE *ET AL.*, 1996; YANG *ET AL.*, 1996; BURNS *ET AL.*, 1998; MCHALE *ET AL.*, 2002; VULAVA *ET AL.*, 2008) y en cuencas alpinas (LAUDON & SLAYMAKER, 1997; LIU *ET AL.*, 2004), en sistemas lacustres de glaciares rocosos (WILLIAMS *ET AL.*, 2006), incluso en humedales (DONAHOE, 1997) o en cuencas de climas áridos o semiáridos (HOOPER *ET AL.*, 1998; LU *ET AL.*, 2008;). Se incorporan métodos *down-scaling* y aproximaciones del tipo *top-down approach* (BARTHOLD *ET AL.*, 2008; BARTHOLD *ET AL.*, 2010).

Como se comentó anteriormente han sido aplicados con éxito para modelizar la composición química de las aguas como una mezcla final de aguas del suelo de distinta procedencia y para estimar la contribución química de cada componente a la composición final. Ahora bien, en cuencas extensas de multicaptación a gran escala se sugieren deficiencias y limitaciones (JAMES & ROULET, 2006). Se pone de manifiesto que las variaciones en la composición química pueden deberse a otros cambios en la contribución de caudal de tributarios, cambios espaciales o cambios temporales en la geoquímica de las aguas no controlados.

Otros autores (BURNS *ET AL.*, 2001) proponen que la capacidad para describir de forma precisa la respuesta hidrológica en cuencas forestales depende de la identificación y caracterización espacio-temporal de las aguas superficiales de las principales áreas de contribución hidrológica. Esta aproximación constituye una mejora significativa en la aplicación de los modelos y se basa en la recogida de muestras de aguas distribuidas de forma uniforme en el espacio y tiempo que representan aguas de fuentes de alimentación de la cuenca.

Se han incorporado más recientemente otras mejoras en la aplicación de los EMMA como las basadas en aproximaciones estadísticas multivariantes (HOOPER, 2003) (*Ver apartado 3.2.3. de la Aproximación Factorial*). Además, destacan entre otros aspectos relacionados con algunas mejoras del procedimiento de los EMMA en cuanto a la estimación de la incertidumbre asociada a cada modelo (JOERIN *ET AL.*, 2002; SOULSBY *ET AL.*, 2003c; IORGOLIESCU *ET AL.*, 2007; ADAMS *ET AL.*, 2009).

Finalmente, señalar que son numerosas las aplicaciones que han surgido en distintos campos para llegar a aproximaciones EMMA como en los relacionados con la materia orgánica de las aguas u otros componentes orgánicos nitrogenados (LIU & KAO, 2007); otros que intentan aproximarse al funcionamiento hidrogeológico de sistemas kársticos (CRANDALL *ET AL.*, 1999; DOCTOR *ET AL.*, 2006). Son múltiples los relacionados con problemas de acidificación en cuencas forestales (NEAL *ET AL.*, 1990; HOOPER & CHRISTOPHERSEN, 1992; TAUGBOL & NEAL, 1994). Otros que se centran en la estimación de la procedencia de nitratos en cuencas agrícolas (SOULSBY *ET AL.*, 2003c; BERNAL *ET AL.*, 2006) o de la procedencia de sedimentos en relación a procesos erosivos (MARTÍNEZ-CARRERAS *ET AL.*, 2008).

3.2.1.2. BASE CONCEPTUAL

Los supuestos principales que asumen los modelos de los análisis de mezclas EMMA se resumen en los siguientes enunciados:

- *Los trazadores son conservativos y no participan en reacciones químicas.*
- *Todos los componentes presentan concentraciones distintas al menos en uno de los trazadores.*
- *Las concentraciones de los trazadores en todos los componentes son constantes en el tiempo o las variaciones son conocidas.*
- *Las concentraciones de los trazadores en todos los componentes son constantes en el espacio o son tratadas como diferentes componentes.*
- *Los componentes no medidos tienen las mismas concentraciones de trazadores o no contribuyen de forma significativa.*

Las ecuaciones de los modelos de mezclas de aguas se definen en función del número de componentes que intervienen. Consideran el supuesto básico de que el número de componentes siempre es mayor al de trazadores. Por tanto, el número de trazadores que requiere un modelo de mezclas con $N+1$ componentes es igual a N . Sin embargo, a partir de tres componentes la resolución de las ecuaciones se requiere operaciones algebraicas matriciales.

Se basan en ecuaciones de balance de continuidad hidráulica y de balance de masas. El modelo de dos componentes requiere para la resolución matemática de las ecuaciones generales del balance de masas un solo trazador.

$$Q_t = Q_x + Q_y$$

$$Q_t C_t = Q_x C_x + Q_y C_y$$

$$Q_x = Q_t - Q_y$$

$$Q_x = Q_t \frac{C_t - C_y}{C_x - C_y}$$

Siendo Q_t el caudal (m^3/s) resultante de la suma del caudal medido las dos componentes Q_x y Q_y (m^3/s); siendo C_t la concentración del trazador en la salida de la mezcla ($mg L^{-1}$), C_x la concentración del trazador en la primera componente ($mg L^{-1}$) y C_y la concentración del trazador en la segunda componente ($mg L^{-1}$).

El modelo de tres componentes requiere la intervención de dos trazadores naturales.

$$C_1^1 Q_1 + C_2^1 Q_2 + C_3^1 Q_3 = C_t^1 Q_t$$

$$C_1^2 Q_1 + C_2^2 Q_2 + C_3^2 Q_3 = C_t^2 Q_t$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_t$$

Siendo las soluciones de las ecuaciones generales que se han especificado anteriormente para tres componentes Q_1 , Q_2 y Q_3 :

$$Q_1 = \frac{(C_t^1 - C_3^1)(C_2^2 - C_3^2) - (C_2^1 - C_3^1)(C_t^2 - C_3^2)}{(C_1^1 - C_3^1)(C_2^2 - C_3^2) - (C_2^1 - C_3^1)(C_1^2 - C_3^2)} Q_t$$

$$Q_2 = \frac{C_t^1 - C_3^1}{C_2^1 - C_3^1} Q_t - \frac{C_1^1 - C_3^1}{C_2^1 - C_3^1} Q_1$$

$$Q_3 = Q_t - Q_1 - Q_2$$

Siendo Q_i el caudal en cada componente (m^3/s); C_i^x la concentración del trazador ($mg L^{-1}$); i el subíndice indicativo de la componente de la mezcla y x el superíndice indicativo del trazador.

En la etapa resolutoria se procede a estimar las aportaciones contributivas de cada uno de los componentes finales (*end-members*) que intervienen en el proceso de mezclas mediante la separación hidrográfica de caudales. Se viene haciendo uso de herramientas de simulación estadística como la aplicación *GLUE* (*Generalised Likelihood Uncertainty Estimation*) que evalúa la eficiencia de las simulaciones siguiendo el método Monte-Carlo (MCSM). El análisis de incertidumbre conlleva una previa calibración de los parámetros para lograr definir el conjunto de soluciones que mejor se ajustan al modelo (*Equifinality*).

Finalmente, se requiere una validación final del modelo, según las condiciones definidas tanto las relativas al número de componentes como a los trazadores. De este modo se trata de predecir la composición química de las componentes y las concentraciones originales de los trazadores que son conocidas inicialmente.

3.2.2. FASES INICIALES DE LOS EMMA

En este caso se trata de completar las fases iniciales para lograr una primera aproximación a los Análisis de mezclas de aguas EMMA. El procedimiento de desarrollo que se ha seguido se detalla en los siguientes epígrafes en los que se hace referencia a: Elección de los posibles trazadores naturales; Definición de los orígenes asociados a las litologías e Identificación de componentes finales o *end-members* (EM).

Todo ello se debe evaluar mediante representaciones de las concentraciones de los solutos (ppm o ppb) de los pares de variables seleccionados previamente como posibles parámetros discriminantes en un espacio bidimensional y que van a ser elegidos como posibles trazadores (Ver Capítulo 3.1. *Propuesta metodológica de análisis del factor litológico. 3.1.3.2. Discriminante de las aguas*). Estos gráficos se denominan en ocasiones diagramas bivariados de deconvolución de parámetros.

Figura 3.45. Diagrama bivariado de deconvolución con dos solutos empleados como trazadores

Además, es necesario identificar si la mezcla final de las aguas se puede integrar en un polígono ficticio generado al unir los vértices o polos que se corresponden con cada componente final; o, si por el contrario, conforman un lado del mismo en torno a una línea imaginaria definida por dos componentes finales o *end-members*. Normalmente, las mejores representaciones en el caso de tres componentes se ajustan a polígonos triangulares.

Figura 3.46. Diagrama bivariado de mezclas con dos solutos empleados como trazadores

Finalmente, se deben descartar también aquellas representaciones en las que no se incluyen los valores más extremos o *outliers* del sistema; ni tampoco aquellas que presentan gran linealidad entre posibles trazadores, indicativo de que no son independientes; o aquellas en las que los casos presentan una importante tendencia de curvatura, indicativo de reacciones geoquímicas más o menos intensas entre distintas componentes durante el proceso de mezcla final.

3.2.2.1. ELECCIÓN DE POSIBLES TRAZADORES Y DEFINICIÓN DE ORÍGENES

En esta fase se evalúan y seleccionan los elementos susceptibles de ser elegidos como trazadores naturales, que deben presentar un comportamiento conservativo en la medida de lo posible, tal y como se ha detallado en las especificaciones de esta metodología.

Los orígenes de procedencia de las aguas se asocian a las cinco litologías (*Mio*, *Carb*, *Agu*, *Lua* y *Cua*). Se ha procedido a la representación de las concentraciones de solutos (ppm o ppb) como se especifica en el apartado anterior.

A continuación se presentan los *diagramas bivariados de deconvolución* de las aguas superficiales de W1 a W13 de algunos de los parámetros: *Ca* y *Si*; *Mg* y *Si*; *K* y *Si*; *Ca* y *K*; *K* y *Ca*; *Ba* y *K*; *Ca* y *Ba*; *Ca* y *Sr*; *Ba* y *Sr* (Figura 3.47 a Figura 3.49). En los tres primeros diagramas se representan *Ca*, *Mg* y *K* respecto a *Si*: *Ca* y *Si* (Figura 3.47a); *Mg* y *Si* (Figura 3.47b); *K* y *Si* (Figura 3.47c). La distribución de casos parece tomar formas triangulares apuntando hacia los posibles polos o vértices de los componentes (Figura 3.47).

En las siguientes representaciones correspondientes a *Ca* y *K* y *Ba* y *K* se identifica una fuerte relación con tendencias lineales (Figura 3.48). Esta linealidad es más acusada si cabe en el diagrama del *Ba* y *K* (Figura 3.48c), ya que, estos elementos responden a dinámicas de comportamiento prácticamente idénticas.

En los últimos diagramas bivariados referentes *Ca* y *Ba*, *Ca* y *Sr* y *Ba* y *Sr* (Figura 3.49) se esboza una cierta curvatura en la distribución de casos, sobre todo en los de los del Carbonífero (Figuras 3.49a, 3.49b y 3.49c). En la mayoría de representaciones, como por ejemplo entre *Ba* y *Sr* (Figura 3.49c), es llamativa la separación de una nube de casos de los sistemas Boeza de los del Tremor.

Figura 3.47. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm) a) Ca y Si; b) Mg y Si y c) K y Si de las aguas superficiales de ríos y arroyos (W) de W1 a W13 de las cinco categorías litológicas (Mio: Mioceno; Carb: Carbonífero; Agu: Agüeira; Lua: Luarca y Cua: Cuarcitas).

Figura 3.48. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppb) a) Ca y K; b) K y Ca y c) Ba y K de las aguas superficiales de ríos y arroyos (W) de W1 a W13 de las cinco categorías litológicas (Mio: Mioceno; Carb: Carbonífero; Agu: Agüeira; Lua: Luarca y Cua: Cuarcitas).

Figura 3.49. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm o ppb) a) Ca y Ba; b) Ca y Sr y c) Ba y Sr de las aguas superficiales de ríos y arroyos (W) de W1 a W13 de las cinco categorías litológicas (*Mio*: Mioceno; *Carb*: Carbonífero; *Agu*: Agüeira; *Lua*: Luarca y *Cua*: Cuarcitas).

A continuación se presentan los *diagramas bivariados de deconvolución* de las aguas subterráneas de F1 a F7 de los parámetros seleccionados: *Ca y Si; Mg y Si; K y Si; K y Ca; Ca y Ba; Ca y Sr; Ba y K; Ba y Sr* (Figura 3.50 a Figura 3.51) al igual que se ha procedido anteriormente.

En el primer diagrama se representan Ca y Si con una pauta de distribución de casos muy similar al que se representa en el diagrama de Mg y Si (Figura 3.50). En el diagrama correspondiente a K y Si se muestra una diferenciación de los casos respecto a los dos anteriores.

En los dos diagramas siguientes de K y Si (Figura 3.50) y de K y Ca (Figura 3.51) no es posible identificar los tres grupos anteriores. En cambio, en el diagrama del K y Ca los extremos composicionales vuelven a apuntar hacia F1 (Mio) y F6 (Carb) debido a la importancia composicional de la variable cálcica (Figura 3.51).

En las representaciones de Ca frente a Ba (Figura 3.51b) y Ca frente a Sr (Figura 3.51c) se puede apreciar ciertas similitudes. Es evidente que estos parámetros ejercen mucha influencia en la independización de F1 (Mio) y de F6 (Carb) como ya se comentó en el párrafo anterior. No obstante, en el grupo del resto de casos se observan diferencias menores.

En el gráfico en el que se representa Ba y K (Figura 3.52a) las aguas de F1 (Mio) se diferencian claramente y del resto de litologías se puede señalar una diferenciación de los casos de F2 y F6 (Carb) respecto al K y de F5 (Cua) respecto al eje de representación del Ba.

Por último, si se observa el diagrama de Ba y Sr (Figuras 3.52b y 3.52c) se puede apreciar la clara independencia de F1 (Mio). En la última representación de Ba frente a Sr, en la que se excluye F1 (Mio) (Figura 3.52c), se observa como F6 (Carb) se separan del resto junto con los casos de F5 (Cua). En cambio, F3 (Agu) y F4 (Lua) están muy próximos entre sí.

Figura 3.50. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm o ppb) a) Ca y Si; b) Mg y Si y c) K y Si de las aguas subterráneas de fuentes y manantiales (F) de F1 a F7 (F1: Mioceno; F2: Carbonífero; F3: Agüeira; F4: Luarca; F5: Cuarcitas; F6: Carbonífero; F7: Luarca).

Figura 3.51. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm o ppb) a) K y Ca, b) Ca y Ba y c) Ca y Sr de las aguas subterráneas de fuentes y manantiales (F) de F1 a F7 (F1: Mioceno; F2: Carbonífero; F3: Agüeira; F4: Luarca; F5: Cuarcitas; F6: Carbonífero; F7: Luarca).

Figura 3.52. Diagramas bivariados de deconvolución de parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppb) a) Ba y K y b) y c) Ba y Sr de las aguas subterráneas de fuentes y manantiales (F) de F1 a F7 (F1: Mioceno; F2: Carbonífero; F3: Agüeira; F4: Luarca; F5: Cuarcitas; F6: Carbonífero; F7: Luarca).

3.2.2.2. IDENTIFICACIÓN DE COMPONENTES FINALES O *END-MEMBERS*

En esta etapa de aproximación a los EMMA, se trata de identificar los componentes de contribución de la mezcla final o *end-members*. Se representan las mezclas de las tres tipologías de aguas del sistema: aguas de los suelos (S) de S1 a S7, aguas subterráneas (F) de F1 a F7 y aguas superficiales (W) de W1 a W13.

Se han presentado los diagramas bivariados de mezclas con las concentraciones de solutos (ppm o ppb) de las combinaciones de parámetros: *Ca y Si*; *K y Si*; *Ca y Ba*; *Ca y Sr*; *Ba y Si*; *Ba y Sr* (Figura 3.53 a Figura 3.54) al igual que se ha llevado a cabo en el epígrafe anterior.

En los dos primeros gráficos de *Ca y Si* (Figura 3.53a) y de *Mg y Si* (Figura 3.53.b) las aguas de fuentes y manantiales apuntan hacia un mismo extremo. Se agrupan las aguas de los suelos con F5 (Cua) y F7 (Lua) junto con W8, W9 y W10 del Boeza superior. Mientras que también se observan algunos casos extremos o *outliers* que no estarían incluidos en la mezcla final.

En el diagrama de *K y Si* (Figura 3.53c) se identifica una mezcla final mejor definida como se observa en la agrupación de casos. Las aguas de la solución edáfica se distribuyen en un eje de variación en relación con el K, al igual que se observa respecto al Ba (Figuras 3.54a y 3.54c).

En el diagrama de *Ca y Ba* (Figura 3.54a) las aguas superficiales siguen el eje de variación respecto al Ca con escasas variaciones respecto al Ba.

En el siguiente gráfico en el que se representa *Ca y Sr* (Figuras 3.54b) la mezcla de aguas muestra prácticamente el mismo patrón que se ha mencionado anteriormente.

En el último diagrama (Figuras 3.54c) se representan *Ba y Sr*. La mezcla final de las aguas superficiales no ocupa las posiciones centrales, sino que la tendencia se ajusta a un eje de variabilidad respecto al Sr.

Figura 3.53. Diagramas de mezclas EMMA de los parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm) a) Ca y Si; b) Mg y Si y c) K y Si de las aguas de los suelos (S) de S1 a S7 (S1: Mioceno; S2: Carbonífero; S3: Agüeira; S4: Luarca; S5: Cuarcitas; S6: Carbonífero; S7: Luarca), de fuentes y manantiales (F) de F1 a F7 (F1: Mioceno; F2: Carbonífero; F3: Agüeira; F4: Luarca; F5: Cuarcitas; F6: Carbonífero; F7: Luarca) y de ríos y arroyos (W) de W1 a W13.

Figura 3.54. Diagramas de mezclas EMMA de los parámetros geoquímicos (concentraciones expresadas en ppm y en ppb) a) Ca y Ba; b) Ca y Sr y c) Ba y Sr de las aguas de los suelos (S) de S1 a S7 (S1: Mioceno; S2: Carbonífero; S3: Agüeira; S4: Luarda; S5: Cuarcitas; S6: Carbonífero; S7: Luarda), de fuentes y manantiales (F) de F1 a F7 (F1: Mioceno; F2: Carbonífero; F3: Agüeira; F4: Luarda; F5: Cuarcitas; F6: Carbonífero; F7: Luarda) y de ríos y arroyos (W) de W1 a W13.

3.2.3. APROXIMACIÓN FACTORIAL

La aproximación factorial mediante la incorporación del Análisis de Componentes Principales (ACP) o *Principal Components Analysis (PCA)*, ha sido usado frecuentemente en varios estudios de mezclas de aguas tradicionales para reducir la dimensionalidad. Algunos trabajos (CHRISTOPHERSEN & HOOPER, 1992) incorporaron en su día a la metodología EMMA la aplicación de herramientas estadísticas multivariantes basadas en elementos del análisis factorial, concretamente del ACP. A estas mejoras se han incorporado otras más recientes como las propuestas por HOOPER (2003) generalizándose de forma sistemática su aplicación a la hora de abordar los EMMA.

Para ello se proceden a realizar representaciones mediante la proyección ortogonal en un espacio de dos dimensiones (*U-espacio*) definido por los autovalores o valores propios (*eigenvalues*) de las variables y los autovectores (*eigenvectors*) de los parámetros en los factores de saturación. La proyección final de los *end-members* pasaría a realizarse en un espacio de varias dimensiones (*S-espacio*) mediante el cálculo de la distancia euclídea entre los valores originales de los solutos y dichas proyecciones en el *S-espacio*.

Los análisis factoriales se han realizado mediante varios tratamientos secuenciales con combinaciones de variables como ya se llevó a cabo en la propuesta metodológica (Ver Capítulo 3.1. *Propuesta metodológica del análisis del factor litológico*; 3.1.4. *Factor litológico como elemento de síntesis factorial de las aguas*). Estos tratamientos han sido ordenados según el porcentaje de varianza explicada según figura a continuación:

Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr

Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr

Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si

Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr

Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K

Tratamiento 6: Ca, Mg, K, Si

Tratamiento 7: Ca, Mg, K, Ba

Tratamiento 8: Ca, Mg, Ba, Sr

Tratamiento 9: Ca, Mg, K

Se presentan a continuación los gráficos de componentes y de saturación de todos los casos de de las tres tipologías de aguas: aguas de la solución de los suelos (S), aguas subterráneas (F) y de aguas superficiales (W) (Figura 3.55 a Figura 3.60). Los resultados de los análisis de cada uno de los tratamientos efectuados se recopilan en la Tabla 3.70.

En el *tratamiento 1* (Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr) sólo se logra una explicación del 58,4% de la varianza con dos componentes de extracción, mientras que se incrementa considerablemente en los siguientes tratamientos (Tabla 3.70) al reducir el número de variables.

En el *tratamiento 2* (*Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr*) se explica aproximadamente un 69,4 % de la varianza total con dos componentes (Tabla 3.70). Tienen mayor peso Na y Sr, junto a Ca y Mg respecto a la componente 1 y, respecto a la componente 2, los mayores pesos corresponden a Ba y K.

Se puede observar como las aguas del suelo se asocian al eje de variación de Ba-K respecto a Si, como en el caso de las aguas superficiales se distribuyen saturando en el entorno de Ca-Mg respecto a Si (Figura 3.56), al igual que las aguas de fuentes y manantiales, a excepción de F1 (Mio) que como un caso aislado, saturando en el entorno del Na y Sr (Figura 3.56).

En el *tratamiento 3* (*Ca, Mg, Na, K, Si*) se explica alrededor de un 69,3 % de la varianza total acumulada mediante las dos primeras componentes (Tabla 3.70). Se puede apreciar una distribución de casos similar al del tratamiento anterior, estando los casos de aguas del suelo agrupados saturando en el entorno del K (Figura 3.58).

En los dos tratamientos siguientes, *tratamiento 4* (*Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr*) y *tratamiento 5* (*Ca, Mg, Na, K*), la varianza total de los casos se incrementa hasta el 78% (Tabla 3.70).

En el *tratamiento 6* (*Ca, Mg, K, Si*) la varianza total explicada es bastante elevada explicando el 80,4% con dos componentes principales (Tabla 3.70) con sólo cuatro de las variables de análisis. Las saturaciones de las dos componentes son más evidentes que en el tratamiento 3 (Figura 3.59). Se observa como Ca y Mg saturan en la componente 1 con pesos cercanos a la unidad, mientras que el K con un peso muy elevado lo hace respecto a la componente 2 (Figura 3.60).

En el *tratamiento 7* (*Ca, Mg, K, Ba*) la varianza explicada aumenta hasta el 88,3% y en el tratamiento 8 (*Ca, Mg, Ba, Sr*) se logra una explicación del 92,2% (Tabla 3.70).

Como se observa en los resultados finales del *tratamiento 9* (*Ca, Mg, K*) con sólo tres variables de análisis y dos componentes se llega a explicar un 99,2% de la varianza de todos los casos analizados (Tabla 3.70) o, lo que es lo mismo, dos componentes pueden ser suficientes para identificar los elementos de contribución final a la mezcla o *end-members*.

Figura 3.55. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr.

Figura 3.57. Gráfico de componentes de los elementos mayoritarios del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si.

Figura 3.58. Gráfico de saturaciones de factor de los elementos mayoritarios del Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si.

Tratamiento	Componente	Autovalores iniciales		
		Total	% varianza	% acumulado
1	1	3,332	37,020	37,020
	2	1,925	21,388	58,408
	3	1,468	16,307	74,715
2	1	3,067	43,814	43,814
	2	1,788	25,548	69,362
	3	1,254	17,907	87,270
3	1	2,248	44,952	44,952
	2	1,217	24,337	69,288
	3	1,004	20,077	89,366
4	1	2,949	49,147	49,147
	2	1,738	28,969	78,116
	3	1,011	16,842	94,958
5	1	2,109	52,717	52,717
	2	1,016	25,394	78,112
	3	,857	21,415	99,526
6	1	2,056	51,411	51,411
	2	1,158	28,962	80,373
	3	,763	19,082	99,455
7	1	1,979	49,471	49,471
	2	1,554	38,855	88,326
	3	,446	11,146	99,472
8	1	2,441	61,026	61,026
	2	1,246	31,139	92,165
	3	,294	7,339	99,504
9	1	1,978	65,935	65,935
	2	,998	33,250	99,185
	3	,024	,815	100,000

Tabla 3.70. Varianza total explicada. Método de extracción: Análisis de Componentes Principales (2 factores extraídos). Variables analizadas: elementos mayoritarios. Tratamiento 1: Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr. Tratamiento 2: Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr. Tratamiento 3: Ca, Mg, Na, K, Si. Tratamiento 4: Ca, Mg, Na, K, Ba, Sr. Tratamiento 5: Ca, Mg, Na, K. Tratamiento 6: Ca, Mg, K, Si. Tratamiento 7: Ca, Mg, K, Ba. Tratamiento 8: Ca, Mg, Ba, Sr. Tratamiento 9: Ca, Mg, K.

DISCUSIÓN Y SÍNTESIS FINAL

IV. DISCUSIÓN Y SÍNTESIS FINAL

4.1. RELEVANCIA DE ALGUNAS PROPIEDADES Y PROCESOS EDÁFICOS

En este apartado se exponen las principales propiedades y procesos observados en el estudio de los suelos. Entre estos aspectos emergen algunas evidencias de cuáles son los que mayor importancia ejercen en el comportamiento edáfico y cuáles se tornan más diferenciadores, tanto en la caracterización edáfica, como en la clasificación (Figura 4.11).

En los perfiles estudiados de las siete unidades litológicas dominan los clasificados como Leptosoles (*P2: Carbonífero-Boeza; P3: Agüeira-Igüeña; P4: Luarca-Urdiales; P5: Cuarcitas-Campo; P6: Carbonífero-Rodrigatos y P7: Luarca-Tremor*). Este grupo es resultado de una serie de características edáficas comunes mencionadas en capítulos anteriores (*Ver Capítulo 2.3. de los Resultados analíticos y experimentales del estudio de las rocas y los suelos*). No se puede obviar la importancia de otros grupos como los Cambisoles representados por el perfil del Mioceno (*P1: Mioceno-Folgoso*), cuyas propiedades y procesos edáficos de formación difieren del resto. Este último es independiente del resto, indicando que el Mioceno es una fuente de variabilidad litológica y edáfica con entidad, como se detalla a continuación en la discusión.

1) Desarrollo del perfil edáfico

Las principales diferencias entre los perfiles seleccionados y estudiados están relacionadas con el espesor; radican en la existencia o no de un contacto lítico a escasa profundidad. Los Leptosoles (*P2, P3, P4, P5, P6 y P7*), que descansan directamente sobre materiales consolidados paleozoicos, presentan un espesor reducido que en algunos casos no alcanzan profundidades superiores a 15 cm. Se caracterizan por estar en un estado de continua evolución-formación, condicionados principalmente por factores del relieve y sometidos a procesos de fuerte erosión en las laderas de acusada pendiente (Figura 4.1).

Por el contrario, el perfil P1 (Mioceno-Folgoso), con un material parental no coherente y asociado a relieves más suaves, presenta un mayor desarrollo edáfico. Aunque al ocupar posiciones topográficas con menor pendiente dominan procesos de sedimentación es cierto

que también exhibe características de procesos de formación más o menos recientes, como recubrimientos superficiales, y algunas evidencias de alteración propias de los Cambisoles.

2) Dominio textural

El dominio de las clases texturales más finas es otro carácter diferenciador del perfil del Mioceno respecto al resto. Los horizontes de este presentan mayor porcentaje de la fracción arcillosa, aunque en general no se han podido identificar evidencias de procesos de iluviación de arcilla. En el resto dominan las texturas francas y en algunos casos destaca el dominio de las texturas arenosas. Estas fracciones gruesas son las que determinan un bajo poder de retención hídrica favoreciendo procesos de percolación y lavado, relacionados también con la escasa conductividad detectada en estos suelos.

3) Componente orgánica

Otra propiedad muy relevante en estos suelos es el alto contenido de materia orgánica. Algunos exhiben caracteres propios de horizontes orgánicos derivados de *procesos de humificación* resultado de una intensa actividad biótica. En algunos casos los suelos ligados a zonas forestales presentan acumulación en el horizonte más superficial de material vegetal poco descompuesto, debido a procesos lentos de degradación, que se podría denominar mantillo, que en la clasificación se atribuye a un horizonte O.

Figura 4.1. Perfil del grupo de Leptosoles con importante contenido de materia orgánica en el horizonte A.

4) Saturación del complejo de cambio

El contenido en bases de cambio resulta bastante variable en los horizontes con mayor porcentaje de materia orgánica, ya que, han podido experimentar procesos de migración y lavado, como por ejemplo el K_c y el Mg_c de cambio, hasta los horizontes minerales. Los porcentajes de saturación de bases son, en general, reducidos y es destacable la mayor saturación de Mg_c intercambiable. Por tanto, es una característica destacable la importancia del Mg_c de cambio y también del K_c de cambio, dominantes en el complejo de cambio de estos suelos, que como se comenta en párrafos siguientes, se relacionan con la composición geoquímica y mineralógica, muy especialmente la asociada con las arcillas de la roca madre (Ver apartado 4.2. Composición, acidez y heterogeneidad mineralógica).

5) Acidez de cambio

Cabe también destacar la importancia del aluminio de cambio (Al_c) del complejo de estos suelos y el porcentaje de saturación del mismo (V_{Al}), que debido al carácter ácido, es bastante importante. Está relacionado tanto con el contenido de arcilla dominante en la componente mineral, como con la componente orgánica al igual que ocurre con las bases. Exceptuando el

perfil del suelo del Mioceno, donde los procesos de intercambio del complejo de cambio están relacionados con la arcilla total, en el resto hay que asociarlos mayoritariamente a la fracción orgánica.

De las propiedades de la fase sólida del suelo se puede concluir que son la acidez y la actividad del complejo de cambio las que se tornan claves en la diferenciación de los perfiles, concretamente del suelo del Mioceno respecto al resto. Ambas propiedades se asocian tanto con la fracción mineral arcillosa como con la fracción orgánica de forma equitativa.

4.2. COMPOSICIÓN, ACIDEZ Y HETEROGENEIDAD MINERALÓGICA

Con el fin de establecer las diferencias y similitudes entre los suelos estudiados, en base a la diferente naturaleza litológica del material parental, se han tratado de evidenciar los dos aspectos claves referentes a la fracción mineral que emergen de esta discusión. En primer lugar, la importancia que ejerce la acidez de la composición mineralógica de las rocas en la acidez edáfica. En segundo lugar, la posible relación existente entre la composición mineralógica de las arcillas con el dominio de bases de cambio de los suelos. Se discuten en este apartado los principales resultados derivados del estudio y análisis de la geoquímica y mineralogía de las rocas y los suelos, que ponen de manifiesto las posibles diferencias litológicas relacionadas con las características geoquímicas y mineralógicas, tanto de los propios suelos como de los materiales parentales de los que proceden.

Las diferencias composicionales de los seis sustratos rocosos (*R1: Carbonífero-Boeza; R2: Agüeira-Igüeña; R3: Luarca-Urdiales; R4: Carbonífero-Rodrigatos; R5: Luarca-Tremor; R6: Cuarcitas-Campo*) radican en el conjunto de minerales del cortejo. Entre estos resaltan pequeños matices muy diferenciadores entre las litologías pizarrosas, que presentan una composición media similar como se señala en las interpretaciones siguientes. La caracterización de los horizontes de los siete perfiles estudiados junto con la mineralogía de las arcillas, también pone de manifiesto las principales diferencias composicionales entre estos suelos.

Estos Leptosoles descansan sobre sustratos de naturaleza siliciclástica correspondiente a distintos materiales de litologías paleozoicas como se ha comentado anteriormente. Atendiendo a la clasificación, según el grado de consolidación, dominan los materiales rocosos consolidados (pizarras y cuarcitas), a excepción del suelo miocénico, originado sobre un sustrato con bajo grado de consolidación (conglomerados, arenas, limos y arcillas). En general, como se ha comentado con anterioridad son suelos ácidos o muy ácidos y, excepcionalmente, alguno de ellos resulta extremadamente ácido como el desarrollado sobre materiales cuarcíticos. Esta acidez es resultado principalmente de la influencia de la composición del material parental, en combinación con procesos de fuerte lavado de bases.

En rasgos generales, los suelos presentan una composición en consonancia con las rocas, aunque su relación ha resultado menos evidente en algunos aspectos (Figuras 4.2 a 4.5). Conviene destacar que el contenido total de algunos elementos geoquímicos en los suelos no es sólo el resultado de la influencia de procesos de alteración mineralógica de las rocas, sino que intervienen otros procesos bióticos que en este trabajo no se aborda. Las interpretaciones

relacionadas con la influencia litológica entre la composición de rocas y suelos se detallan en los siguientes epígrafes.

1) Sílice (SiO_2) y acidez-basicidad

En la litología cuarcítica R6 (Cua), prácticamente la composición total es sílice en forma de cuarzo y, por ende, este es la especie dominante (Figura 4.2). El resto de litologías pizarrosas (R1 a R5) son bastante similares en cuanto a composición mayoritaria se refiere (Figura 4.2). Únicamente es reseñable que en algunas litologías como R5 (Lua) el contenido de sílice es un poco inferior. Al igual ocurre en R3 (Lua) y R2 (Agu) con menor abundancia relativa del cuarzo. De este modo, la sílice es un elemento diferenciador de la acidez de estas rocas o, lo que es lo mismo, del mayor o menor grado de basicidad litológica establecido por: $R3-R5 \text{ (Lua)} > R2 \text{ (Agu)} > R4 \text{ (Carb)} > R1 \text{ (Carb)} > R6 \text{ (Cua)}$. Dicha gradación de acidez-basicidad también se puede visualizar en las representaciones de las relaciones molares de los elementos mayoritarios respecto a la sílice (Figura 4.2) que resultan bastante esclarecedoras de esta diferenciación.

Figura 4.2. Ratios molares de los óxidos de elementos mayoritarios en las rocas de R1 a R6: a) CaO/SiO_2 y $\text{K}_2\text{O/SiO}_2$; b) MgO/SiO_2 y $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$.

La composición de la litología de cuarcitas (R6) está en consonancia con la del perfil del suelo (P5), en el que fundamentalmente se identifica cuarzo como especie principal, acompañado por otras accesorias como feldespatos potásicos y plagioclasas, identificados tan solo como trazas en los análisis de DRX. Estos aspectos mineralógicos y composicionales se repiten en el horizonte subsuperficial del Mioceno (P1-10) reflejo de la procedencia del material parental. No obstante, existen diferencias con los otros dos horizontes superficiales de este mismo perfil del Mioceno (P1-8 y P1-9). En estos tanto la composición geoquímica como la mineralógica están más relacionadas con características propias de litologías del Carbonífero, singularidad que se expone en el siguiente apartado (*Ver apartado 4.3. Dominio mineralógico y algunas singularidades*).

En el resto de suelos la sílice presenta bastante uniformidad y el cuarzo es el más abundante (Figura 4.3). Sólo es destacable que es algo superior en el suelo del Carbonífero (P6) al igual que ocurre con esta misma litología (R4). Esto puede reflejar en alguna medida de un

carácter más ácido que las litologías de Luarca y Agüeira. Estas dos litologías presentan un menor grado de acidez relativa respecto a las cuarcíticas. Los contenidos de sílice de los suelos de ambas litologías del Carbonífero hacen que ocupen posiciones intermedias en esta gradación. Es posible asociar ciertos rasgos de basicidad o menor acidez de las pizarras metamórficas de las formaciones de Luarca y de Agüeira, a la existencia de minerales secundarios carbonatados con dominio de fases cálcicas y magnésicas como ankerita acompañada por calcita y siderita (GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009; GÓMEZ-FERNÁNDEZ & BAULUZ LÁZARO, 2009).

Figura 4.3. Ratios molares de los óxidos de elementos mayoritarios en los suelos de P1 a P7: a) CaO/SiO₂ y K₂O/SiO₂; b) MgO/SiO₂ y Na₂O/SiO₂.

Por tanto, la acidez de los sustratos rocosos se ve reflejada en alguna medida en la composición de los respectivos horizontes edáficos como se puede apreciar al comparar los gráficos de las relaciones molares entre las bases y la sílice (Figura 4.3). La acidez marcada por los contenidos de sílice es primordial en la definición de los suelos de Cuarcitas y Mioceno *P5 (Cua)-P1 (Mio)*. Además de la sílice o el cuarzo, para establecer una gradación entre el resto de litologías: *P2-P6(Carb)> P3(Agu)> P4-P7(Lua)* (Figura 4.3), es necesario considerar otros elementos mayoritarios reflejo de la importancia de especies minerales accesorias.

2) Bases (K₂O, MgO, Na₂O, CaO) y heterogeneidad mineralógica

A excepción de las cuarcitas (R6), que como se ha mencionado presenta gran homogeneidad mineralógica, se establecen diferencias en el resto de litologías pizarrosas en cuanto a los componentes mayoritarios y a los minerales accesorios. Se aprecia, tanto en la composición de las rocas como en la de los suelos, altos contenidos de los elementos geoquímicos mayoritarios (K₂O, MgO, Na₂O y CaO); siendo superiores los contenidos edáficos que los litogénicos que proceden de los minerales heredados más fácilmente alterables (SAAVEDRA *ET AL.*, 1971; CALVO *ET AL.*, 1987; FERNÁNDEZ-SANJURJO *ET AL.*, 1998; LÓPEZ MATEO *ET AL.*, 2002). De las bases alcalinas, el K₂O es la más abundante, tanto en las rocas como en los suelos, siendo en R1 (Carb) algo superior al resto. Se puede atribuir el contenido de K₂O a la alteración de las micas dioctaédricas del tipo moscovita e illita (M-I), dominantes en la litología

del Carbonífero, aunque también están presentes en el resto. No obstante, los altos contenidos de K_2O pueden también atribuirse a la alteración de feldespatos potásicos (ortoclasa) cuya presencia se menciona en estudios de litologías de otras formaciones semejantes en otras zonas (BLANCO *ET AL.*, 1989; GARCÍA-GUINEA *ET AL.*, 1998; UGIDOS *ET AL.*, 2004). La relación entre los mayores contenidos de K_2O y el dominio de las micas se manifiestan claramente en los suelos del Carbonífero. En concreto, en el caso P2 (Carbonífero-Boeza) y menos en P6 (Carbonífero-Rodrigatos), siendo un carácter diferenciador en el patrón composicional de esta litología.

La presencia de cloritas trioctaédricas (CI), claramente identificables en la mineralogía de las pizarras de Luarca R3 (Lua) y R5 (Lua) y de Agüeira R2 (Agu), es otra característica singular y diferenciadora. Estas son cloritas trioctaédricas del tipo ferro-magnesianas (CI), denominadas en ocasiones *chamositas magnesianas*, como señalan GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, (2009), en consonancia con altos contenidos de MgO de las pizarras de Luarca (R3 y R5). En líneas generales, en todos los suelos es también relevante el alto contenido de MgO respecto al resto de componentes. Es evidente que el MgO en los suelos procede de la alteración de las cloritas dioctaédricas y trioctaédricas propias de los materiales parentales de las litologías Luarca y Agüeira. Por tanto, la presencia o no de cloritas ferromagnesianas (CI) es decisiva como elemento mineralógico diferenciador de estas pizarras.

Los contenidos de Na_2O y de CaO junto con la identificación mineralógica de plagioclasas calcosódicas (Plg) es otra característica de interés en la diferenciación. No resulta fácil diferenciar un dominio claro entre especies de plagioclasas sódicas o cálcicas, aunque estudios de litologías similares se sugiere la presencia de albita (GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009). En general, las plagioclasas (Plg) son más abundantes en las litologías de Agüeira R2 (Agu) y también están presentes en otras litologías como R4 (Carb). Se puede matizar que quizás de las plagioclasas la albita es más representativa de Luarca y Agüeira, mientras que en el Carbonífero pueden asociarse también con la anortita. Con objeto de resaltar este último aspecto se representan algunas relaciones molares entre los elementos mayoritarios señalados que se recogen en los gráficos adjuntos (Figura 4.4).

Figura 4.4. Ratios molares de los óxidos de elementos mayoritarios a) Na_2O/CaO y Na_2O/K_2O en las rocas de R1 a R6; b) Na_2O/CaO y Na_2O/K_2O en los suelos de P1 a P7.

Concretamente, en los suelos de estas litologías de Agüeira (P3) y Luarca (P4 y P7), al igual que se menciona en el párrafo anterior, también es el Na_2O el que tiene cierta importancia como elemento diferenciador (Figura 4.4). Como se ha señalado, este procede mayoritariamente de la alteración de plagioclasas sódicas. Se constata así la presencia de la albita aunque pudiendo coexistir con la anortita. Por otra parte, aunque el contenido de CaO es bastante uniforme entre los suelos, se identifican mayores contenidos en el suelo P2 (Carbonífero-Boeza), pero no se puede precisar una relación entre la abundancia de las especies de plagioclasas (Figura 4.4).

En todas las rocas, a excepción de las cuarcitas (R6), los contenidos de otros componentes mayoritarios como son Al_2O_3 y Fe_2O_3 , oscilan en rangos muy similares. El contenido de Al_2O_3 es algo superior en las litologías del Carbonífero, asociándolo a la mayor representatividad de las micas dioctaédricas (moscovitas). Otro aspecto relevante, en concordancia con el contenido de Al_2O_3 , es la coexistencia de los minerales mencionados con las caolinitas, especialmente relevante en las litologías de Luarca y Agüeira, e igualmente identificable en los suelos (Figura 4.5); aunque no hay evidencias en la mineralogía de arcillas en otras litologías cercanas (GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009). En general, sin llegar a identificar grandes diferencias entre los distintos suelos, el mayor contenido de Al_2O_3 procedente mayoritariamente de la alteración de las micas dioctaédricas (M-I) se presenta en Luarca (P4 y P7), algo menos en Agüeira (P3) y también en el Carbonífero (P2); posiblemente se puede asociar a la presencia de caolinitas en estas litologías. Así mismo, los contenidos de Fe_2O_3 y Al_2O_3 son muy inferiores al resto de suelos tanto en los del Mioceno (P1) como en el de Cuarcitas (P5) (Figura 4.5).

Figura 4.5. Ratios molares de los óxidos de otros elementos mayoritarios a) $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ en las rocas de R1 a R5 (no se incluye R6: Cua); b) $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ en los suelos de P1 a P7, siendo $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

3) Elementos minoritarios y algunos minerales accesorios

Adicionalmente, se señalan aspectos de la composición en lo que respecta a los elementos minoritarios y la presencia de minerales accesorios que acompañan a los señalados en el apartado anterior. Aunque el contenido de Fe_2O_3 no difiere mucho entre la mayoría de los

suelos y rocas, se relaciona mayoritariamente con la presencia de cloritas trioctaédricas ricas en Fe en la litología de Luarca (cloritas férricas y ferro-magnesianas). Algunos trabajos señalan en estas pizarras la existencia de minerales carbonatados férricos como la ankerita o siderita, así como otros minerales accesorios; entre estos destaca la presencia de arcillas micáceas del tipo biotita (WARD & GÓMEZ-FERNÁNDEZ, 2003; GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009; GÓMEZ-FERNÁNDEZ & BAULUZ LÁZARO, 2009) que en el presente trabajo no se han detectado.

Los análisis de la mineralogía de los suelos llevados a cabo no indican la presencia de otros minerales férricos, como óxidos de hierro. Algunos estudios petrográficos de pizarras pertenecientes a las formaciones de Luarca y Agüeira evidencian la presencia de otros minerales accesorios como apatito, zircón, turmalina o rutilo, (GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009) en relación con los posibles contenidos de minoritarios como TiO_2 , ZrO o P_2O_5 , que no se han podido identificar en este trabajo. En estudios geoquímicos y mineralógicos de suelos en otro tipo de litologías metamórficas se sugiere que algunos elementos minoritarios, como BaO y SrO , están ligados a fases carbonatadas existentes en algunas litologías pizarrosas. No obstante, en otros se señala también la coexistencia de feldespatos alcalinos potásicos y de plagioclasas sódicas o con especies menos frecuentes de bario y de estroncio.

Es frecuente asociar la formación de caolinitas en los suelos a partir de la alteración de minerales fácilmente alterables. En concreto, a la hidrólisis extensiva de feldespatos, preferentemente de plagioclasas (ESPEJO *ET AL.*, 1992; VICENTE *ET AL.*, 1997). En estos procesos de caolinitización se favorecen las primeras movilizaciones de algunas bases como Na y Ca y en menor medida de Sr. En etapas posteriores, la liberación de Ba y de K, se asocia a la alteración parcial de feldespatos potásicos y de micas (FERNÁNDEZ-CALIANI *ET AL.*, 2010).

4) Metales pesados y otros minerales accesorios

Se puede apreciar como algunos elementos pesados, entre otros Pb y As, son muy abundantes en la litología de Luarca. En varias ocasiones en esta memoria se ha señalado la existencia de mineralizaciones piríticas en las pizarras negras de Luarca (Figura 4.6) (*Ver Capítulo 1.2 Factores de influencia roca-suelo-agua.1.2.1 Factores litológicos*). Así bien, se han identificado en análisis mineralógicos relacionados con la de pizarras metamórficas de uso comercial (GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.*, 2009a; 2009b) asociaciones de otros sulfuros (pirrotina, calcopirita, arsenopirita, cobaltita, esfalerita, galena, ullmannita, etc.) que forman agregados porfiroides junto a carbonatos y cuarzo.

Además, la fracción pesada de las pizarras de Luarca es resultado de un grado de metamorfismo de contacto, que aunque es bajo, ha quedado reflejado en la presencia de algunos minerales accesorios metamórficos como los que señalan entre otros GÓMEZ-FERNÁNDEZ *ET AL.* (2009a y 2009b).

Figura 4.6. Vista en detalle de mineralizaciones piríticas en una muestra de pizarras de Luarca.

En este trabajo se constata inequívocamente la presencia de pirita en algunas muestras de pizarras de la litología Luarca que presentan mineralizaciones, gracias a los análisis específicos que se han realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Figura 4.7a y Figura 4.7b). De este modo se descarta que se trate de minerales metálicos rápidamente oxidables como otros sulfuros de hierro (pirrotina, calcopirita, marcasita o arsenopirita) como los que señalan en algunas formaciones de pizarras metamórficas (GARCÍA-GUINEA *ET AL.*, 2002).

Figura 4.7a. Imágenes electrónicas de los barridos de una muestra de las las mineralizaciones de pizarras de Luarca obtenidas mediante MEB.

Figura 4.7b. Espectro obtenido en el análisis microscópico MEB de la muestra de pizarra mostrada en las imágenes anteriores (pirita).

Este aspecto puede explicar el contenido extraordinario de metales como Ni, Co y Cu en el suelo de Luarca-Tremor procedentes de la alteración de esos minerales, entre los que destaca la presencia de pirita. Estos elementos metálicos minoritarios y algunos metales pesados como Ni, Cu y Cr, también son bastante abundantes en la litología del Carbonífero, en concreto en las pizarras del Carbonífero-Boeza; que como se mencionó con anterioridad también se caracterizan por la presencia de abundantes menas metálicas de hierro como pirita *Ver Capítulo 1.2 Factores de influencia roca-suelo-agua.1.2.1 Factores litológicos).*

4.3. DOMINIO MINERALÓGICO Y ALGUNAS SINGULARIDADES

Los cortejos mineralógicos identificados en las pizarras están definidos por las arcillas (Ver Capítulo 2.3 de Resultados. 2.3.6. Composición mineralógica de las rocas). En base a este precepto se establecen dos patrones mineralógicos en el estudio de estas litologías pizarrosas.

1) El primero de estos patrones está asociado a las micas dioctaédricas que, aunque presentes en todas las litologías, dominan el Carbonífero. 2) El segundo marca la principal diferencia composicional y se caracteriza por la presencia de cloritas ferro-magnesianas en Luarca y Agüeira (Figura 4.8). Se señalan algunos matices con la identificación de caolinitas, así como la coexistencia de estas especies con las plagioclasas.

Figura 4.8.
Difractograma
compuesto
barrido a Tª
ambiente
(negro), a 300°C
(rojo) y a 550°C
(azul) de la
muestra de polvo
de roca R2 (Agu).

3) A estos se suma un tercero, muy independiente que se relaciona con las cuarcitas. Este último está casi exclusivamente representado por la mineralogía del cuarzo; el dominio de este hace que las especies minerales accesorias estén enmascaradas en el patrón composicional como puede apreciarse en el siguiente diagrama de DRX (Figura 4.9).

Figura 4.9. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) de la muestra de polvo de la roca R6 (Cua).

Respecto a la mineralogía de los suelos, además de establecerse cuatro grupos en función de la composición mineralógica (Ver Capítulo 2.3 de Resultados. 2.3.7. Composición mineralógica de los suelos), se señala la existencia de tres patrones de alteración.

1) El primero de ellos referente a los suelos de Cuarcitas y del Mioceno (P5 y P1), que se rigen por el dominio de la sílice en forma de cuarzo, con caolinita, algo de mica-illita, y otros accesorios como feldespatos, siendo estos menos importantes en la composición.

2) Los otros dos patrones de alteración restantes se definen por la existencia de estadios intermedios de alteración de las arcillas primarias que sugieren algunas diferencias entre horizontes. Estos se han identificado en los análisis mineralógicos como hidrox-interlaminares de vermiculita (HIV) y de esmectita (HIS), denominadas en ocasiones vermiculitas o esmectitas hidroxialumínicas (CARSTEA, 1968; RICH, 1968; VICENTE ET AL., 1977; BAIN ET AL., 1990; RIGHI ET AL., 1993; CORTI ET AL., 1997; EZZAÏM ET AL., 1999a, 1999b). Son complejos minerales de capas interlaminares de octaedros hidroxialumínicos, previos a la transición a las propias estructuras de interestratificados de estas fases, tanto de vermiculita como de esmectita, y que otorgan una singularidad muy llamativa a la mineralogía de estos suelos (Figura 4.10).

Figura 4.10. Difractograma compuesto barrido a Tª ambiente (negro), a 300°C (rojo) y a 550°C (azul) de agregados orientados de la fracción de arcillas del P6 (Carb).

2.1.) De estos dos últimos patrones de alteración señalados, uno de ellos se caracteriza por la presencia de estados de transformación entre minerales interestratificados de Cl/V y de Cl/Sm, que se identifican claramente en el análisis de los suelos de Luarca (P4 y P7) y también en Agüeira (P3).

2.2) Por otra parte, el otro patrón mineralógico está definido por la existencia de estados transitorios entre minerales interestratificados de M/V y de M/Sm. Estos últimos son muy evidentes en los suelos del Carbonífero (P2 y P6) (Figura 4.10).

De esta última consideración deriva una posible *secuencia de alteración gradual del grupo de las micas en algunos de los horizontes edáficos*: P2-1 (Carb)-P6-6 (Carb)> P1-8 (Mio)- P1-9 (Mio)> P3-2 (Agu). Esta secuencia es indicativa de *procesos de aporte superficial de sedimentos* procedentes de suelos del Carbonífero que se superponen a los horizontes más superficiales del Mioceno.

Por tanto, la mineralogía de las arcillas pone de manifiesto que en estos suelos se imponen *procesos edafogenéticos de alteración-formación continuada* (Figura 4.11), representados por estados transitorios de compleja mineralogía. Cabe destacar también la coexistencia de asociaciones de minerales correspondientes a *estados de gran alteración* como las caolinitas, en combinación con otros como las plagioclasas calcosódicas, que serían de incorporación más o menos reciente, al encontrarse en *etapas tempranas de alteración* (Figura 4.11).

Figura 4.11. Esquema sintético de los procesos y factores formadores y de las propiedades edáficas diferenciadoras de los grupos de suelos de referencia de la clasificación (FAO ,2006).

4.4. INTERÉS DE ALGUNOS PROCESOS HIDROQUÍMICOS

Las principales propiedades y procesos derivados del estudio de las *aguas de los suelos (S)*, *de las aguas subterráneas (F)* y *de las aguas superficiales (W)*, se enlazan con los siguientes apartados de este capítulo de síntesis y discusión, cuyo objeto es identificar las interacciones existentes entre los tres medios estudiados: roca-suelo-agua de forma progresiva. Se interpretan en este apartado los procesos principales que rigen el quimismo de las aguas. De este modo, se establecen las diferencias entre las tres tipologías de aguas, mediante la interpretación de las variables hidroquímicas analizadas.

Se identifican tres posibles procesos: 1) el de *concentración-dilución*; 2) la *acidez-alcalinidad*, estrechamente relacionada con el *estado de oxidorreducción* y, finalmente, 3) la tercera que viene a sintetizar la *compleja contaminación* que padecen algunos cursos fluviales, de marcada influencia antrópica. A estos se suman otros procesos como los fenómenos relacionados con 4) la *atenuación natural* y el *poder de amortiguación* de las aguas.

1) Efecto de la concentración-dilución

Aunque en distinta medida, según se aborden cada uno de los tres sistemas de aguas, todo indica que el proceso más destacado del comportamiento hidroquímico se refleja en términos de concentración; es decir, el mayor o menor grado de mineralización de las aguas estimado mediante la conductividad eléctrica (CE).

En este sentido, gracias al factor de concentración (FC) se ponen de manifiesto los elementos que más contribuyen a esa concentración a través de su correlación con la conductividad (Figura 4.12). En el caso particular de las aguas del suelo, los nitratos (NO_3) son los que más contribuyen a la generación de esta conductividad; los bicarbonatos (HCO_3) lo hacen en las aguas subterráneas y son, por último, con interés especial que se comenta en los

siguientes apartados, los sulfatos (SO_4) en el caso de las aguas superficiales (Figura 4.12).

Además, los resultados parecen corroborar como los sulfatos (SO_4), junto con los bicarbonatos, los sólidos totales (ST) y la alcalinidad (TAC), junto con Ca y Mg se imponen como los parámetros más característicos (ALCALDE ET AL., 2009b; VIDAL ET AL., 2012). Estos permiten diferenciar entre *aguas superficiales muy concentradas* y *aguas de naturaleza más oligotrófica*, comparable a las aguas de fuentes y manantiales.

Figura 4.12. Diagrama del factor de concentración (FC) obtenido para las aguas superficiales analizadas. Escala logarítmica de CE, SO_4 , Ca y Mg. (Correlación Sqr lineal).

2) Acidez-alcalinidad y estado de óxidorreducción (redox)

Ambos efectos, tanto la acidez-alcalinidad como el estado redox, se pueden integrar en la relación pH-Eh. Estos son indicativos de procesos generales de comportamiento hidroquímico, como se indica en estudios de las aguas superficiales en este ámbito (VILLA ET AL., 2008b; ALCALDE ET AL., 2009a; VIDAL ET AL., 2012). En este caso, aunque con algunas excepciones, debido a las concentraciones de bicarbonatos detectadas, se trata de *aguas de pH cercano a la neutralidad o ligeramente ácidas*, como es el caso de las aguas de la solución de los suelos. Los extremos vendrían representados por la acidez de algunos cauces que sufren aportes no controlados y, por otro, las *aguas con valores de pH más elevados o alcalinas* y correspondientes a los acuíferos del Mioceno.

En general, se trata de aguas con un marcado carácter oxidante. En el caso de aguas superficiales, se establece una diferencia entre las de naturaleza muy oxidativa y bien dotadas de oxígeno disuelto propio de los ríos de cabecera, como los del *Sistema Boeza superior*, y, por otra parte, las aguas con valores de *potencial más reductores* o con gran variabilidad, como es el caso de los ríos influenciados por labores mineras como los del *Sistema Tremor bajo*.

3) Aportes exógenos y acidificación de las aguas superficiales

Los efectos de recarga de fases minerales, concentración de estas y acidificación de las aguas de algunos enclaves, hay que asociarlos con los *aportes derivados de las actividades mineras*. Son los conocidos como *drenajes ácidos de mina (DAM)* o *Acid Mine Drainage (AMD)*. Estos se encuentran estrechamente relacionados con la presencia en las aguas afectadas de metales como *Ni, Co, Cu y Zn, etc.* y otros elementos metálicos como *Fe y Al* (VILLA ET AL., 2008a, 2008b; ALCALDE ET AL., 2009a; VIDAL ET AL., 2012). Como señalan estos autores se relacionan con estos la presencia de fases minerales típicas de ambientes ácidos (Figura 4.13) como Ferrihidrita [$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] y pátinas muy características de otros precipitados de Goethita [$\alpha\text{-FeO(OH)}$] o Hematites [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$]. Este ambiente ácido potencia una intensa alteración hidrolítica de los minerales silicatados de rocas como las pizarras y de los propios sustratos. Esto hace que también aumenten considerablemente los contenidos de algunos elementos como *Ca, Mg, K y Si*, que experimentan gran variabilidad interestacional.

Figura 4.13. Vistas de pátinas superficiales de minerales secundarios de Fe y Al a) oxihidróxidos y b) hidroxisulfatos en las pizarras de las escombreras ubicadas en la cabecera del arroyo de La Silva.

La presencia de *polisulfuros metálicos* en alguna de las litologías de pizarras constituye una importante fuente de alteración. En el caso particular de la presencia de *pirita*, es bien sabido que la oxidación del azufre, seguida de la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} y, posteriormente, las sucesivas hidroxilaciones que experimenta, se traduce en una importante producción de acidez en forma de liberación de H^+ al medio. Estas fases hídricas de reducido pH y elevada CE

es lo que constituye los denominados *drenajes ácidos de roca (DAR)* o *Acid Rock Drainage (ARD)* que afectan intensamente a la calidad de algunos de los colectores analizados (ADUVIRE ET AL., 2007a, 2007b, 2007c; VILLA ET AL., 2008b; RODRÍGUEZ GÓMEZ ET AL., 2009; VADILLO ET AL., 2010; VIDAL ET AL., 2012).

Figura 4.14. Arroyo La Silva con especies de hidroxisulfatos ácidos de Al y K caracterizados como Alunita.

A estos procesos de oxidación e hidrólisis metálica hay que añadir otros más complejos de precipitación de sulfatos de *Fe*, *Al* y *K* (Figura 4.14). Se identifican algunas especies muy características como Alunita $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, Jurbanita $[\text{AlOHSO}_4]$ o Basaluminita $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4]$ y, en ocasiones, la especiación mineralógica sugiere también la presencia de K-Jarosita $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ (VILLA ET AL., 2008a; ALCALDE ET AL., 2009a). Se suman a los anteriores otros procesos de adsorción y coprecipitación de elementos característicos de la contaminación de origen geoquímico (ARD) y minero (AMD) (ADUVIRE ET AL., 2007b, 2007c). Principalmente entre estos procesos hacen referencia a los fenómenos de precipitación y de adsorción de minerales secundarios de Fe como responsables principales de la reducción del contenido de tierras raras en las aguas del arroyo Rodrigatos (BUIL ET AL., 2009).

La presencia y evolución temporal que experimentan los contenidos de Cl y de Na en algunos cauces hay que asociarla con el mantenimiento invernal de la red viaria (Figura 4.15).

El esparcido de agentes fundentes en forma de mezclas de sales en las principales vías, es una práctica habitual durante los meses invernales. Se ha detectado que estos tratamientos tienen incidencia en la composición de las aguas superficiales (VIDAL ET AL., 2012). Se trata de una contaminación salina de carácter claramente antrópico que en este trabajo se incluyen el término de aportes exógenos.

Figura 4.15. Evolución espacial de las concentraciones de solutos en algunos cauces de los periodos estacionales analizados.

4) Atenuación natural y poder de amortiguación

En la actualidad es evidente que algunos cursos de aguas superficiales presentan rasgos de contaminación importante (arroyo La Silva o arroyo San Facundo) o los han experimentado anteriormente (arroyo Rodrigatos) que aunque no manifiesta un carácter ácido por las labores de recuperación que han sido llevadas a cabo aún presenta una carga residual, como se mencionó en referencia al estado antecedente de estos en este ámbito de estudio (Ver *Capítulo 1.3 del Estado de las aguas y los suelos*).

Los efectos ecotóxicos inducidos por los lixiviados y aportes ácidos que reciben estos colectores se atenúan aguas abajo, pero son detectables de alguna manera tras la confluencia con otros colectores (Figura 4.15). La reducción de la intensidad de la contaminación es consecuencia, en primer lugar, del proceso de mezclas con aguas de otros colectores no afectados por las descargas ácidas. A esto hay que añadir, el efecto neutralizante generado por la propia alcalinidad carbonatada detectada en las aguas (VIDAL ET AL., 2012), que se engloba dentro de los denominados *procesos de atenuación natural*.

Estos mecanismos pueden también ser indicativos de cierta *capacidad de neutralización de acidez (CNA)* o *Acid Neutralization Capacity (ANC)* de los sustratos edáficos y de los propios materiales parentales como exponen entre otros MACÍAS ET AL. (2005). Como se mencionó en apartados anteriores esta capacidad en las litologías estudiadas se relaciona con la existencia de niveles calcáreos en las capas de carbón y con la presencia de distintas fases carbonatadas en las pizarras paleozoicas de Lueza y Agüeira.

4.5. IMPORTANCIA DEL QUIMISMO DE LAS AGUAS

En este epígrafe se hace referencia, en primer lugar, a los aspectos hidroquímicos diferenciadores entre las distintas tipologías de aguas: *aguas del suelo (S)*, *aguas de fuentes y manantiales (F)* y *aguas superficiales (W)*. Se comentan algunos aspectos en relación a la variabilidad de algunos parámetros hidroquímicos en contraposición a la estabilidad de otros. Finalmente, se mencionan algunos elementos que se mantienen muy uniformes o estables y la idoneidad de estos para emplearse como trazadores químicos naturales, que se discute en siguientes apartados de este capítulo de Discusión y Síntesis final (Ver apartado 4.7 *Consideraciones de la Aproximación a los EMMA*).

1) Facies y tipología de las aguas

En primer lugar, se hace referencia a las aguas subterráneas que coincidiendo con lo que señalan DE LA LOSA ET AL. (2010) se distinguen distintas facies. En primer lugar, tiene gran importancia las *facies bicarbonatadas cálcico-magnésicas y cloruradas sódicas* del Mioceno-Folgo (F1) representantes del acuífero aluvial de la cuenca terciaria del Bierzo. En otras dominan las *facies cálcico-magnésicas y sulfatadas*, como es el caso del manantial del Carbonífero-Rodrigatos (F6) que muestra algunas peculiaridades composicionales que podrían atribuirse a procesos de mineralización y recarga no naturales afectados por actividades extractivas en esta unidad.

El resto de aguas de fuentes y manantiales (F2 a F7), aunque de *naturaleza oligosalina*, en general, responden a una clasificación de *aguas de escasa mineralización representativas de facies algo bicarbonatadas-cálcicas*. Estas últimas no responden al comportamiento de las aguas de un sistema estanco sino a procesos de circulación continua por el complejo sistema de fracturas y diaclasas que afecta a los sustratos paleozoicos de esta zona.

Del mismo modo, se pueden clasificar la mayoría de las aguas superficiales analizadas como *bicarbonatadas cálcico-magnésicas*, mientras que otras responden a una clasificación como *aguas sulfatadas o hipersulfatadas*. A estas últimas corresponden el arroyo La Silva (W1) y del arroyo Rodrigatos (W11) donde dominan las *facies cálcico-magnésicas* tras su restauración medioambiental. En el diagrama adjunto (Figura 4.16) se presenta la caracterización de algunos de los representantes de las aguas superficiales referentes al Boeza y al Tremor para lograr visualizar las diferenciales composicionales entre ambos y la asociación con las dos clasificaciones mencionadas en el párrafo anterior.

Figura 4.16. Diagrama de Piper de la composición de las aguas superficiales del Boeza (azul) y del Tremor (rojo).

2) Variabilidad y estabilidad hidroquímica (la TAC y los ST)

Al igual que apuntan ROMÁN *ET AL.* (2002) se hace patente la gran variabilidad que experimentan algunos parámetros de la solución del suelo. Las investigaciones de la solución del suelo realizan experimentos en columnas, como las de PEREGRINA *ET AL.* (2007a; 2007b) para la corrección de la acidez edáfica. No obstante, aquellas que conllevan la extracción *in-situ* son bastante escasas. Entre estas últimas destacar las aportaciones iniciales de CALVO DE ANTA *ET AL.* (1987); FERNÁNDEZ-MARCOS *ET AL.* (1979); ÁLVAREZ RODRÍGUEZ *ET AL.* (1992); MONTERROSO *ET AL.* (1992, 1994); ÁLVAREZ *ET AL.* (1993); FERNÁNDEZ-SANJURJO *ET AL.* (1993) y de ÁVILA *ET AL.* (1995). Así como los primeros estudios (NEAL, 1992; NEAL & ROBSON, 1994; HÖLSCHER *ET AL.*, 1997; TYLER & OLSSON, 2001; FÖLSTER *ET AL.*, 2003) y más recientemente las de DI FIGLIA *ET AL.* (2007).

En particular, cabe destacar en las soluciones de los suelos, la variabilidad de la conductividad eléctrica y, en concreto, el contenido de nitratos y el de otros solutos como Ca, Mg y K que participan en las *reacciones de intercambio edáfico con la biota*. El comportamiento de estos refleja claramente en las aguas de los suelos la estacionalidad (Ver Capítulo 2.4. Resultados analíticos y experimentales del estudio de las aguas). El contenido de bicarbonatos, estrechamente relacionado con la actividad de la biomasa del suelo y los procesos de mineralización de la componente orgánica a través de algunos parámetros como la pCO₂, experimenta también una gran variabilidad estacional y se ve reflejado a su vez en las aguas superficiales (VIDAL *ET AL.*, 2012). Por el contrario, en las aguas de las soluciones edáficas

esta variabilidad se reduce en relación con el contenido de cloruros y sulfatos, bastante estables estacionalmente, quizás por su menor contribución en los procesos mencionados. No ocurre lo mismo en las *aguas subterráneas* donde la conductividad eléctrica es un parámetro muy estable. Los cloruros son también muy estables sin grandes diferencias composicionales a excepción del Mioceno. Su presencia no cabe atribuirla al efecto de los aerosoles marinos, en cuyo caso iría estrechamente asociada con la de los fluoruros y bromuros que no se han detectado en los análisis, de clara influencia oceánica. Se puede concluir que se trata de una contribución singular propia de las aguas subterráneas del aluvial miocénico de la Cuenca del Bierzo.

En general, en las *aguas superficiales* la conductividad también se mantiene bastante uniforme. No obstante, se pueden observar ciertos cambios influenciados por las variaciones estacionales, muy acentuadas por tratarse de la transición de clima oceánico-continental (ALCALDE ET AL., 2010). Estos hechos tienen su reflejo muy especialmente en los procesos de dilución en la época de lluvias o de concentración en época de estiaje, y que de manera tan acentuada quedan reflejados en el régimen hidrológico de estos ríos (ALCALDE ET AL., 2010). En los cauces afectados por labores mineras esta experimenta gran variabilidad como resultado de la recarga del contenido de sulfatos y de metales procedentes de ambientes que recibe lixiviados muy ácidos (VILLA ET AL., 2008a, 2008b; ALCALDE ET AL., 2009a, 2009b; VIDAL ET AL., 2012).

Figura 4.17. Comparativa de los valores medios estacionales de la a) TAC: alcalinidad total carbonatada (mg/L) y b) ST: sólidos totales (mg/L) de las aguas superficiales representados por litologías.

Por último, se resalta la importancia que presenta la *alcalinidad total carbonatada* (TAC) y el contenido de *sólidos totales* (ST) como parámetros conservativos, es decir, muy estables y constantes, en las aguas superficiales (ALCALDE ET AL., 2009a; VIDAL ET AL., 2012). Estos sugieren el empleo de la alcalinidad, representada como TAC en este caso, como elemento trazador, en virtud de su carácter conservativo. Por otro lado, los ST constituyen nuevamente como ya se ha comentado respecto a la CE, un reflejo de la importancia de la carga contaminante y, las correlaciones observadas con el contenido de sulfatos, resultan siempre muy elevadas.

3) Conservatividad y algunos elementos estables (K y Si; Ba y Sr)

De los tres sistemas de las aguas analizados, en el caso de las *aguas subterráneas* destaca la estabilidad que presentan los cationes mayoritarios (*Ca, Mg, Na, K y Si*), al igual que ocurre con los aniones mayoritarios. En particular, la singularidad que constituye la correlación existente entre el Na y el Sr, ambos elementos característicos de las facies de aguas del acuífero aluvial del Mioceno como se ha comentado anteriormente (*Ver Capítulo 2.4 de los Resultados analíticos y experimentales del estudio de las aguas*). Del mismo modo se detectan comportamientos muy estables con los elementos K y Si y con Ba y Sr, así como con las relaciones molares entre ellos (Figuras 4.18 y 4.19).

Además, es importante la correlación existente entre Ba y Sr detectada en las distintas tipologías de aguas. Ambos son muy estables en las *aguas subterráneas*, ya que, prácticamente no experimentan variaciones estacionales entre los diferentes periodos de muestreo (Figura 4.18b). No obstante, ambos son buenos indicadores de ciertas diferencias entre las litologías (Figura 4.19). Además, la presencia tanto de Ba como Sr en las aguas subterráneas hay que asociarlo casi exclusivamente con la composición de las rocas, ya que, su origen es litológico. A pesar de que se aprecia más variabilidad estacional en las *aguas de las soluciones edáficas* (Figura 4.18b), el Ba y el Sr, también muestran cierta estabilidad y son diferenciadores entre litologías, siguiendo un patrón similar a las anteriores (Figura 4.19).

En relación con las *aguas superficiales* cabe destacar también el interés del comportamiento del Ba y Sr (Figura 4.18b), que además de resultar muy constantes entre los periodos estacionales son bastante uniformes entre litologías (Figura 4.19). Además, otros elementos como K y Si manifiestan un cierto carácter conservativo (Figura 4.18a). En cuanto a estos dos elementos cabe resaltar las escasas diferencias que se observan entre litologías y quizás son indicadores de otros procesos como los relacionados con la alteración mineralógica de los sustratos edáficos y litológicos como se desarrolla más adelante en la discusión (*Ver apartado 4.7 Consideraciones de la Aproximación a los EMMA*).

Figura 4.18. Relaciones molares obtenidas para los muestreos estacionales entre algunos elementos a) K/Si y b) Ba/Sr representadas para los tres sistemas de aguas (S: aguas de los suelos, F: aguas subterráneas de fuentes y manantiales y W: aguas superficiales de ríos y arroyos).

Por último, señalar que el Sr es empleado recurrentemente como trazador químico e isotópico en la caracterización hidrogeológica de acuíferos y manantiales (PETELET *ET AL.*, 1998; SULTAN, 2003; NÉGREL & LACHASSAGNE, 2000; NÉGREL *ET AL.*, 2004). Así mismo, el Sr se ha empleado como elemento indicador de los procesos de la alteración del material parental de los suelos y para identificar los diferentes orígenes en los procesos de mezclas de aguas (LAND *ET AL.*, 2000; PROBST *ET AL.*, 2000; AUBERT *ET AL.*, 2002; SHAND *ET AL.*, 2007; SHAND *ET AL.*, 2009; HINDSHAW *ET AL.*, 2011). Por tanto, se hace especial hincapié en la importancia de este, así como del Ba, aunque las referencias de este último sean escasas.

Figura 4.19. Comparativa de los valores medios de la relación molar Ba/Sr representados por litologías.

4.6. INTERPRETACIONES DEL ANÁLISIS DEL FACTOR LITOLÓGICO

En este epígrafe del capítulo de discusión se exponen las principales interpretaciones del análisis del factor litológico gracias a los resultados derivados de la propuesta metodológica para identificar las interacciones roca-suelo-agua expuesta en capítulos anteriores (*Ver Capítulo 3.1. Propuesta metodológica de análisis del factor litológico*). Así se consiguen integrar diferentes tratamientos multivariantes complementarios en forma de una aproximación secuencial. Esta ha resultado eficaz para esclarecer y perfilar los procesos de interacción entre los compartimentos roca-suelo-agua. Este procedimiento aproximativo resulta de gran utilidad en trabajos que abordan experimentación sometida a gran variabilidad espacio-temporal.

La consideración de la litología como factor determinante de la aproximación, mediante la combinación de métodos de síntesis, clasificación y discriminación multivariantes, supone una aportación, en cierto grado, novedosa. Por otra parte, los tratamientos efectuados secuencialmente y de forma sistemática han contribuido a otorgar rigor a la propuesta metodológica. Son escasas las reseñas en las que se integren estos análisis multivariantes complementarios en tres medios de distinta naturaleza. Señalar entre otros los aspectos expuestos en los análisis factoriales en estudios de calidad de las aguas superficiales y subterráneas (VIDAL & MELGAR, 2000; VIDAL *ET AL.*, 2000a; VIDAL *ET AL.*, 2000b; VIDAL *ET AL.*, 2002; VIDAL *ET AL.*, 2005; VIDAL *ET AL.*, 2012) aunque en estos no se abordan conjuntamente.

A pesar de existir cierta homogeneidad en la descripción de las litologías, los aspectos señalados hasta el momento en la discusión, junto con los de siguientes apartados, ponen de manifiesto algunas diferenciaciones importantes. En primer lugar, la interpretación de los principales componentes en la caracterización de rocas y suelos. En segundo lugar, aquellas singularidades derivadas de la agrupación de litologías; así como, otras resultantes de las

asociaciones de elementos geoquímicos con algunas litologías. Finalmente, se intenta seleccionar y resaltar cuáles son los elementos discriminantes entre litologías.

1) Asociaciones entre composición geoquímica y mineralógica

La interpretación de los tratamientos de síntesis factorial indica que, de todas las variables geoquímicas empleadas, los cinco elementos mayoritarios, *Ca*, *Mg*, *Na*, *K* y *Si*, son los que mejor logran caracterizar la composición litológica. Por el contrario, otros elementos como *Mn*, *Ti*, *P* y *Zn*, aunque presentan buenas correlaciones entre ellos, no parecen aportar mucha información, sino se pueden relacionar con otros procesos edáficos que en este caso no tienen relación con el factor litológico (Ver Resultados del apartado 3.1.1. Factor litológico como elemento de síntesis factorial de rocas y suelos).

También cabe resaltar que ciertos metales analizados inicialmente, como son *Ni*, *Co*, *Pb*, *Cr* y *As*, únicamente evidencian extremos composicionales de las litologías de Luarca y Carbonífero. Los cinco elementos mencionados inicialmente (*Ca*, *Mg*, *Na*, *K* y *Si*) son suficientes

para explicar el comportamiento y la agrupación de los casos considerados (Figura 4.20), en función de dos componentes que explican un 79,30% de la varianza total, respectivamente el 63,5% (PC1) y el 15,9% (PC2).

Figura 4.20. Gráfico de componentes principales de las variables *Ca*, *Mg*, *Na*, *K* y *Si* para las rocas (R1 a R6) y los suelos (P1 a P7).

Se deduce de esta observación que la primera componente hay que interpretarla como un

macroparámetro sintetizador de otras variables. En este caso se puede asociar a la *acidez-basicidad litológica*. Se expresa a través de la *componente silicatada*, es decir, el Si se opone claramente a los cationes básicos: *K*, *Ca*, *Mg* y *Na* (Figura 4.20). La interpretación de la segunda componente resultante se puede asociar con la *composición y dominio mineralógico*, ya comentados anteriormente.

Figura 4.21. Gráfico de saturaciones factoriales de los casos de rocas (R1 a R6) y suelos (P1 a P7).

Además, cabe interpretar, aunque no se expone en el gráfico de referencia (Figura 4.20), una tercera componente representante general de los procesos de alteración. Esta última componente parece gobernar la *secuencia de estabilidad-permanencia-movilidad de las bases*. De este modo resulta un ordenamiento tal que las secuencias decrecientes de pérdida de bases quedaría establecida por: $Mg > Ca$ y $Na > K$. Esta interpretación permite justificar en los suelos el enriquecimiento en Na procedente de la alteración de las plagioclasas, particularmente observable en las litologías Luarca y Agüeira. Mientras que el enriquecimiento en Mg parece ser más evidente en Agüeira como se indicó en el epígrafe referente a la interpretación de las propiedades edáficas (Figura 4.21).

En base a lo expuesto con anterioridad, se puede afirmar que la presencia importante de K se asocia a las litologías del Carbonífero (R1 y R4) (Figura 4.21) como consecuencia lógica del dominio de las micas dioctaédricas (moscovita). En el caso del Mg, junto con el Fe, reflejaría el dominio de cloritas férricas y magnesianas, con un posible matiz diferenciador entre las litologías de Luarca (R3 y R5) (Figura 4.21). El Na constituye un reflejo de la presencia mayoritaria de los feldespatos plagioclasas sódicas (albita) en el caso de Agüeira (R2) (Figura 4.21).

Estas consideraciones hacen posible designar globalmente las asociaciones detectadas mediante la designación sintética: *(K-Micas)-Carb*; *(Mg-Fe-Cloritas)-Lua* y *(Na-Plagio)-Agu*. La correlación geoquímica del *Ba-K* sería otro carácter diferenciador en la litología de Carbonífero *(Ba-K)-Carb*. Otra asociación que debe considerarse, por la peculiaridad que otorga a la litología Luarca, es la relación con algunos metales, reflejo evidente de la existencia de mineralizaciones de pirita en esta litología: *(Py-FeS₂-Mⁿ⁺)-Lua*.

Estas relaciones, a las que se han hecho referencia anteriormente, entre algunos elementos y las litologías, tienen un cierto reflejo en las aguas *Ver Resultados del apartado 3.1.4. Factor litológico como elementos de síntesis factorial de las aguas*). Concretamente, la composición de las aguas de la solución de los suelos muestra ciertas similitudes con las expuestas anteriormente en la discusión. Se hace patente de nuevo una relación del Ba-K con las litologías del Carbonífero: *Ba-K-Carb* (S2) y en el Mioceno *Ba-K-Mio* (S1), coincidiendo con el dominio mineralógico en los suelos de las moscovitas. Aunque en el resto de casos no resultan tan evidentes las asociaciones respecto a la litología, el entorno *Na-Si* quizás se puede relacionar con la presencia de feldespatos, en particular con las plagioclasas sódicas (*Fd* o *Plg*).

Por otra parte, es preciso señalar que las aguas subterráneas del Mioceno se asocian con Na y con Ba-Sr. Estos resultan más indicativos de la composición, de la naturaleza hidrogeológica o del origen del acuífero aluvial, más que de la influencia de la litología: *Na-Ba-Sr-Mio* (F1). De igual modo se manifiesta la influencia composicional del Ca y Mg en el manantial del Carbonífero-Rodrigatos: *Ca-Mg-Carb* (F6), tal y como se especificó en apartados anteriores de la discusión en los que se hace mención a algunos aspectos del quimismo de estas aguas.

Adicionalmente, las aguas superficiales que discurren en el dominio del Carbonífero, presentan también una clara asociación con el K y Si y con Ba-K (*Ba-K-Si-Carb*), al igual que ocurre con las rocas y los suelos. El resto de casos del Carbonífero saturan en el entorno de Ca

y Mg (*Ca-Mg-Carb*), y especialmente, los del Carbonífero-Rodrigatos debido a las particularidades ya comentadas en este caso. En el resto de casos, las asociaciones geoquímicas con las litologías no resultan tan relevantes.

2) Agrupaciones, semejanzas y diferenciación entre litologías

La aplicación simultánea de técnicas de clasificación multivariante, en concreto los clústers del análisis de rocas y suelos, han permitido identificar los grupos o conglomerados de semejanza litológica, siempre y cuando muestren una coherencia en su agrupamiento (*Ver Resultados del apartado 3.1.2. Factor litológico como elemento de clasificación*).

De nuevo se pone de manifiesto la importancia de las bases alcalinas y alcalinotérreas en la clasificación. Los mejores conglomerados en cuanto a similitud litológica se obtienen en el grupo de Luarca y Agüeira. Así como en otro grupo independiente del primero que agrupa los casos del Carbonífero. La agrupación litológica general se puede expresar como: {*Bases: R3-R5 (Lua)–R2 (Agu)–R4-R1(Carb)–R6(Cua)*}.

En el caso de la clasificación de litologías la introducción de la variable Si no es muy esclarecedora. Esta presenta clústers con mayor afinidad entre los casos de Luarca y Carbonífero. Se expresa como: {*Sílice: R2 (Agu)-R4 (Carb)-R3 (Lua) –R1 (Carb)-R5 (Lua)–R6 (Cua)*}. La clasificación en la que participan Fe y Al separa bien un grupo independiente de la litología Luarca {*Fe y Al: R5-R3 (Lua)-R1 (Carb) –R2 (Agu)-R4 (Carb)–R6 (Cua)*}; mientras que la conglomeración del Ba y Sr refleja claramente la influencia de estos elementos con relación a la mineralogía de las pizarras de Agüeira y Luarca {*Ba y Sr: R3-R5 (Lua)-R2 (Agu)–R1-R4 (Carb)–R6 (Cua)*}.

La agrupación de casos que se obtiene de la clasificación con algunos de los metales analizados difiere mucho de la comentada inicialmente (Figura 4.22). Se puede sintetizar en la expresión {*Meⁿ⁺: R4 (Carb)-R5 (Lua)-R1 (Carb)-R2 (Agu)–R3(Lua)–R6 (Cua)*}. Esta afirmación tiene su fundamento en los matices y singularidades diferenciales existentes, principalmente Ni y Co, entre los dos representantes de la litología Luarca: R3 (Luarca-Urdiales) y R5 (Luarca-Tremor).

Figura 4.22. Clúster de los casos de rocas R1 a R6 con las variables Ni, Co, Cu, Pb, Cr y As.

Tampoco se logra una clasificación ordenada en el clúster con los mismos elementos metálicos para los casos de suelos. Se debe fundamentalmente a que el caso P7-7 (Luarca-Tremor) está desvinculado de los grupos y los conglomerados resultan más confusos y heterogéneos. Esta agrupación se representa como: {*Meⁿ⁺: P1-9 (Mio)-P1-10(Mio)-P1-8(Mio)-*

P6-6 (Carb)-P5-11 (Cua)– P3-2(Agu)-P3-3 (Agu)-P4-5(Lua)-P4-4(Lua)-P2-1Carb)–P7-7 (Lua)}. Estas agrupaciones anómalas se pueden justificar por la presencia de sulfuros, responsables de la abundancia de algunos elementos pesados en Luarca.

En una visión global de los clúster que se proyectan en la clasificación de los suelos se ponen de manifiesto dos grandes grupos de conglomeración (Figura 4.23). El primero de ellos estaría constituido por los casos de las litologías Mioceno y Cuarcitas, como consecuencia de introducir las bases y la sílice en la clasificación (Figura 4.23); el segundo grupo, está constituido por el resto de casos del Carbonífero, Luarca y Agüeira {*Bases+Sílice: P1-9 (Carb)-P1-10 (Mio)-P1-8(Mio)-P5-11(Cua)-P6-6(Cab)–P4-4(Lua)-P4-5(Lua)-P2-1(Carb)-P3-3(Agu)-P7-7(Lua)-P3-2(Agu)}*).

Un hecho que conviene resaltar en esta conglomeración definida en cortas distancias (Figura 4.23), así como en otros casos, es la estrecha relación entre los horizontes superficiales de los suelos del Mioceno y del Carbonífero: *P1-8(Mio)* y *P6-6(Carb)*. Este aspecto ya se señaló anteriormente en cuanto a las similitudes composicionales entre ambos.

Figura 4.23. Clúster de los casos de suelos de P1 a P7 con las variables Ca, Mg, Na, K y Si.

La clasificación en la que entran en juego los elementos Fe y Al también evidencia los dos grandes grupos señalados. Aunque con una mayor diferenciación entra las litologías Agüeira y Luarca {*Fe y Al: P4-4(Lua)-P4-5(Lua)-P2-1(Carb)- P7-7 (Lua)- P3-2(Agu)-P3-3(Agu)–P1-8(Mio)-P1-10(Mio)-P1-9(Mio)–P6-6(Carb)- P5-11 (Cua)}*).

La participación de otros elementos tales como Mn, Ti, P y Zn muestra buenas agrupaciones en la clasificación de suelos. Por el contrario, estos indican gran uniformidad entre los casos de rocas, con la excepción si cabe de los de Cuarcitas y Mioceno que se diferencian claramente en la conglomeración. El Zn introduce mayor variabilidad en la agrupación de suelos, mientras que la clasificación únicamente con Ba y Sr ha resultado exitosa en la agrupación litológica (Figura 4.24), mostrando las similitudes composicionales y mineralógicas. Esta última agrupación queda reflejada en la expresión {*Ba y Sr: P1-8(Mio)-P1-10(Mio)-P1-9(Mio)-P5-11(Cua)–P6-6(Carb)– P4-4(Lua)-P4-5(Lua)-P7-7(Lua)- P2-1(Carb)- P3-3(Agu)-P3-2(Agu)}*).

Figura 4.24. Clúster de los casos de rocas y suelos conjuntamente con las variables Ba y Sr.

En resumen, en esta etapa de la aproximación, se obtiene una buena clasificación conjunta de los casos de rocas y de suelos, siempre y cuando la participación de elementos se reduzca a las bases y la sílice (*Ca*, *Mg*, *Na*, *K* y *Si*). Esta afirmación ratifica y corrobora la adecuación de estos elementos, como ya se puso de manifiesto en la interpretación del análisis factorial en el apartado anterior. La clasificación con los elementos Ba y Sr es una de las más representativas de los grupos según el origen litológico (Figura 4.24). Por el contrario, *Mn*, *Ti*, *P* y *Zn* muestran bastante homogeneidad entre litologías distintas. Algunos minoritarios y metales pesados como *Ni*, *Co*, *Pb*, y *As*, tienden a clasificar al mismo nivel litologías diferentes y, de forma excepcional, acentúan la singularidad de la composición mineralógica de Luearca.

En esta etapa clasificatoria, se confirman, una vez más, una serie de agrupaciones que reflejan la diversidad composicional y la similitud de caracteres del cortejo mineralógico que se han comentado anteriormente en la discusión. Por una lado, el gran grupo de domino cuarcítico con una estrecha relación entre los representantes de las litologías de Cuarcitas y Mioceno y, a su vez, estos influenciados por un aporte superficial procedente de los suelos del Carbonífero (Figura 4.24). Por otro lado, la agrupación en un segundo conglomerado integrante del resto de litologías pizarrosas, que representa el dominio generalizado de las micas, especialmente en la litología del Carbonífero. En esta última gran agrupación, Luearca y Agüeira quedan estrechamente vinculadas en base al predominio de las cloritas ferromagnesianas y a la presencia de plagioclasas como la albita (Figura 4.24).

De igual modo, se detectan en estas agrupaciones las contrastadas diferencias de las pizarras del Carbonífero, reflejadas igualmente en los suelos desarrollados sobre estas del Carbonífero-Boeza y del Carbonífero-Rodrigatos (Figura 4.24). A su vez, los metales pesados reflejan ciertas anomalías en Luearca, ligadas a la variabilidad en la presencia o no de los minerales piríticos de esta litología.

3) Parámetros discriminantes en la diferenciación litológica

La clasificación resultante de los distintos análisis discriminantes, que se exponen en este apartado, vienen a corroborar las deducciones de los anteriores métodos multivariantes. Esta muestra agrupaciones litológicas similares a las de la clasificación jerárquica.

3.1.) De las rocas y los suelos

Se constata con este segundo método de clasificación una combinación de variables óptima, que proporciona las mejores agrupaciones atendiendo a las semejanzas y diferencias detectadas entre litologías. Algunos resultados obtenidos realzan y confirman la importancia de las bases junto con la sílice en la clasificación discriminante. Sin embargo, también se pone de manifiesto que no se puede prescindir de algunos parámetros, como Fe y Al, que al igual que Ba y Sr, son diferenciadores y singularizan las distintas litologías.

Del examen final de estos tratamientos, se deduce que el factor litología es un buen elemento discriminante de clasificación conjunta de los casos de rocas y suelos. Así, resulta adecuada la discriminación con la combinación denominada óptima integrada por: *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba* y *Sr*. Esta muestra una pauta coherente en la clasificación (*Ver Resultados del apartado 3.1.3. Factor litológico como elemento discriminante*). Se constata, de igual modo, que otros elementos como *Mn, Ti* y *P*, aunque presentan una buena clasificación en algunos casos de la misma litología, no logran discriminar correctamente entre otros del Carbonífero, Mioceno o Lurca, al igual que se mencionó en el apartado anterior de la clasificación jerárquica. Además, cabe señalar que a pesar de la importancia de los pesos que toman en las funciones discriminantes algunos metales como *Ni, Co* y *Cr*, no han aportado buenos resultados en esta clasificación. Lo mismo se puede afirmar del *Pb* o *As* que muestran ciertas anomalías en lo que concierne a los casos de Lurca, en consonancia con lo que se ha detallado en el epígrafe anterior.

Figura 4.25. Gráficos de las funciones discriminantes de las rocas y suelos con los pares de variables a) K y Si vs b) Ba y Sr.

La combinación discriminante de los casos de rocas y suelos calificada con anterioridad como óptima (*Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr*), parece estar gobernada por algunas variables que toman los mayores pesos en las funciones discriminantes (*Ca, Mg, Ba, K, y Fe*). Las expresiones de las funciones también revelan como son las variables *Ca, Mg, K, Si y Fe, Ba, Sr* las que marcan la pauta de la discriminación de las rocas y los suelos. De estas se han seleccionado una serie de pares de variables (Figura 4.25).

De los pares de variables seleccionados de esta combinación (Ver Resultados del apartado 3.1.3. *Factor litológico como elemento discriminante*); las funciones del análisis discriminante obtenido con *K y Si* (Figura 4.25a) logra buenos resultados y refleja los grupos con mayores semejanzas composicionales. Además, el análisis con *Ba y Sr* rige la discriminación litológica (Figura 4.25b), ya que, ambos parámetros toman un peso muy importante en las funciones y reflejan una agrupación coherente.

3.2.) De las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales

Conviene destacar que la misma combinación que se presenta para las rocas y los suelos, ha resultado eficiente en la discriminación de las aguas (*Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr*). Aunque teniendo en consideración que los mejores resultados se alcanzan cuando se trata de las aguas subterráneas (Figura 4.27) al comparar el éxito en la agrupación de casos según los distintos sistemas analizados (Ver Resultados del apartado 3.1.3. *Factor litológico como elemento discriminante*).

En la discriminación correspondiente a las aguas de los suelos se observa como los parámetros que tienen mayores pesos en las expresiones de las funciones y ejercen mayor influencia en la discriminación son *Ca y Na* junto con *Ba y Sr*. De igual modo, de todos los parámetros empleados en los análisis son *Na y Si* los que tienen más importancia en la discriminación de las aguas subterráneas. En el caso de las aguas superficiales son *Ca y Mg* junto con *Ba y Sr* los que toman mayores pesos en la discriminación litológica. Las combinaciones de los elementos que presentan las mejores agrupaciones litológicas en las aguas superficiales son *Ca, Mg, K y Si* y otras con *Fe, Ba y Sr*.

Además, la clasificación de las aguas subterráneas experimenta una cierta mejora cuando los parámetros *Fe y Al* no se introducen en el análisis, al igual que ocurre en las aguas superficiales. Sin embargo, la discriminación de las aguas de la solución edáfica parece estar influenciada por estos, como ocurre en la clasificación de las rocas y los suelos.

En el caso de los análisis de las aguas también se han seleccionado los pares de parámetros discriminantes que alcanzan mejores clasificaciones (Figura 4.26). Concretamente en el caso de las aguas superficiales del Boeza se representan a continuación las clasificaciones obtenidas con *K y Si* (Figura 4.26a) y con *Ba y Sr* (Figura 4.26b). Otros pares discriminantes como *Ti y P* han sido excluidos con anterioridad a los tratamientos de las aguas, ya que, no intervienen en la analítica. Otros como *Mn y Zn* aunque tienen un carácter discriminante de interés en las soluciones de los suelos, han resultado contradictorios en el resto. Las anomalías en la discriminación litológica de *Pb, Cr y As*, junto con la menor representatividad de estos, determinan que también se descarten.

Figura 4.26. Gráficos de las funciones discriminantes de las aguas superficiales del Boeza con los pares de variables a) K y Si vs b) Ba y Sr.

Finalmente, ante los aspectos señalados anteriormente se puede resumir que los mejores tratamientos de la discriminación según litología corresponden a la combinación discriminante óptima: *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr*. No obstante, existen otras combinaciones posibles como son: *Ca, Mg, K, Si o Fe, Ba, Sr*. Entre todas estas los siguientes pares discriminantes son los seleccionados: *K y Si, Ca y Si, Ca y Ba, Ca y Sr, Fe y Ba, Ba y Sr*. Por tanto, serán estos los que se emplean en los análisis de los EMMA (Ver Resultados del Capítulo 3.2 Aproximación a los EMMA).

Figura 4.27. Porcentaje de éxito en la clasificación discriminante de las dos primeras funciones con la combinación de variables óptima.

De forma general en la discriminación, se deduce que al aumentar el número de casos se precisa de una combinación de variables más amplia para obtener mejores resultados. Se ha identificado un aumento en el porcentaje de casos agrupados en la clasificación discriminante que responde a la secuencia de clasificación siguiente: *aguas del suelo > aguas subterráneas > aguas superficiales*, reflejando mayor éxito de la clasificación a medida que se introducen menos casos en los sistemas hídricos y cuanto menor es la variabilidad litológica (Figura 4.27).

De este modo, se ha llegado a concluir que sólo es suficiente el empleo de un par de variables para clasificar todos los casos de las aguas superficiales del sistema Boeza superior, mientras que para el resto de sistemas era necesario emplear más de un par de variables para llegar a clasificar todos los casos *Ver Resultados del apartado 3.1.3. Factor litológico como elemento discriminante*).

En este caso dentro de la propuesta metodológica planteada, los análisis de la clasificación discriminante han permitido acotar el número de variables iniciales hasta alcanzar una combinación de un conjunto coherente que responde a la discriminación litológica óptima, de la que a su vez, se han seleccionado los mejores pares de variables. Por tanto, al establecer esta metodología aproximativa se reduce la laboriosidad de las fases iniciales de los modelos EMMA. Esto supone una aportación ventajosa, por un lado, se reduce el número de posibles trazadores y, por otro, disminuye la dimensionalidad del sistema, ya que, también se va a trabajar con un menor número de componentes (*Ver apartado 4.7. Consideraciones finales de la Aproximación a los EMMA*).

4) Mezclas de aguas en los sistemas hídricos

Los resultados de síntesis factorial del factor litológico de las aguas se consideran importantes a la hora de mejorar el conocimiento, tanto en los procesos que rigen su composición, como en la diferenciación de los sistemas hídricos que intervienen. Es destacable la explicación que se alcanza en los análisis con la combinación de las variables señaladas anteriormente: *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba y Sr* (Figura 4.29). La explicación de la variabilidad más destacable es la que se logra mediante el análisis con algunas bases como *Ca, Mg y K* junto con *Si*.

Como se comentó anteriormente, las dos componentes factoriales se identifican con los procesos de *concentración-dilución, acidez-alcalinidad y estado oxidativo* (*Ver Capítulo 2.4. Resultados analíticos y experimentales del estudio de las aguas*); ambos muy acentuadas en el caso de las aguas superficiales (Figura 4.28). Tampoco es posible obviar la gran influencia de acciones de carácter totalmente antrópico que se explicaría por la una tercera componente que no se ha representado (Figura 4.28) y con la que se aumenta bastante la explicación.

Figura 4.28. Gráfico de componentes principales de las variables *Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr* para las aguas superficiales.

Estos procesos se ven reflejados del mismo modo en las aguas subterráneas a través de los procesos de concentración y recarga señalados. Sin embargo, las aguas de los suelos se agrupan opuestas a la región

de concentración. Además de la naturaleza propia de estas, se debe considerar las condiciones de la instalación experimental y, en cierta medida, los efectos estacionales comentados.

Figura 4.29. Varianza acumulada en los análisis de componentes principales con la combinación de variables óptima.

Otro aspecto a señalar es el comportamiento diferencial de las aguas superficiales de dos sistemas hídricos muy diferentes, atendiendo a la primera componente de concentración (Figura 4.30), tal y como se ha mencionado en anteriores apartados de esta discusión. En el primero de ellos, el *Sistema Boeza superior* (W8, W9 y W10) representante de cuencas de cabecera, gobiernan procesos continuos de dilución. Sin embargo en el sistema *Tremor superior* (W11, W12 y W13), influenciado por las actividades antrópicas, dominan los procesos de concentración. Este se caracteriza por la existencia cuencas de cabecera sometidas a la influencia de la minería y a tareas de restauración.

En contraposición al *Sistema Boeza*, no contaminado o mínimamente afectado, se encuentran las aguas más cargadas en solutos del *Sistema Tremor bajo* (W1, W3, W4 y W5), cauces mineros por excelencia (Figura 4.30). Estos últimos se encuentran en un continuo proceso de recepción de cargas metálicas ácidas. Entre los dos sistemas mencionados, se dispone la confluencia *Boeza-Tremor* (W7) que participa de una composición intermedia (Figura 4.30). El sistema *Tremor bajo* se caracteriza por una gran variabilidad, tanto a nivel de

CE, como de concentración de Ca y Mg y sulfatos. Al igual que ocurre en el sistema *Tremor superior* debido a la influencia de W11 (Carbonífero-Rodríguez). Existe una buena mezcla entre W8 (Luarca) y W9 (Cuarcitas) reflejada en la composición de W10 (Agüeira). Se separan de esta mezcla, las aguas de W6 (Carbonífero-Boeza), indicativo de la existencia de algún otro aporte que no ha sido considerado.

Figura 4.30. Gráfico de saturaciones factoriales de los casos de aguas superficiales con las variables Ca, Mg, Na, K, Si, Fe, Al, Ba, Sr.

Figura 4.31. Esquema sintético de la composición mineralógica y las asociaciones geoquímicas detectadas en el que se representa la influencia de la litología en la identificación de las interacciones roca-suelo.

Seguidamente, en este último apartado de la Discusión y Síntesis final, se comentan algunas consideraciones que ya han surgido en epígrafes anteriores. Se presta especial atención a aquellas que derivan de las interpretaciones finales de la Aproximación a los EMMA (Ver *Resultados del Capítulo 3.2 Aproximación a los EMMA*). Gracias a la aproximación seguida en los análisis EMMA es posible constatar la idoneidad de los pares de trazadores naturales seleccionados, así como de los componentes finales de la mezcla de aguas o *end-members* (EM). Todo ello con el fin de facilitar la interpretación de los procesos que rigen el funcionamiento de la mezcla de las tres tipologías de aguas en el sistema estudiado.

4.7. CONSIDERACIONES DE LA APROXIMACIÓN A LOS EMMA (END-MEMBER MIXING ANALYSIS)

1) Trazadores seleccionados y procedencia de las aguas

La mayoría de las deconvoluciones de pares de parámetros seleccionados referentes a las aguas superficiales siguen una tendencia lineal o con curvaturas se aproximan a tendencias

más exponenciales. Sólo algunas de ellas evidencian la influencia litológica (Ver Resultados del Capítulo 3.2. Aproximación a los EMMA).

Los mejores trazadores naturales seleccionados para ser empleados en los EMMA son los pares de elementos: K y Si ; Ca y Si ; Mg y Si ; Ca y Ba ; Mg y Ba o Ba y Sr . De todos éstos, el par de variables K y Si (Figura 4.32) se propone como el mejor indicador de los posibles componentes de la mezcla final.

Figura 4.32. Diagrama de deconvolución de los tres sistemas de aguas con los parámetros K y Si .

En primer lugar, se evidencia la importancia del acuífero del Mioceno en contraposición a las aguas del manantial de la litología de Cuarcitas como extremos de naturaleza muy distinta. Atendiendo a esta naturaleza se puede diferenciar, las aguas muy concentradas y de carácter marcadamente alcalino del Mioceno, de las aguas oligosalinas correspondientes a la litología cuarcítica que presentan un carácter más ácido. Además de las diferencias en la composición original de las facies, *a priori*, atendiendo a la procedencia hidrogeológica de las mismas las deconvoluciones evidencian la separación entre dos tipologías como se comenta a continuación.

Se distinguen tres grupos contribuyentes con orígenes litológicos bien diferenciados y muy alejados desde el punto de vista composicional al emplear K y Si (Figura 4.32) o Ba y Sr que no se presentan en este apartado (Ver Resultados del Capítulo 3.2. Aproximación a los EMMA. 3.2.2. Fases iniciales de los EMMA). El primero de ellos, es el correspondiente a las aguas del Mioceno junto a las del manantial de Carbonífero. El segundo grupo está integrado por las aguas de Cuarcitas como se señaló en el párrafo anterior; y un tercero, que se asocia al resto de las aguas de manantiales asociados a las litologías de Agüeira y Luarca. Las aguas subterráneas son un buen reflejo de los distintos orígenes dentro de la variabilidad litológica existente. Es probable que influyan sobremanera en el comportamiento final del sistema, ya que, apuntan hacia extremos muy bien definidos (Figura 4.32).

2) Componentes de contribución a la mezcla final

Dependiendo de las combinaciones de variables de los pares seleccionados como posibles trazadores, se puede definir un número mayor o menor de componentes finales. En este caso concreto, se considera que es suficiente el empleo de dos únicos trazadores (K y Si, Ba y Sr, etc.) para definir un sistema de tres componentes finales, con la ventaja que constituye a la hora de abordar las siguientes etapas de los EMMA (Figuras 4.32). En cambio, cuando se emplean otros pares de trazadores se puede definir un sistema de cuatro componentes, en el que siempre es necesario emplear tres trazadores. Esto aumenta considerablemente la dificultad e incertidumbre en la resolución de los EMMA.

Después de analizar todos los resultados los análisis factoriales de los EMMA (Ver Resultados del apartado 3.2.3. Aproximación factorial), con objeto de definir e identificar los componentes en este apartado, se consideran en esta interpretación los obtenidos con los parámetros *Ca*, *Mg*, *K* y *Si* (Figura 4.33). Es posible definir un sistema simplificado en tres componentes. La agrupación central corresponde a la composición de mezcla final de las aguas superficiales. Esta logra alcanzar el comportamiento ideal esperado en los EMMA. Los componentes de contribución a dicha mezcla final o *end-members* (EM) son los que se exponen a continuación.

1) El primer componente (*EM-1: end-member 1*) se asocia claramente a las aguas subterráneas profundas de los acuíferos del Bierzo, representado en este caso por la litología del Mioceno. Como se ha comentado con anterioridad estaría relacionado composicionalmente con Na y Sr y representa una componente de naturaleza salina de carácter particular (Figura 4.33).

2) El segundo componente (*EM-2: end-member 2*) correspondería el resto de aguas subterráneas de fuentes y manantiales de las litologías del Carbonífero, Agüeira y Luarca, que responden a mecanismos de recarga más o menos superficiales (Figura 4.33). Se debe prestar especial atención a las aguas del manantial de Carbonífero-Rodrigatos (F6) que presenta algunas particularidades. Su composición puede estar influenciada por intervenciones humanas, como aportes cálcico-magnésicos realizados en la restauración de las inmediaciones de esta captación. Es posible asociarlos también a la intensa alteración por hidrólisis ácida inducida, en sus orígenes, por los drenajes de lixiviados ácidos que afectan a este sistema hídrico, que se discutieron en el apartado correspondiente de este capítulo.

Figura 4.33. Diagrama en 2-D de saturación factorial de casos con las variables Ca, Mg, K y Si.

En este segundo componente (EM-2) se realizan, atendiendo a la procedencia y mecanismos de recarga, dos diferenciaciones. Se distingue entre las que se asocian a procesos de escorrentía más superficiales, representadas casi íntegramente por las aguas de Cuarcitas (Figura 4.33); y, aquellas que responden a recarga por otros mecanismos subsuperficiales, en contacto con el suelo que estarían más relacionadas con los procesos edáficos como son las del Carbonífero, Agüeira y Luarda (Figura 4.33).

3) El tercer componente (EM-3: *end-member 3*) integra la totalidad de las aguas de las soluciones edáficas. Este presenta una fuerte tendencia respecto a un eje de variabilidad asociado al K (Figura 4.33) y también al Ba debido a la correlación entre ambas variables geoquímicas (Ver Resultados del Capítulo 3.2. *Aproximación a los EMMA*). Algunos casos convergen hacia el mismo vértice que representa las aguas de manantiales más superficiales y, a su vez, se disipan entre las aguas superficiales de carácter oligosalino del sistema Boeza superior (Figura 4.33). Esta relación puede poner de manifiesto que las aguas subterráneas de algunos manantiales rápidamente alcanzan los cursos fluviales y, por tanto, presentan una menor permanencia en contacto con el medio edáfico.

Por último, una componente adicional, totalmente independiente de las anteriores, es imprescindible a la hora de interpretar la composición final de las aguas superficiales. Como se ha señalado previamente en la discusión, el comportamiento del Sistema Tremor está influenciado por la contaminación. Este último componente singular parece apuntar hacia un vértice o a un eje de variabilidad entre Ca y Mg (Figura 4.33). La variabilidad del sistema se reduce bastante si se excluyen los casos de esta componente antrópica, siendo suficiente la explicación con sólo tres componentes finales.

3) Mecanismos de influencia en el funcionamiento del sistema

Se identifican tres mecanismos de interacción asociados a las componentes factoriales (Figura 4.34). 1) El primero de ellos, respecto al macroparámetro factorial definido por K y Si, se asocia a la dinámica hidrológica de recarga de las aguas subterráneas. Se distinguen dos posibles procesos. Uno de recarga más lenta, típico de los acuíferos detríticos de la cuenca del Bierzo, en contacto permanente con sedimentos miocénicos y depósitos aluviales de terrazas. Estos se caracterizan por una gran permanencia de las aguas en un compartimento con pocas fluctuaciones que se podría denominar “aguas viejas”.

Figura 4.34. Diagrama en 3-D de saturación factorial de casos con las variables Ca, Mg, K y Si.

En contraposición, otro proceso de recarga más rápida, gracias al amplio sistema de fisuras y diaclasas interconectadas. El contacto de esta agua con la fracción sólida del suelo es bastante reducido y el tiempo de permanencia hidrológica es menor. Se encuentran asociadas a este último, el resto de aguas subterráneas que se denominan bajo el término genérico de “*aguas nuevas*”.

2) El segundo proceso, asociado al macroparámetro factorial entre las bases y la sílice, representa mecanismos de alteración y meteorización del dominio edáfico. Se observa la importancia del K, mayoritariamente procedente de la alteración de las micas moscovitas, que se discute en el apartado referente a las asociaciones geoquímicas. Además, la sílice, debido a la acidez de las soluciones edáficas está precipitada, es arrastrada por las aguas en contacto con el medio edáfico y se relaciona con los fenómenos de precipitación en esta interfase.

3) Finalmente, se propone un tercer proceso, representado por el macroparámetro factorial entre Ca y Mg. Este, sin lugar a dudas, se asocia a los procesos de concentración de las aguas superficiales; fundamentalmente, son el resultado de aportes exógenos no controlados y de la contaminación, así como de las tareas de restauración de algunos cauces afectados. Este mecanismo rige el comportamiento de la última componente que se ha detallado en el apartado anterior.

Figura 4.35. Esquema sintético del funcionamiento del sistema basado en la aproximación a los EMMA en el que se integran las relaciones roca-suelo-agua a través de la influencia de la litología.

CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

Como resultado de esta investigación se enuncian las siguientes conclusiones siguiendo un acercamiento gradual en el sistema roca-suelo-agua.

1) De la caracterización y clasificación de los perfiles

El desarrollo, la distribución y la organización de las formaciones edáficas se encuentran fuertemente condicionados por los factores topografía y litología. Se contraponen el dominio del grupo de *Leptosoles*, localizados mayoritariamente sobre materiales paleozoicos y en zonas de fuerte pendiente, con el grupo de los *Cambisoles*, principalmente ubicados sobre depósitos miocénicos en las zonas de relieve más suave. Dos atributos edáficos potencian esta diferenciación: la naturaleza del complejo adsorbente y la acidez.

1.1.- El espesor de los *Leptosoles* está influenciado por la acentuada pendiente y por la presencia de un contacto lítico muy superficial. En los *Cambisoles*, el mayor desarrollo del perfil se asocia con su ubicación, preferentemente sobre superficies más estables que las anteriores.

1.2.- La erosión y movilización que han experimentado los *Leptosoles* de las formaciones edáficas localizadas a mayor altura, han dado lugar a sucesivos procesos de recubrimiento superficial en las zonas bajas. La influencia de estos procesos en los *Cambisoles* se detecta por la semejanza mineralógica de los horizontes superficiales sometidos a un continuo ciclo de alteración.

1.3.- Las propiedades más destacables de los *Leptosoles* son: un alto contenido de materia orgánica (MO), alrededor del 10%; una acentuada acidez con $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ menores de 4,5; una saturación de bases (PSB) menor del 12% y una saturación de aluminio (V_{Al}) superior al 50%. Los *Cambisoles* están más influenciados por la composición y mineralogía de las arcillas. Existen diferencias en cuanto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que oscila entre 4-12 $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$. En el complejo de cambio de los suelos de ambos grupos la especie dominante es el aluminio intercambiable (Al_c) que, en general, supera los 2,5 $\text{cmol}_\text{c}/\text{Kg}$ de suelo. Entre las

bases, aunque con contenidos reducidos, destacan los de magnesio de cambio (Mg_c) y de potasio de cambio (K_c).

2) Del estudio de las rocas y los suelos

La influencia de la litología en la composición geoquímica y mineralógica de los suelos se refleja, fundamentalmente, en dos aspectos: en el dominio y en la heterogeneidad del cortejo mineralógico y en la asociación de estos minerales con una cierta gradación de acidez o basicidad diferencial entre las distintas litologías.

2.1.- Las rocas se caracterizan por un dominio del cuarzo (Q) que marca la acidez litológica. Esta gradación en el contenido de sílice (SiO_2) va desde el 98% de las cuarcitas hasta el 61% de las pizarras. La heterogeneidad mineralógica de las pizarras se manifiesta en la presencia mayoritaria de micas dioctaédricas (M) del tipo de las moscovitas, sobre todo en la litología del Carbonífero. Estas coexisten con las caolinitas (K) y las cloritas ferromagnesianas (Cl); que, al igual que las plagioclasas (Plg) como la albita, permiten diferenciar las litologías de Luarca y Agüeira del resto.

2.2.- En los suelos se identifica un cortejo mineralógico de arcillas de composición limitada. En particular, se detecta una herencia directa de los minerales primarios presentes en los materiales de partida. La alteración y posterior transformación de estos se revela en la presencia de unos estadios minerales incipientes y de transición hacia verdaderos interestratificados. Se trata de estructuras con capas interlaminares hidroxialumínicas del tipo HIV, procedentes de la alteración de las cloritas y vemiculitas y, en ocasiones, otras del tipo HIS correspondientes a las esmecitas, cuyo origen se asocia a la transformación de las micas y/o cloritas, particularmente en las formaciones desarrolladas sobre materiales del Carbonífero.

2.3.- De las posibles asociaciones entre los elementos geoquímicos y la mineralogía, comunes en rocas y suelos, la principal viene determinada por la relación entre los altos contenidos de K_2O , que alcanzan el 3,0% de la composición total, con el dominio generalizado de las micas e illitas, sobre todo en el Carbonífero. Se detecta una relación entre los contenidos totales de algunas bases como el Na_2O , que representa casi el 1,0%, y la mayor abundancia relativa de plagioclasas en Agüeira y Luarca. El contenido de MgO , superior al 1,5%, refleja la mayor presencia de cloritas ferromagnesianas en estas dos litologías, principalmente en Luarca y, en menor proporción, en Agüeira.

3) Del estudio de las aguas

Los mecanismos de concentración-dilución, la acidez-alcalinidad y el estado de óxidoreducción, son los principales responsables del comportamiento hidroquímico de las aguas. La naturaleza de los materiales de partida y de los sustratos edáficos se refleja en la composición de estas aguas. Se pone de manifiesto la dependencia entre la componente mineral y la composición de la solución de los suelos. No obstante, estas relaciones están atenuadas en las aguas subterráneas y en las superficiales.

3.1.- La importancia del magnesio (Mg_c) y del potasio (K_c) adsorbidos en el complejo de cambio son las propiedades edáficas que más influyen en la composición de las soluciones de los suelos. Ambos son el resultado de la intensa alteración de las arcillas, principalmente, de las estructuras de micas y de cloritas. Se comprueba que el alto contenido de aluminio intercambiable (Al_c) de estos suelos tiene gran incidencia en la acidez detectada en las propias soluciones edáficas que, generalmente, presentan valores de pH por debajo de 6,0.

3.2.- Los procesos de alteración y oxidación de las mineralizaciones de pirita en las pizarras de Luarca, junto con los aportes y lixiviados ácidos de la minería, contribuyen a la acidificación del medio hídrico. Se detectan en algunos cauces niveles de pH inferiores a 5,0 y altas concentraciones de sulfatos (SO_4^{2-}), alrededor de 100 ppm. Se observan altos contenidos de elementos metálicos que han sido movilizados hacia las aguas superficiales; se trata, mayoritariamente, de Zn, seguido de Ni, Co y Cu. No obstante, la capacidad neutralizante de las aguas superficiales, en términos de alcalinidad total carbonatada (TAC), es superior a 30 ppm.

3.3.- La variabilidad estacional ejerce una influencia importante en el quimismo de las distintas tipologías de aguas. Destaca la importancia del poder conservativo de algunos parámetros como los sólidos totales y la alcalinidad en las aguas superficiales. Existen algunos elementos geoquímicos muy estables como el K y el Si, y otros, como el Ba y el Sr que también resultan bastante constantes, sobre todo en las aguas subterráneas.

3.4.- Las asociaciones geoquímicas que se han identificado entre la composición de las litologías y las aguas de los suelos, subterráneas y superficiales, se refieren fundamentalmente al K y el Si que proceden de la alteración de las micas, en las aguas del dominio del Carbonífero. Existe una relación inequívoca entre el K y el Ba, que posiblemente se pueda atribuir a la alteración de los feldespatos y las plagioclasas.

4) De las interacciones roca-suelo-agua

Del amplio conjunto de variables de partida, mediante tratamientos multivariantes complementarios y secuenciales, se han seleccionado las combinaciones y pares de elementos más eficientes, tanto en la clasificación como en la discriminación litológica de las rocas y los suelos, y posteriormente de las aguas.

4.1.- La síntesis factorial constata la importancia de algunos procesos de interacción roca-suelo-agua a través del análisis del factor litológico. Con dos componentes se alcanza una gran explicación de la varianza total, siendo superior al 90% en el caso de las rocas y los suelos. En las aguas de los suelos la explicación de la varianza está alrededor del 56%, mientras que en las aguas subterráneas y superficiales alcanza el 77%.

4.2.- Atendiendo a la clasificación litológica, se diferencian dos grandes agrupaciones con los clúster que coinciden con las resultantes del análisis discriminante. Una que concierne a las litologías de Cuarcitas y Mioceno (Cua-Mio), totalmente independientes del resto; y, otra que agrupa las de Luarca y Agüeira (Lua-Agu) y, en ocasiones, del Carbonífero (Carb). Estos grupos responden a las similitudes detectadas en la caracterización mineralógica.

4.3.- El análisis discriminante pone de manifiesto que las aguas requieren un mayor número de variables de agrupación que en el caso de las rocas y los suelos para lograr la clasificación de todos los casos. Por tanto, en el caso de las aguas no es sólo un par de variables el que mejor define la clasificación discriminante, sino un grupo más o menos amplio denominado *combinación óptima*. Se establece una secuencia decreciente en la que la mejor agrupación de casos corresponde a las aguas de los suelos alcanza el 96%, seguida de las aguas subterráneas y, finalmente, de las aguas superficiales.

5) De la aproximación a los EMMA

Los análisis de mezclas de aguas EMMA han resultado satisfactorios en las fases iniciales, tanto en la selección de trazadores como en la identificación de los componentes de la mezcla final, aunque con algunas limitaciones. La principal restricción radica en la variabilidad estacional de las aguas y, en la simplificación del número de componentes finales que puede no ser representativa del comportamiento hidrológico de este sistema.

5.1.- Algunos pares de trazadores seleccionados en los análisis coinciden con los elementos geoquímicos más eficientes en la clasificación y discriminación litológica de las aguas. Se confirma la ventaja proporcionada por este planteamiento a la hora de realizar la selección de los posibles trazadores. Se constata que la mezcla de estas aguas superficiales responde a una combinación de aguas de distinta procedencia y naturaleza, aunque el origen litológico de estas no siempre tenga una relevancia destacada. La identificación de estos componentes de contribución final (*End-members*) se logra gracias a dos pares de trazadores concretos: *K* y *Si* por una parte, y *Ba* y *Sr* por otra.

5.2.- Se diferencian tres componentes que contribuyen a la composición final de las aguas superficiales. La componente de contribución más importante es la de las aguas subterráneas del acuífero del Mioceno, en las que tanto *Na* como *Sr* resultan conservativos. La segunda componente en importancia está representada por las aguas de fuentes y manantiales más superficiales, siendo *K* y *Si* los elementos trazadores. Finalmente, una tercera componente, con menor entidad que las dos anteriores, la constituyen otras aguas subsuperficiales atribuidas a procesos de escorrentía y de interacción con el medio edáfico (*K-Ba*) y a la propia naturaleza de la solución del suelo. En la valoración global de las tres componentes de la mezcla final de todas las aguas realizada mediante la aproximación factorial, las bases y la sílice logran explicar más del 80% de la varianza de todos los casos.

5.3.- El funcionamiento del sistema constituido por los componentes finales especificados anteriormente, responde a tres procesos principales. El primero hace referencia a las recargas lentas y profundas de las aguas subterráneas, con mucha permanencia, frente a otras recargas más superficiales y rápidas con menor tiempo de permanencia. El segundo tiene en cuenta la importancia de la interacción de las aguas con el medio edáfico. El último abarca una serie de procesos no naturales relacionados con la intervención antrópica, que influyen sobremanera en el comportamiento de la mezcla final de las aguas superficiales.

CONSIDERACIONES FINALES

VI. CONSIDERACIONES FINALES

En este último apartado de la memoria se mencionan las principales aportaciones de esta investigación, algunas limitaciones encontradas en el desarrollo de la misma y se señalan las recomendaciones surgidas durante las etapas de finalización, así como las posibles contribuciones que han quedado abiertas para dar continuación a este proyecto.

El carácter de esta investigación, en cierto grado novedoso e innovador, derivado de la propuesta de una metodología aproximativa, junto con el amplio trabajo experimental de campo, le otorgan una gran singularidad. A continuación se mencionan particularmente aquellas contribuciones que resultan de mayor interés.

En primer lugar, tanto las aportaciones relativas al conocimiento detallado de la composición de las diferentes litologías que constituyen del material parental de los suelos, como del estudio edafológico pormenorizado, proporcionan una visión detallada e integral del estado de estos. Algunas de las determinaciones obtenidas resultan de utilidad en la definición de los niveles de fondo geoquímico y edafogeoquímico en base a unidades litológicas. Así mismo, se puede ampliar el fundamento de la metodología empleada a otros ámbitos territoriales, ya que, todavía no se han realizado este tipo de estudios a nivel regional ni tampoco provincial como exige la legislación comunitaria en materia de suelos.

En segundo lugar, las contribuciones de la caracterización de las aguas de distintas tipologías y de las variaciones estacionales han resultado bastante reveladoras. Se hace especial hincapié en las de la solución de los suelos, ya que, no existen muchas experiencias previas al abordar este tipo de estudios. De este modo, la generación de una amplia base de datos referente a la calidad y estado de las aguas proporciona una visión detallada de la situación de partida de los recursos hídricos superficiales y subterráneos que puede ser incorporada en los catálogos de información ambiental.

Se proponen una serie de recomendaciones y futuras contribuciones que, tras finalizar las conclusiones de esta investigación es conveniente especificar. Estas dan paso al desarrollo de nuevas líneas de investigación como continuación del trabajo realizado hasta el momento.

Entre otros aspectos destacan los relacionados principalmente con la continuidad del estudio edafológico, el cual conlleva la incorporación de nuevos perfiles de estudio en las unidades

litológicas definidas, incluyendo nuevas determinaciones que no se han considerado hasta el momento.

Figura VI.1. Detalle de un *Leptosol* de la zona de estudio sobre pizarras paleozoicas perteneciente a la unidad litológica del Carbonífero-Rodrigatos. (Imagen de portada).

La gran variabilidad que experimenta el quimismo de las aguas pone de manifiesto la necesidad de una mayor conexión con las observaciones realizadas. Esto requiere la integración de nuevas medidas experimentales; como la incorporación de determinaciones elementales isotópicas, habitualmente empleadas como trazadores en estudios hidrológicos basados en los análisis de mezclas de aguas, con el fin de constatar algunos aspectos no abordados. Además, es conveniente llevar a cabo la validación de esta aproximación previa para subsanar algunas deficiencias que se señalaron en la discusión. Finalmente, señalar las posibilidades de ampliar la aplicabilidad de la metodología propuesta, siempre que se considere la litología como factor determinante, ya que puede incorporarse como una herramienta bastante eficiente en la toma de decisiones.

El conjunto de estas consideraciones hace necesario destacar la necesidad de elaborar métodos y procedimientos que faciliten la investigación y la evaluación de la calidad de los suelos y las aguas. Todo ello con el fin de determinar su estado natural como prioridad y, posteriormente, hacer frente a la posible degradación por contaminación. Adicionalmente, se debe señalar que claramente esto no puede abordarse de forma individualizada, sino que se debe poner de manifiesto las posibles interacciones y sinergias que existen entre el medio edáfico e hídrico. En las regiones que carecen de cualquier tipo de información edafológica, que ocupan buena parte del territorio nacional, se requiere principalmente la ejecución de estudios edafológicos pormenorizados, que aporten un conocimiento en profundidad del estado de los suelos.

Los organismos y autoridades a los que competen las responsabilidades de preservar la calidad de los recursos edáficos e hídricos, no deben actuar de forma desagregada. Se debe promover la coordinación y realización de proyectos interdisciplinarios cuyos resultados se integren como herramientas de utilidad en la gestión ambiental, tanto de los suelos como de las aguas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSER C., ROBINSON, R. & SOULSBY, C. (2005). Using factor analysis and end-member mixing techniques to infer sources of runoff generation. Predictions in Ungauged Basins: Promises and Progress. *Seventh IAHS Scientific Assembly, Brazil. IAHS Publ. 303*.
- ADAMS, G.A., CORNISH, P.S., CROKE, B.F.W., HART, M.R., HUGHES, C.E. & JAKEMAN, A.J. (2009). A new look at uncertainty in end member mixing models for streamflow partitioning. *18th World IMACS / MODSIM Congress, Cairns, Australia*.
- ADUVIRE, O., MORENO, C., ALBERRUCHE, E., ARRANZ, J.C. & VADILLO, L. (2007a). Procesos de atenuación natural en ríos afectados por efluentes ácidos en la Cuenca del Bierzo. *Proceeding 12th International Congress on Energy and Mineral Resources. Oviedo. 726-729 pp.*
- ADUVIRE, O., MORENO, C., ALBERRUCHE, E., LACAL, M. & VADILLO, L. (2007b). Effects of precipitation of secondary Fe (III) minerals and dilution on the attenuation of acid drainages; Mining Area of El Bierzo, León, Spain. *Proceeding II International Seminar on Mine Closure*.
- ADUVIRE, O., VADILLO, L., MORENO, C., ALBERRUCHE, E., MONTESERIN, V. & LACAL, M. (2007c). Atenuación de drenajes ácidos mediante dilución y precipitación en la Cuenca Minera del Bierzo (España). *Proceeding V International Congress on Environmental Protection in Mining and Metallurgy*.
- ADUVIRE, O., VADILLO, L., MORENO, C., ALBERRUCHE, E. & MORCILLO, F. (2007d). Evolución de las descargas ácidas en el Arroyo La Silva (Bierzo). *2nd International Congress Energy and Environment Engineering and Management*.
- AENOR (ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN) (2000). *UNE-EN ISO 7980:2000*. Calidad del agua. Determinación del calcio y del magnesio. Método por espectrometría de absorción atómica. (ISO 7980:1986). Comité AEN/CTN 77 Medio Ambiente.

- AENOR (ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN) (2005). *UNE-EN ISO 17294-2:2005*. Calidad del agua. Aplicación de la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas (ICP-MS). Parte 2: Determinación de 62 elementos (ISO 17294-2:2003). Comité AEN/CTN 77 Medio Ambiente.
- AENOR (ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN) (2007). *UNE-EN ISO 17294-1:2007*. Calidad del agua. Aplicación de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Parte 1: Directrices generales. (ISO 17294-1:2004). Comité AEN/CTN 77 Medio Ambiente.
- AENOR (ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN) (2010). *UNE-EN ISO 11885:2010*. Calidad del agua. Determinación de elementos seleccionados por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (ISO 11885:2007). Comité AEN/CTN 77 Medio Ambiente.
- AGUADO-JOLÍS, I. (Coord.) (1973). *Mapas provinciales de suelos: León. Escala 1:400.000*. Ministerio de Agricultura. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Madrid. 561 pp.
- AGUILAR, J., DORRONSORO, C., FERNÁNDEZ, J.A., SIERRA, M., GALÁN, E., GONZÁLEZ, I., BELLINFANTE, N., APARICIO, P., GÓMEZ, J.L. & GARCÍA, T. (2006). *Definición de Niveles Genéricos de Referencia para Elementos Traza en la Comunidad Andaluza y Procedimiento de Evaluación de Emplazamientos Afectados por este tipo de Contaminante*. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.
- ALBERRUCHE, E., VADILLO, L., ADUVIRE, O., ARRANZ, J.C. & LACAL, M. (2007). Determinación de Áreas de Especial Actuación Ambiental en la Cuenca Minera del Bierzo. *2nd International Congress Energy and Environment Engineering and Management*.
- ALCALDE APARICIO, S. (2009). *Estudio hidrológico de la composición química de las aguas superficiales en la cuenca alta el río Sil*. Memoria del D.E.A. Dpto. Ingeniería y CC. Agrarias. Universidad de León. 170 pp.
- ALCALDE, S., ROBLES J.A., VILLA E., ALONSO, E. & VIDAL M. (2009a). Evolución geoquímica y análisis del equilibrio de sulfatos aluminicos en algunos cursos fluviales del sector oriental del Bierzo. *II Jornadas de Jóvenes Investigadores en Formación en Ciencias de la Tierra. Libro de Actas. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid. I Vol. CD-Rom, 1-112 pp.*
- ALCALDE, S., ROBLES J.A., VILLA E., ALONSO, E. & VIDAL M. (2010). Análisis de cuencas no aforadas mediante modelización hidrológica. Aplicación al proceso de generación de escorrentía. *Seminario de evaluación de procesos de degradación de suelos: problemas metodológicos. Libro de Resúmenes y Actas del Congreso. I Vol. CD-Rom.*
- ALCALDE, S., VILLA E., ROBLES J.A., ALONSO, E. & VIDAL M. (2009b). Uso de trazadores naturales y aplicación de modelos EMMA en el sistema hidrológico cuenca alta del río Sil. *Libro de resúmenes. VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de Geoquímica. Diputación Provincial Soria, Biblioteca electrónica núm.17. I Vol. CD-Rom, 633-641 pp.*

- AL DROUBI, A., FRITZ, B., GAC, J.Y. & TARDY, Y. (1980). Generalized Residual Alkalinity concept; application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation. *Am. J. Sci.*, 280: 560-572.
- ALONSO HERRERO, E. (1995). *Litología y Geomorfología*. En GALLEGO VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 11-18 pp.
- ALONSO HERRERO, E. & GALLEGO VALCARCE, E. (1995). *Unidades geoambientales*. En GALLEGO VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 101-104 pp.
- ALONSO, E., BARRIO, M. & GONZÁLEZ, G. (1991). *Cartografía edáfica e identificación de suelos de la cuenca del río Omaña*. Informe inédito. Área de Ecología. Facultad de Biología. Universidad de León.
- ALONSO, E., GARZÓN, E., ROBLES, J.A., DE PAZ, E. (1993). *Cartografía de suelos en zonas de montaña (Cordillera Cantábrica). Diversidad de suelos y geomorfología en el valle del Alto Carrión (Palencia)*. Actas XII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, II: 888-895 pp.
- ALONSO ROJO, P., GARCÍA SÁNCHEZ, A. & SANTOS FRANCÉS, F. (2002). *Contenidos y línea base referencial de metales en suelos tipo de Salamanca y Valladolid*; En RAMOS CASTELLANOS, P. & MÁRQUEZ MORENO, M.C. (Eds.) (2002). *Avances en Calidad Ambiental*, 83-88. Universidad de Salamanca.
- ALONSO, E., VIDAL, M., VILLA, J.E., FUERTES, I., ALCALDE, S., ROBLES, J.A., RODRÍGUEZ, J. & JUAN. L.A. (2010a). *Plan piloto del mapa de suelos de la provincia de León. Memoria y Mapa de suelos de la Hoja 128 (Riello)*.Diputación de León y la Universidad de León. 107 pp.
- ALONSO, E., VIDAL, M., VILLA, J.E., FUERTES, I., ALCALDE, S., ROBLES, J.A., RODRÍGUEZ, J. & JUAN. L.A. (2010b). *Plan piloto del mapa de suelos de la provincia de León. Memoria y Mapa de suelos de la Hoja 160 (Benavides)*.Diputación de León y la Universidad de León. 151 pp.
- ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, E., MARTÍNEZ CORTIZAS, A. & VEIGA, A. (1992). Composición iónica de la disolución de suelos de Galicia. Relación con el tipo de cubierta arbórea y material de partida. *Ecología*, 6; 17-27.
- ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, E., MONTERROSO MARTÍNEZ, C. & MACÍAS VÁZQUEZ, F. (1996). Procesos biogeoquímicos en suelos de mina con presencia de sulfuros: II. Formas y dinámicas del Al. *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 2: 25-35.

- ÁLVAREZ, E., PÉREZ, A. & CALVO, R. (1993). Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia NW Spain. *Sci. Total Environ.*, 133: 17-37.
- ANDERSON, C.W. (2005). *Turbidity*. v.2.1. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6, sec.6.7. 55 pp. Disponible en: http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/Section6.7_v2.1.pdf
- ARGÜELLES, A. (1973). *Petrografía*. En VELANDO MUÑOZ, F. & MARTÍNEZ DÍAZ, M.M. *Memoria explicativa de la hoja Nº 159 escala 1:50.000 (Bembibre) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Primera edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria. Madrid, España. 34 pp.
- ARRANZ GONZÁLEZ, J.C. (2006). Caracterización geoambiental de lugares alterados por minería de carbón en la provincia de León (España). *Boletín Geológico y Minero*, 117 (2): 317-330.
- ARRANZ GONZÁLEZ, J. C. (2011). Suelos mineros asociados a la minería de carbón a cielo abierto en España: una revisión. *Boletín Geológico y Minero*, 122 (2): 171-186.
- AUBERT, D., PROBST, A., STILLE, P. & VIVILLE, D. (2002). Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry*, 17: 285–300.
- ÁVILA, A., BONILLA, D., RODÀ, F., PIÑOL, J. & NEAL, C. (1995). Soilwater chemistry in a holm oak (*Quercus ilex*) forest: inferences on biogeochemical processes for a montane-Mediterranean area. *Journal of Hydrology* 166: 15-35.
- ÁVILA, A., PIÑOL, J., RODÀ, F. & NEAL, C. (1992). Storm solute behavior in a montane Mediterranean forested catchment. *Journal of Hydrology*, 140: 143-161.
- BAIN, D. C., MELLOR, A. & WILSON, M. J. (1990). Nature and origin of an aluminous vermiculitic weathering product in acid soils from upland catchments in Scotland. *Clay Minerals*, 25: 467-475.
- BAIZE, D. (2009). *Éléments traces dans les sols. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles: définitions et utilités*. Courrier de l'environnement de l'INRA, 57. INRA. France.
- BAIZE, D. & STERCKEMAN, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural Pedo-geochemical background content of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment*, 264: 127-139.
- BARTHOLD, F. K., SAYAMA, T., SCHNEIDER, K. BREUER, L., VACHÉ, K. B., FREDE, H.-G. & McDONNELL, J. J. (2008). Gauging the ungauged basin: a top-down approach in a large semiarid watershed in China. *Adv. Geosci.*, 18: 3–8.

- BARTHOLD, F. K., WU, J., VACHÉ, K.B., SCHNEIDER, K., HANS-GEORG FREDE, H.-G & BREUER, L. (2010). Identification of geographic runoff sources in a data sparse region: hydrological processes and the limitations of tracer-based approaches. *Hydrol. Process.*, 24:2313–2327.
- BARBA, P., HEREDIA, N., RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & SUÁREZ, A. (1994). *Estratigrafía*. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (Coords.). *Memoria del Mapa Geológico de la provincia de León a escala 1:200.000*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE). Ministerio de Industria y Energía. Diputación de León, Madrid. 166 pp.
- BARBIERÓ, L., VALLÉS, V., RÉGEARD, A. & CHEVERRY, C. (2001). Residual alkalinity as tracer to estimate the changes induced by forage cultivation in a non-saline irrigated sodic soil. *Agricultural Water Management*, 50: 229-241.
- BECH, J., TOBIÁS, F.J. & ROCA, N. (2001). Nivells basals de metalls pesants i elements traça a sòls de Catalunya. *Dossiers Agraris ICEA Sòls Contaminats*, 7: 19-35.
- BELLIDO MARTÍN, E. (2004). *Caracterización edafogeoquímica y cálculo de valores de referencia en suelos de la provincia de Salamanca, hoja 503 "Las Veguillas" ensayo de fitorremediación*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 288 pp.
- BERNAL, S, BUTTURINI, A. & SABATER, F. (2006). Inferring nitrate sources through end member mixing analysis in an intermittent Mediterranean stream. *Biogeochemistry*, 81:269–289.
- BEVEN, K.J. (1997). TOPMODEL: a critique. *Hydrological Processes*, 11(9): 1069–1086.
- BEVEN, K.J. & KIRKBY, M. (1979). A physically based variable contributing area model of catchment hydrology. *Hydrological Sciences Bulletin*, 24: 43–69.
- BEVEN, K.J. & WOOD, E.F. (1983). Catchment geomorphology and the dynamic of runoff contributing areas. *Journal of Hydrology*, 65: 139-158.
- BEVEN, K.J., LAMB, R., QUINN, P.F., ROMANOWICZ, R. & FREER, J. (1995). TOPMODEL. In SINGH, V.P. (Ed.). *Computer Models of Watershed Hydrology. Water Resources Publications*: 627–668.
- BIGHAM, J.M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L. & MURAD, E. (1990). A poorly crystalized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54: 2743-2754.
- BIGHAM, J.M, CARLSON, L. & MURAD, E. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58: 641-648.
- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. (1992). Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In SKINNER, H.C.W. & FITZPATRICK, R.W. (Eds.). *Biomining Processes of Iron and Manganese—Modern and Ancient Environments. Catena Supplement*, 21: 219-232.

- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L. & WOLF, M. (1996). Schwetmannite and the chemical modelling of iron in acid sulphate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (12): 2111-2121.
- BLACK, C. A. (Ed.) (1965). *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, Inc, Publisher, Madison, Wisconsin USA.
- BLANCO, M., TABOADA CASTRO, J. & MARTÍNEZ-ALEGRÍA, R. (1989). Incidencia de las características mineralógicas y texturales en algunas propiedades de las pizarras de techar. *Cuaderno del Lab. Xeolóxico de Laxe, A Coruña*, 14: 247-254.
- BLUTH, G.J.S. & KUMP, L.R. (1994). Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (10): 2341-2359.
- BOCK, R. (1979). *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. International Textbook Com. Revised by Marr, L. John Wiley and Sons, New York. 444 pp.
- BOURRIE, G. (1976). Relations entre le pH, l'Alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du Sol*, 141-159.
- BOWELL, R. J. & BRUCE, I. (1995). Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10: 237-250.
- BRAY, R.H. & KURTZ, L.T. (1945). Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science*. 59, 39-45.
- BRADLEY, K.S., BIGHAM, J.M., JAYMES, W.F. & LOGAN, T.J. (1986). Influence of sulfate on Fe-oxide formation: comparisons with stream receiving acid mine drainage. *Clays and Clay Minerals*: 34, 266-274.
- BREMNER, J.M. (1960). Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *J. Agric. Sci.* 55, 11-33.
- BREMMER, J.M. (1996). *Nitrogen-total*. In SPARKS, D.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA. 1085-1123 pp.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society. London. 495 pp.
- BROWN, G. (1961). *The X-Ray identification and crystal structure of clay minerals*. British Mineralogical Society, Clay Minerals Group. London. 544 pp.
- BUIL, B., GARRALÓN, A., TURRERO, M. J., GÓMEZ, P. & SÁNCHEZ, L. (2006). *Estudio sobre la afección del entorno del arroyo Rodrigatos por las actividades mineras*. Informe interno CIEMAT/DMA/R1134/1/06, Centro de Investigaciones Energéticas y Medioambientales (CIEMAT), Madrid, España, 93 pp.

- BUIL B., GÓMEZ P., GARRALÓN A., TURRERO M.J., DURÁN J.M. & SÁNCHEZ L. (2009). Factors controlling distribution of rare earth elements in a stream affected by acid mine drainages, NW Spain. VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de Geoquímica. Diputación Provincial Soria, Biblioteca electrónica núm.17. I vol. *CD-Rom*, 219-227 pp.
- BURNS, D., HOOPER R.P., McDONNELL J.J., PETERS, N.E., FREER J.E., KENDALL, C. & BEVEN, K. (1998). Base cation concentrations in subsurface flow from a forested hillslope: The role of flushing frequency. *Water Resources Research*, 34 (12): 3535–3544.
- BURNS, D., McDONNELL J.J., HOOPER R.P., PETERS, N.E., FREER J.E., KENDALL, C. & BEVEN, K. (2001). Quantifying contributions to storm runoff through end-member mixing analysis and hydrologic measurements at the Panola Mountain Research Watershed (Georgia, USA). *Hydrological processes*, 15 (10): 1903-1924.
- CABERO DIÉGUEZ V. & LÓPEZ TRIGAL, L., (Coords.) (1988). *La provincia de León y sus comarcas. El Alto Bierzo*. 42-45 pp. Diario de León. León.
- CAISSIE, D. POLLOCK, T.L. & CUNJAK, R.A. (1996). Variation in stream water chemistry and hydrograph separation in a small drainage basin. *Journal of Hydrology*, 178: 137-157.
- CALVO, R. & PÉREZ, A. (1994). Soil affected by acid mine waters in Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Pollution*, 73: 247-263.
- CALVO, R., MACÍAS, F. & BUURMAN, P. (1987). Procesos de alteración y neoformación mineral en medios serpentiniticos en Galicia. *Cuaderno del Lab. Xeolóxico de Laxe, A Coruña*, 11: 161-170.
- CALVO DE ANTA, R., FERNÁNDEZ MARCOS, M. L. & VEIGA VILA, A. (1987). Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. *Anal. Edaf. Agrobiol.*, XLVI: 621-641.
- CARSTEA, D.D. (1968). Formation of Hydroxy-Al and -Fe interlayers in montmorillonite and vermiculite: Influence of particle size and temperature. *Clays and Clay Minerals.*, 16: 231-238.
- CARUCCIO, F.T., HOSSNER, L.R. & GEIDEL G. (1989). *Pyritic materials: acid drainage, soil acidity, and liming*. In HOSSNER, L.R. (Ed). *Reclamation of Surface-Mined Lands*. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, 129-148.
- CEDEX (2013 *on line*). Anuario de aforos. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. (Consulta: 2013). [En línea]. Disponible en: <http://www.hercules.cedex.es/anuarioaforos/>
- CH Miño-Sil (2013 *on line*). Sistema Automático de Información Hidrológica (SAIH). (Consulta: 2013). [En línea]. Disponible en: <http://saih.chminosil.es/index.php>

- CHAPMAN, B.M., JONES, D.R. & JUNG, R.F. (1983). Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1957-1973.
- CHRISTOPHERSEN, N. & HOOPER, R.P. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: the use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28 (1), 99-107.
- CHRISTOPHERSEN, N. & NEAL, C. (1992). Linking hydrological, geochemical and soil chemical processes on the catchment scale: an interplay between modelling and field work. *Water Resources Research*, 26:3077-3086.
- CHRISTOPHERSEN, N., NEAL, C. & HOOPER, R.P. (1993). Modelling the hydrochemistry of catchments: a challenge for the scientific method. *Journal of Hydrology*, 152:1-12.
- CHRISTOPHERSEN, N., NEAL, C., HOOPER, R.P., VOGT, R.D. & ANDERSEN, S. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members-a step towards second generation acidification models. *Journal of Hydrology*, 116: 307-320.
- CHRISTOPHERSEN, N., VOGT, R.D., NEAL, C., ANDERSEN, H.A., FERRIER, R.C., MILLER, J.D. & SEIP, H.M., (1990). Controlling mechanisms for stream water chemistry and the pristine Ingabekken site in mid-Norway: some implications for acidification models. *Water Resources Res.* 26:57-67.
- CMACM (2006). *Determinación de Niveles Genéricos de Referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la comunidad de Madrid*. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Comunidad de Madrid.
- CMAJA (1999). *Criterios estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación*. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía, 253 pp.
- COM (2006). Comunicación de la Comisión de las comunidades europeas al Consejo. *Estrategia temática para la protección del suelo*. SEC (2006) 620-SEC (2006) 1165. Bruselas.
- COM (2006). Propuesta de la Directiva del Parlamento europeo y del Consejo *por la que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE*.
- CORTI, G., AGNELLI, A. & UGOLINI, F.C. (1997). Release of Al by hydroxy-interlayered vermiculite and hydroxy-interlayered smectite during determination of cation exchange capacity in fine earth and rock fragments fractions. *European Journal of Soil Science*, 48: 249-262.
- CORTIZO ÁLVAREZ, J. & REDONDO VEGA, J.M. (1982). La evolución de algunos elementos del clima en Ponferrada. *Estudios Humanísticos*, 4: 169-178.

- CRANDALL, C.A., KATZ, B.G. & HIRTEN, J.J. (1999). Hydrochemical evidence for mixing of river water and groundwater during high-flow conditions, lower Suwannee River basin, Florida, USA. *Hydrogeology Journal*, 7:454–467.
- DARMENDRAIL, D. (2003). *The French approach to contaminated-land management*. BRGM/RP-52276, Francia, 150 pp.
- DARMENDRAIL, D., BAIZE D., BARBIER, J., FREYSSINET, P., MOUVET, C., SALPETEUR, I. & WAVRER, P. (2000). *Fonds géochimique naturel: État des connaissances à l'échelle nationale*. INRA BRGM/RP-50158-FR. Francia.93 pp.
- DE LA LOSA ROMÁN, A., MORENO MERINO, L. & NÚÑEZ MONASTERIO, I. (2009). *Calidad química de las aguas subterráneas de una zona de actividad minera (Cuenca del Bierzo)*. Documentos del Instituto Geológico y Minero de España (IGME). 21 pp y anexos.
- DE LA LOSA, A., MORENO, L. & NÚÑEZ, I. (2010). Calidad química de las aguas subterráneas en una zona de actividad minera (Cuenca del Bierzo- León). *Boletín Geológico y Minero*, 121 (1): 103-122.
- DE LA LOSA, A., MORENO, L. & NÚÑEZ, I. (2010) Calidad química de las aguas subterráneas en una zona de actividad minera (Cuenca del Bierzo- León). *Boletín Geológico y Minero*, 121 (1): 103-122.
- DE MIGUEL, E., CALLABA, A., ARRANZ, J.C., CALA, V., CHACÓN, E., GALLEGU, E., ALBERUCHE, E., ALONSO, C., FERNÁNDEZ- CANTELI, P., IRIBARREN, I. & PALACIOS, H. (2002). *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. Serie Medio Ambiente, Terrenos contaminados, nº 2. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 167 pp.
- DGA (1998). *Determinación de los Niveles de Fondo de metales pesados en los suelos de Aragón*. Dirección General de Calidad Ambiental. Diputación General de Aragón.
- DI FIGLIA, M.G., BELLANCA, A., NERI, R. & STEFANSSON, A. (2007). Chemical weathering of volcanic rocks at the island of Pantelleria, Italy: Information from soil profile and soil solution investigations. *Chemical Geology*, 246: 1–18.
- DOCTOR, D.H., ALEXANDER E.C., PETRIČ, M., KOGOVŠEK, J., URBANC, J. LOJEN, S. & STICHLER, W. (2006). Quantification of karst aquifer discharge components during storm events through end-member mixing analysis using natural chemistry and stable isotopes as tracers. *Hydrogeology Journal*, 14: 1171–1191.
- DOMÍNGUEZ FERNÁNDEZ, R. (1998). *Los usos del agua en la Cuenca Leonesa del Sil (sistema Sil Superior)*. Tesis Doctoral. Facultad de Filosofía y Letras. Departamento de Geografía. Servicio de Publicaciones, Universidad de León. II Vol. 625 pp.

- DONAHOE, R.J. (1997). Modeling wetland chemistry using end-member mixing analysis constrained by isotopic data. *Seventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, Tucson (Arizona)*.
- DURAND, P., NEAL, M. & NEAL, C. (1993). Variations in stable oxygen isotope and solute concentrations in small submediterranean montane streams. *Journal of Hydrology*, 144: 283-290.
- DURAND, P. & JUAN TORRES, J.L. (1996). Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of mixing models. *Journal of Hydrology*. 181: 1-22.
- EGS (2008). *EuroGeoSurveys Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS)-Field manual*. EuroGeoSurveys Geochemistry Working Group. Geological Survey of Norway, Trondheim, NGU Report 2008.03. 46 pp.
- EIJKELKAMP (2003). *Operating instructions. Manual 119.21.35/36 Macrorhizon Soil Moisture Samplers (SMS)*. Eijkelkamp Agrisearch Equipment. The Netherlands. 10 pp.
- EIJKELKAMP (2003). *Technical Specifications and installation. Manual 19.21 Rhizon Soil Moisture Sampler*. Eijkelkamp Agrisearch Equipment. The Netherlands. 7 pp.
- ESPEJO, R., VICENTE, M.A., MOLINA, E. & BARRAGAN, E. (1992). Kaolinite formation from feldspars: Study of a weathering profile in genesis from Iberian Hercynian Massif. *Miner. Petrogr. Acta*, XXXV-A: 209-216.
- EZZAÏM, A., TURPAULT, M.-P. & RANGER, J. (1999a). Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff Beaujolais, France. Part I. Formation of weathered rind. *Geoderma*, 87: 137-154.
- EZZAÏM, A., TURPAULT, M.-P. & RANGER, J. (1999b). Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff Beaujolais, France. Part II. Soil formation. *Geoderma*, 87: 155-177.
- FANNING, D.S. & BURCH, S.N. (1997). *Acid sulphate soils and some associated environmental problems*. In AUERSWALD, K., STANJEK, H. AND BIGHAM, J.M. (Eds.). Soils and Environment-Soil Processes from Mineral to Landscape Scale. *Advances in GeoEcology*, 30: 145-158.
- FAO (1990). *Guidelines for Soil Profile Description*. Third edition (revised). Soil Resources, Management and Conservation Service, Land and Water Development Division, FAO, Rome.
- FAO (1998). *World Reference Base for Soil Resources (WRB)*. World Soil Resources Reports Nº 84. FAO, ISRIC & ISSS, Rome. 90 pp. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/w8594e/w8594e00.HTM>

- FAO (2006). *World Reference Base for Soil Resources (WRB). A framework for international classification, correlation and communication*. 2nd edition. Soil Resources Reports Nº 103. IUSS Working Group WRB, ISRIC & FAO, Rome. 128 pp. Disponible en: <http://www.fao.org/nr/land/soils/soil/wrb-documents/en/>
- FAO (2006). *Guidelines for soil description*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome. 4th Edition. 97 pp. Disponible en: <http://www.fao.org/nr/land/soils/guidelines-for-soil-description/en/>
- FERNÁNDEZ ALÁEZ, C. (1998). Calidad de las aguas en la cuenca leonesa del Sil. En GONZÁLEZ MARTÍN, J.M. & CABO DÍEZ, A. (Coords.). *Libro Blanco. I Simposium sobre la calidad de las aguas del Bierzo*. Laboratorios Biosalud. Ponferrada. 71-80 pp.
- FERNÁNDEZ ALÁEZ, C., FERNÁNDEZ ALÁEZ, M. & BÉCARES, E. (1991). Physical and chemical study of the rivers of the Sil Basin (León, Spain). *Verh. Internat. Verein. Limnol.* Stuttgart, 24: 1982-1986.
- FERNÁNDEZ ALÁEZ, C., FERNÁNDEZ ALÁEZ, M., DE SOTO, J. & GARCÍA-CRIADO, F. (2002). Spatial structure of the caddisfly (Insecta, Trichoptera) communities in a river basin in NW Spain affected by coal mining. *Hydrobiologia*, 487: 193-205.
- FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C., GALÁN, E., APARICIO, P., MIRAS, A. & MÁRQUEZ, M.G. (2010). Origin and geochemical evolution of the Nuevo Montecastelo kaolin deposit (Galicia, NW Spain). *Applied Clay Science*, 49: 91-97.
- FERNÁNDEZ GARCÍA, L. G., MORO GÓMEZ, C., GÓMEZ PRIETO, J.A. & ÁLVAREZ DEL CAMPO, C. (1984). *Revisión y síntesis geológico-minera de la cuenca carbonífera de El Bierzo (León)*. Informe interno nº 11101. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid, España. 98 pp. 14 planos.
- FERNÁNDEZ-MARCOS, M.L. & MACÍAS, F. (1987). Variación estacional de la composición de la disolución de suelos de Galicia en relación con el tipo de horizonte y material original. *Anal. Edafol. Agrobiol.*, 46: 53-65.
- FERNÁNDEZ-MARCOS, M.L., MACÍAS, F. & GUITIÁN-OJEA, F. (1979). A contribution to the study of the stability of clay minerals from the soil solution composition at different pF values. *Clay Minerals*, 14: 29.
- FERNÁNDEZ-MARCOS, M.L., MACÍAS, F. & GUITIÁN-OJEA, F. (1980). Estudio comparativo de dos métodos de obtención de la solución del suelo, aplicación al estudio de la solución de suelos podsólicos de Galicia. *Anal. Edafol. Agrobiol.*, 39: 1587-1607.
- FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, E. & FUERTES GUTIÉRREZ, I. (Coords.). (2009). *Lugares de interés geológico de la provincia de León*. Fundación Patrimonio Natural. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Castilla y León. I Vol. DVD.

- FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ, E. & GARCÍA-RODEJA, E. (1993). Cambios en la fase sólida y líquida de tres suelos naturales de Galicia después de seis años de fertilización. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 4: 81-89.
- FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J., ÁLVAREZ, E. & GARCÍA-RODEJA, E. (1998). Speciation and solubility control of aluminium in soils developed from slates of the river Sor watershed (Galicia, NW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 103: 35–53.
- FILIPEK, L.H. NORDSTROM, D.K. & FICKLIN, W.H. (1987). Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Envir. Sci. & Technol.*, 21(4): 388-398.
- FÖLSTER, J., BRINGMARK, L. & LUNDIN, L. (2003). Temporal and spatial variations in soilwater chemistry at three forest sites. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146: 171–195.
- FOSTER H.J., LEES, M.J., WHEATER, H.S., NEAL, C., & REYNOLDS, B. (2001). A hydrochemical modelling framework for combined assessment of spatial and temporal variability in stream chemistry: application to Plynlimon, Wales. *Hydrology and Earth System Sciences*, 5(1): 49-58.
- FUKUSHI, K., SASAKI, M., SATO, T., YANASE, N., AMANO, H. & IKEDA, H. (2003). A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry*, 18: 1267-1278.
- GAC, J. Y., DROUBI, A., FRITZ, B. & TARDY, Y. (1977). Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad. *Chemical Geology*, 19: 215-228.
- GAGLIANO, W.B., BRILL, M.R., BIGHAM, J.M., JONES, F.S. & TRAINA, S.J. (2004). Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2119-2128.
- GARCÍA DE CELIS, A. (1993). *Geomorfología de la vertiente meridional de la Cordillera Cantábrica: La Montaña Occidental de León y su piedemonte*. Tesis Doctoral. Universidad de León. Departamento de Geografía.
- GARCÍA DE CELIS, A. (1997). *El relieve de la montaña occidental de León*. Secretariado de publicaciones e intercambio científico. Universidad de Valladolid. Valladolid. 290 pp.
- GARCÍA-GUINEA, J., CARDENES, V., LOMBARDERO, M. & DESILONIZ, M. I. (2002). Determinación de sulfuros de hierro en pizarras para cubiertas del noroeste de España. *Materiales de Construcción*, 52 (266): 55-63.
- GARCÍA-GUINEA, J., LOMBARDERO, M., ROBERTS, B., TABOADA, J. & PETO, A. (1998). Mineralogía y microestructura de la pizarra de techar: comportamiento termoóptico y fisibilidad. *Materiales de Construcción*, 48 (251): 37-48.

- GARCÍA RODRÍGUEZ, A. (Coord.) (1988). *Mapa de suelos de Castilla y León. Escala 1:500.000*. Dirección General de Medio Ambiente y Urbanismo. Servicio de Ordenación del Territorio y Cartografía. Junta de Castilla y León. Valladolid. 98 pp y mapa.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. (1967). Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In GOULD R.F. (Ed.). *Equilibrium concepts in natural water Systems. Adv. In Chem. Ser., 67: 222-242*.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. (1972). A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Mar. Chem., 1: 27-41*.
- GENCAT (1998). *Estudi sobre els valors de fons dels sòls situats en l'àmbit industrial de Catalunya*. Junta de Residus, Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya.
- GENCAT (2006). *Niveles Genéricos de Referencia (NGR). Valores de los NGR para metales aplicables a Cataluña*. DOGC. Generalitat de Catalunya.
- GENEREUX, D.P., HEMOND, H.F. & MULHOLLAND, P.J., (1993). Use of radon-222 and calcium as tracers in a three-end-member mixing model for streamflow generation on the West Fork of Walker Branch Watershed. *Journal of Hydrol., 142:167-211*.
- GÓMEZ, E., ALFAGEME, S., MORÁN, A., ALLER, A. & MARTÍNEZ, O. (1992). *Las aguas minerales, termales y mineromedicinales de León*. Secretariado de Publicaciones. Universidad de León. León. 128 pp.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F. & BAULUZ LÁZARO, B. (2009). Textura y Composición Mineral de Pizarras de Techar: Estudio con Microscopía Óptica, SEM, EMPA y TEM. *Rev. Sociedad Española de Mineralogía. Macla, 11: 99-100*.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F., CASTAÑO, M.A, BAULUZ, B. & WARD, C.R. (2009a). Optical microscope and SEM evaluation of roofing slate fissility and durability. *Materiales de Construcción, 59 (296): 91-104*.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F., WARD, C.R. & BAULUZ, B. (2009b). Caracterización de pizarras comerciales del NO de España a partir de DRX, microscopía electrónica (EMPA, SEM, TEM y FRX). *Cadernos del Lab. Xeológico de Laxe, A Coruña. 34: 127-142*.
- GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & REDONDO VEGA, J. M., (1996). La cubeta de Noceda, ejemplo de transición morfológica entre las montañas cantábricas y las cuencas de sedimentación terciarias. *Rev. Polígonos, 6: 69-91*. Universidad de León. León.
- GORHAM, E., (1961). Factors influencing supply of major ions to inland waters, with special reference to the atmosphere. *Geol. Soc. Am. Bull., 72: 795-840*.
- GRIM, R.E. (1953). *Clay Mineralogy*. MC Graw-Hill Book Company, Inc. New York. 383 pp. In *Soil Science, 76-4: 317*.

- GUITIÁN, F., CARBALLAS, T. & DÍAZ-FIERROS, F. (1972). *Estudio de los suelos del NO de la provincia de León, escala 1:500.000*. Informe inédito. 137 pp.
- HARRIS, W. & WHITE, G.N. (2008). *X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification*. In ULERY, A. L. AND DREES, L.R. (Eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, USA, Book Series Nº5, Ch.4, 81-117 pp.
- HEREDIA, N., ARIAS, D., BELLIDO, F., DÍAZ GARCÍA, F., FERNÁNDEZ, F.J., LOMBARDERO, M., MARCOS, A., MARTÍNEZ CATALÁN, J.R. & RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. (2002). *Estudio geológico aplicado a la investigación de recursos mineros y de materias primas en las comarcas de El Bierzo, La Cabrera, Sanabria y Valdeorras*. Fondo Documental del IGME. Memoria y Planos. CDRom (Inédito).
- HEREDIA, N., RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & SUÁREZ, A. (1994). *Tectónica*. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (Coords.). *Memoria del Mapa Geológico de la provincia de León a escala 1:200.000*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE). Ministerio de Industria y Energía. Diputación de León, Madrid. 166 pp.
- HERNÁNDEZ BASTIDA, J.A., FERNÁNDEZ TAPIA, M.A. & ALARCÓN BERNAL, M.A. (2005). Valores de fondo y valores genéricos de referencia para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos del campo de Cartagena, Murcia (SE España). *Edafología*, 12 (2): 105-114.
- HERRERO, T., LACAL, M., RODRIGUEZ, V., ALBERRUCHE, E. & VADILLO, L. (2010). Afección de la red fluvial en el Alto Bierzo por minería. II Jornadas de Jóvenes Investigadores en Formación en Ciencias de la Tierra. Libro de Actas. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid. I Vol. CD-Rom, 72-87 pp
- HESSE, P.R. (1971). *A textbook of soil chemical analysis*. Chemical Publications. Co. Inc, New York. 520 pp.
- HINDSHAW, R.S., TIPPER, E.T., REYNOLDS, B.C., LEMARCHAND, E., WIEDERHOLD, J.G., MAGNUSSO, J., BERNASCONI, S.M., KRETZSCHMAR, R. & BOURDON, B. (2011). Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland). *Chemical Geology*, 285: 215–230.
- HÖLSCHER, D., LUDWIG, B., MÖLLER, R.F. & FÖLSTER, H. F. (1997). Dynamic of soil chemical parameters in shifting agriculture in the Eastern Amazon. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 66: 153-163.
- HOOPER, R. P. (2003). Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. *Water Resources Research*, 39(3), 1055.

- HOOPER, R. P., & CHRISTOPHERSEN, N. (1992). Predicting episodic stream acidification in the southeastern United States: Combining a long-term acidification model and the end-member mixing concept. *Water Resour. Res.*, 28(7), 1983–1990.
- HOOPER, R. P., CHRISTOPHERSEN, N. & PETERS, N.E. (1990). Modeling stream water chemistry as a mixture of soilwater end-members- an application to the Panola mountain catchment, Georgia, U.S.A. *Journal of Hydrology*, 116, 321-343.
- HOOPER, R.P., AULENBACH, B.T., BURNS, D.A., McDONNELL, J., FREER, J., KENDALL, C. & BEVEN, K. (1998). Riparian control of stream-water chemistry: implications for hydrochemical basin models. Hydrology, Water Resources and Ecology in Headwaters. *Proceedings of the HeadWater'98 Conference 451, Italy. IAHS Publ. no. 248.*
- HOSSNER, L. R. (1996). *Dissolution for Total Elemental Analysis*. In SPARKS, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Book Series No. 5, ASA and SSSA, Madison, WI, U.S.A. 49-64 pp.
- IGME (1978). *Ampliación de la investigación de tierras raras en Ancares-Alto Bierzo (León)*. Plan Nacional de la minería. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Dirección General de Minas e industrias de la construcción. Ministerio de Industria y Energía. Memoria y Anexos. Tomo I. 163 pp.
- IGME (2007). *Niveles genéricos de referencia para metales y protección de la salud humana calculados para los suelos de La Rioja*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. [En línea]. Disponible en: <http://www.larioja.org/npRioja/default/defaultpage.jsp?idtab=449537>
- IGME (2008). *Determinación de niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para suelos en la Comunidad Autónoma de Aragón*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 124 pp. [En línea]. Disponible en: http://www.igme.es/INTERNET/SIDIMAGENES/130000/253/130253_0000003.PDF
- IHOBE (1998). *Valores indicativos de evaluación (VIE-A, VIE-B y VIE-C) para la investigación de la contaminación del suelo*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental, Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. País Vasco, 5-45.
- IORGULESCU, I., BEVEN, K. J. & MUSY, A. (2005). Data-based modelling of runoff and chemical tracer concentrations in the Haute-Mentue research catchment (Switzerland). *Hydrol. Process.*, 19: 2557–2573.
- IORGULESCU, I., BEVEN, K. J. & MUSY, A. (2007). Flow, mixing, and displacement in using a data-based hydrochemical model to predict conservative tracer data. *Water Resour., Res.*, 43: W03401.
- ITGE (1993). *Estudio hidrogeológico de los acuíferos de la Comarca del Bierzo*. Proyecto de actualización, infraestructura hidrogeológica y vigilancia de acuíferos en Asturias, Castilla y

- León, Cantabria, País Vasco y La Rioja (Cuencas Norte, Ebro y Duero). Instituto Tecnológico Geominero de España. Ministerio de Industria y Energía. 1991/93. 60 pp.
- JACKSON, M.L. (1969). *Soil chemical analysis: Advanced Course. A manual of methods useful for instructions and research in soil chemistry, physical chemistry of soils, soil fertility and soil genesis*. Second edition. University of Wisconsin, Madison Libraries. Wisconsin. 895 pp.
- JAMES, A.L. & ROULET, N.T. (2006). Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: A study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed. *Water Resources Research*, 42: W08434.
- JARVIS, I. & JARVIS, K.E. (1992). Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. In JARVIS, I. AND JARVIS, K.E. (Eds.). *Plasma Spectrometry in the Earth Science. Chem. Geol.*, 95: 1–33 (special issue).
- JIMÉNEZ BALLESTA, R., CONDE BUENO, P., MARTÍN RUBÍ, J.A. & GARCÍA GIMÉNEZ, R. (2010). Niveles de fondo geoquímico e influencia del marco geológico en las concentraciones edafogeoquímicas de base de suelos seleccionados de Castilla-La Mancha. *Estudios Geológicos*, 66 (1), 123-130.
- JOERIN, C., BEVEN, K. J., IORGOLIESCU, I. & MUSY, A. (2002). Uncertainty in hydrograph separations based on geochemical mixing models. *Journal of Hydrology*, 255: 90-106.
- JOERIN, C., BEVEN, K. J., MUSY, A. & TALAMBA, D. (2005). Study of hydrological processes by the combination of environmental tracing and hill slope measurements: application on the Haute-Mentue catchment. *Hydrol. Process.* 19, 3127–3145.
- JÖNSSON, J., JÖNSSON, J. & LÖVGREN, L. (2006). Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 21: 437 -445.
- JÖNSSON, J., SJÖBERG, P.P.S. & LÖVGREN, L. (2005). Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied Geochemistry*, 20: 179–191.
- KILMER, V.J. & ALEXANDER, L.T. (1949). Methods of making mechanical analyses of soils. *Soil Science*, 68: 15-24 pp.
- KIRBY, C. L. & CRAVOTTA, C. A. (2005). Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations. *Applied Geochemistry*, 20: 1920–1940.
- KLEISSEN, F.M., WHEATER, H.S., BECK, M.B. & HARRIMAN, R., (1990). Conservative mixing of water sources: analysis of the behaviour of the Allt a'Mharcaidh catchment. *J. Hydrol.*, 116: 365-374.
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley, New York, EEUU, 966 pp.

- KLUTE (Ed.) (1986). *Methods of soil analysis, Part 1. Physical and mineralogical methods*. ASA Monograph, Agronomy series Nº 9. Second Edition. Soil Science Society of America. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.
- KUNZE, G. W. & DIXON, J. B. (1996). *Pretreatment for Mineralogical Analysis*. . En *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA. 91-100 pp.
- LADOUCHE, B., PROBST, A., VIVILLE, D., IDIR, S. BAQUÉ, D., LOUBET, M., PROBST, J.L. & BARIAC, T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*, 242: 255-274.
- LAMOTHE, P.J., FRIES, T.L. & CONSUL, J.J. (1986). Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geological samples *Anal. Chem.*, 58: 1881–1886.
- LAND, M., INGRI, J., ANDERSSON, P.S. & ÖHLANDER, B. (2000). Ba/Sr, Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in soil water and groundwater: implications for relative contributions to stream water discharge. *Applied Geochemistry*, 15: 311-325.
- LAUDON, H. & SLAYMAKER, O. (1997). Hydrograph separation using stable isotopes, silica and electrical conductivity: an alpine example. *Journal of Hydrology* 201: 82-101.
- LIN, C. & COLEMAN, M.T. (1960). The measurement of exchangeable aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24: 444-446 pp.
- LIU, F., WILLIAMS, M. & CAINE, N. (2004). Source waters and flowpaths in a seasonally snow-covered catchment, Colorado Front Range, USA. *Water Resources Research*, 40: W09401.
- LIU, K.K. & KAO S.J. (2007). A Three End-Member Mixing Model Based on Isotopic Composition and Elemental Ratio. *Terr. Atmos. Ocean. Sci.*, 18, (5): 1067-1075.
- LOCUTURA, J. (Coord.) (2012). *Atlas Geoquímico de España*. Instituto Geológico y Minero de España. Colección Recursos minerales. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid. 592 pp. Disponible en: <http://www.igme.es/internet/actividadesIGME/lineas/CartoGeo/geoquimica/geoquimicaEsp.htm#resu>
- LÓPEZ ARIAS, M. & GRAU CORBÍ, J. M. (2005a). *Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de pastos de la España Peninsular. Vol. I. Resultados globales*. Departamento de Medio Ambiente, Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA). Madrid. 249 pp.
- LÓPEZ ARIAS, M. & GRAU CORBÍ, J. M. (2005b). *Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de pastos de la España Peninsular. Vol. II. Resultados por provincias*. Departamento de Medio Ambiente, Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA). Madrid. 383 pp.

- LÓPEZ MATEO, C., ÁLVAREZ, E. & FERNÁNDEZ MARCOS, M.L. (2002). Potasio en suelos de Galicia y su relación con la mineralogía. *Edafología*, 9 (3): 305-312.
- LOVELAND, P.J. & WHALLEY, W.R. (1991). *Particles Size Analysis*. En SMITH, K.A. & MULLIS, CH. E. (Eds.). *Soil Analysis. Physical Methods*, New York, EEUU, 271-328 pp.
- LU, G., SONNENTHAL, E.L. & BODVARSSON, G.S. (2008). Multiple component end-member mixing model of dilution: hydrochemical effects of construction water at Yucca Mountain, Nevada, USA. *Hydrogeology Journal*, 16: 1517-1526.
- LUIS CALABUIG, E., FERNÁNDEZ ALÁEZ, C. & FERNÁNDEZ ALÁEZ, M. (1990). Calidad de las aguas de la cuenca leonesa del río Sil. *Estudios Bercianos*, 13: 105-117.
- LUNDQUIST, D., CHRISTOPHERSEN, N. & NEAL, C. (1990). Towards developing a new short-term model for the Birkenes catchment - lessons learned. *J. Hydrol.*, 116:391 401.
- MACÍAS, F. & CALVO DE ANTA, R. (2009). *Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia*. Xunta de Galicia. 229 pp.
- MACÍAS VÁZQUEZ, F., MONTERROSO MARTÍNEZ, C. & ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, E. (1996). Procesos biogeoquímicos en suelos de mina con presencia de sulfuros: I. Formas y dinámica del Fe. *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 2: 11-24.
- MACÍAS, F., RODRÍGUEZ LADO, L., CAMPS ARBESTAIN, M. & BARREAL, E. (2005). Mecanismos de amortiguación de impactos acidificantes. Influencia de la litología, propiedades superficiales y grado de desarrollo edáfico. *Edafología*, 12 (2): 115-126.
- MACÍAS, F. VEIGA VILA, A. & CALVO DE ANTA, R. (1993). Influencia del material geológico y detección de anomalías en el contenido de metales pesados en horizontes superficiales de suelos de la provincia de A Coruña. *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe*, 18: 317-323.
- MALMSTRÖM, M.E., BERGLUND, S. & JARSJÖ, J. (2008). Combined effects of spatially variable flow and mineralogy on the attenuation of acid mine drainage in groundwater. *Applied Geochemistry* 23: 1419-1436.
- MARC, V., DIDON, J.F. & COUREN, M. (2001). Investigation of the hydrological processes using chemical and isotopic tracers in a small Mediterranean forested catchment during autumn recharge. *Journal of Hydrology*, 247: 215-229.
- MARCOS, M. (2004). *Zona Asturoccidental-Leonesa*. En VERA, J.A. (Ed.). *Geología de España*. Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España (SGE-IGME), Madrid, 49-67 pp.
- MARTÍN GARCÍA, L. (1973). *Sedimentología*. En VELANDO MUÑOZ, F. & MARTÍNEZ DÍAZ, M.M. *Memoria explicativa de la hoja Nº 159 escala 1:50.000 (Bembibre) del Mapa Geológico de*

- España*. Serie MAGNA50. Primera edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria. Madrid, España. 34 pp.
- MARTÍN PARRA, L.M., CORRETGE CASTAÑÓN, G. & BRIME, C. (1986). *Petrología*. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. (Dir.) (1989). *Memoria explicativa de la hoja Nº 128 escala 1:50.000 (Riello) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Segunda edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria y Energía. Madrid, España. 119 pp.
- MARTÍNEZ-CARRERAS, N., GALLART, F., IFFLY, J. F., PFISTER, L., WALLING, D. E. & KREIN, A. (2008). Uncertainty assessment in suspended sediment fingerprinting based on tracer mixing models: a case study from Luxembourg. *Sediment Dynamics in Changing Environments (Proceedings of a symposium held in Christchurch, New Zealand)*. IAHS Publ., 325: 94-105.
- MARTÍNEZ PLÉDEL, B. (1995a). *Aguas superficiales y subterráneas*. En GALLEGO VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 51-56 pp.
- MARTÍNEZ PLÉDEL, B. (1995b). *Vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación*. En GALLEGO VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 71-72 pp.
- MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M.J. & PÉREZ SIRVENT, C. (2008). *Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia*. Consejería de Desarrollo sostenible y Ordenación del territorio. Murcia.
- MATAS, J. & FERNÁNDEZ, L. (1982). *Memoria y cartografía del Estefaniense*. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. *Memoria explicativa de la hoja Nº 127 escala 1:50.000 (Noceda) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Segunda edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria y Energía. Madrid, España. 63 pp.
- MCHALE, M.R., McDONNELL, J. J., MITCHELL, M.J. & CIRMO, C.P. (2002). A field base study of soil water and groundwater nitrate release in an Aridondack forested watershed. *Water Resources Research*, 38 (4): 1-16.
- MICÓ LLOPIS, C. (2005). *Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante*. Tesis Doctoral. Universitat de Valencia, Valencia, España. 508 pp.
- MICÓ, C., PERIS, M., RECATALÁ, L. & SÁNCHEZ, J. (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378: 13-17.

- MICÓ, C., PERIS, M., SÁNCHEZ, J. & RECATALÁ, L. (2006a) Heavy metal content of agricultural soils in a Mediterranean semiarid area: the Segura River Valley (Alicante, Spain). *Spanish Journal of Agricultural Research*, 4 (4), 363-372.
- MICÓ, C., RECATALÁ, L., PERIS, M. & SÁNCHEZ, J. (2006b). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65: 863–872.
- MILLOT, R., GAILLARDET, J., DUPRÉ, B. & ALLEGRE, C.J. (2002). The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196: 83-98.
- MONTERROSO, C., ÁLVAREZ, E. & MACÍAS, F. (1992). Composición de la disolución de suelos de la escombrera de la mina de Puentes (La Coruña) en proceso de restauración ambiental. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 17: 35-44.
- MONTERROSO, C., ÁLVAREZ, E. & MACÍAS, F. (1994). Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoil solutions. *Science of the Total Environment*, 158: 31-43.
- MONTERROSO MARTÍNEZ, C., ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, E. & MACÍAS VÁZQUEZ, F. (1997). Procesos geoquímicos que afectan a la edafogénesis de los suelos de la mina Puentes (NW de España). *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 3-1: 83-97.
- MONTERROSO, C. & MACÍAS, F. (1998a). Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia NW Spain: Composition and mineral stability. *Science of the Total Environment*, 216: 121-132.
- MONTERROSO, C. & MACÍAS, F. (1998b). Procesos de inmovilización de elementos traza en aguas ácidas de mina. *Edafología*, 5: 59-70.
- MONTERROSO, C. & MACÍAS, F. (1998c). Aguas de drenaje de mina afectadas por la oxidación de sulfuros. Variaciones estacionales de su composición. *Edafología*, 5: 71-82.
- MOORE, G.L. (1989). *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Elsevier, Amsterdam. The Netherlands. 340 pp.
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York, EEUU. 382 pp.
- MOTIS I ROVIRA, K., REY MORAL, C., GARCÍA LOBÓN, J.L. & HEREDIA CARBALLO, N. (2009). *Modelación geológica 3D de la cuenca carbonífera del Bierzo (León) Subcuenca Torre-Bembibre*. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid, España. 52 pp.
- MUNSELL (1990). *Munsell soil color charts*. Revised Edition. United States Department of Agriculture (USDA), Natural Resources Conservation Service (NRCS). Macbeth division of Kollmorgen, Maryland.

- MULDER, J., CHRISTOPHERSEN, N., HAUHS, M., VOGT, R.D., ANDERSEN, S. & ANDERSEN, D.O. (1990). Water flow paths and hydrochemical controls in the Birkenes catchment as inferred from a rainstorm high in seasalts. *Water Resources Research*, 26:611-622.
- MULHOLLAND, P. J. (1993). Hydrometric and stream chemistry evidence of three storm flowpaths in Walker Branch Watershed. *Journal of Hydrology*, 151: 291-316.
- MURAD, E. & ROJÍK, P. (2003). Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: Influence of pH on mineralogy. *American Mineralogist*, 88: 1915–1918.
- MURAD, E. & ROJÍK, P. (2004). Jarosite, schewertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining. *Supersoil: Australian New Zealand Soils Conference, University of Sydney, Australia*.
- NEAL, C. (1992). Describing anthropogenic impacts on stream water quality: the problem of integrating soil water chemistry variability. *The Science of the Total Environment*, 115: 207-218.
- NEAL, C. & CHRISTOPHERSEN, N. (1989). Inorganic aluminium-hydrogen ion relationships for acidified streams; the role of water mixing processes. *The Science of the Total Environment*, 80: 195-203.
- NEAL, C. & ROBSON, A.J. (1994). Integrating soil water chemistry variations at the catchment level within a cation exchange model. *The Science of the Total Environment*, 144: 93-102.
- NEAL, C., HOUSE, W.A. & DOWN, K. (1998). An assessment of excess carbon dioxide partial pressures in natural waters based on pH and alkalinity measurements. *The Science of the Total Environ.*, 210/211: 173-185.
- NEAL, C., MULDER, J., CHRISTOPHERSEN, N., NEAL, M., WATERS, D., FERRIER, R.C., HARRIMAN, R. & MCMAHON, R. (1990). Limitations to the understanding of ion-exchange and solubility controls for acidic Welsh, Scottish and Norwegian sites. *Journal of Hydrology*, 116:11 23.
- NEAL, C., NEAL, M., WARRINGTON, A., AVILA, A., PIÑOL, J. & RODÀ, F. (1992). Stable hydrogen and oxygen isotope studies of rainfall and streamwaters for two contrasting holm oak areas of Catalonia, northeastern Spain. *Journal of Hydrology*, 140: 163-178.
- NÉGREL, P. & LACHASSAGNE, P. (2000). Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water–rock interactions and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology*, 237: 212–233.
- NÉGREL, P., FOUILLAC, C. & BRACH, M. (1997). A strontium isotopic study of mineral and surface waters from the Cézallier Massif Central, France: implications for mixing processes in areas of disseminated emergences of mineral waters. *Chemical Geology*, 135: 89–101.

- NÉGREL, P., PETELET-GIRAUD, E. & WIDORY, D. (2004). Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterization. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8 (5): 959-972.
- NELSON, D. W. & SOMMERS, I. E. (1996). *Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter*. In SPARKS, D.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA. 961 -1010 pp.
- NIST (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY) (2010). *Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II*. NIST Special Publication 260-172. U.S. Department of Commerce. 29 pp. Disponible en: [http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-172.pdf/](http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-172.pdf) <http://www.nist.gov/srm/>
- NODAL RAMOS, T., MATAS, J. & VELANDO, F. (1982). Petrografía. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. *Memoria explicativa de la hoja Nº 127 escala 1:50.000 (Noceda) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Segunda edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria y Energía. Madrid, España. 63 pp.
- NORDSTROM, D.K. (1982a). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In KITRICK, J.A., FANNING, D.S. & HOSSNER, L.R. (Eds.). *Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America., Madison, WI*, 37-56.
- NORDSTROM, D.K. (1982b). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 681-692.
- NORDSTROM, D.K. & ALPERS, C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. In PLUMLEE, G.S., LOGSDON, M.J. (Eds.). *The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology, SEG, Littleton, CO. USA. (6A): 133-156*.
- NORDSTROM, D.K. & BALL, J.W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science*, 232: 54-56.
- NORDSTROM, D.K. & WILDE, F.D. (2005). *Reduction Oxidation Potential (Electrode Method)*. v.1.2. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, ch. A6, sec. 6.5. Disponible en: http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.5_v_1.2.pdf
- NOZAL, F. & HERRERO, A. (1994). *Cuaternalario y Geomorfología*. En RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (Coords.). *Memoria del Mapa Geológico de la provincia de León a escala 1:200.000*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE). Ministerio de Industria y Energía. Diputación de León, Madrid. 166 pp.
- NÚÑEZ, I., DOMÍNGUEZ, A., VILLEN, L., AGUIRRE, M., ALONSO, C., RAMÓN-LACA, C. & ALONSO, A. (2009). Caracterización hidroquímica y calidad de las aguas subterráneas de las Confederaciones Hidrográficas del Cantábrico y del Miño-Sil. *VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de Geoquímica*. Diputación Provincial Soria, Biblioteca electrónica núm.17. I vol. CD-Rom, 672-681 pp.

- OGUNKOYA, O.O. & JENKINS, A. (1993). Analysis of storm hydrograph and flow pathways using a three-component hydrograph separation model. *J. Hydrol.*, 142: 71-88.
- OLSEN, S.R., COLE, C.V., WATANABE, F.S. & DEAN, L.A. (1954). Estimation of available phosphorous in soils by extraction with sodium bicarbonate. United States Department of Agriculture (USDA) Cir. N°939.
- PAGE, A.L., MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. (Eds.) (1982). *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*. ASA Monograph, Agronomy series N° 9. Second Edition. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.
- PAIKARAY, S. & PEIFFER, S. (2010). Dissolution Kinetics of Sulfate from Schwertmannite Under Variable pH Conditions. *Mine Water Environ.*, 29: 263–269.
- PEECH, M., ALEXANDER, L.T., DEAN, L.A. & REED, J.F. (1947). *Methods of soil analysis for soil fertility investigations*. United States Department of Agriculture (USDA), C: 757, 25 pp.
- PENAS MERINO, A. (1995). *Bioclimatología y Vegetación*. En GALLEGU VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 19-40 pp.
- PENAS MERINO, A., HERRERO CEMBRANOS, L. & GARCÍA GONZÁLEZ, M.E. (1995). *Unidades fisionómicas de vegetación*. En GALLEGU VALCARCE, A., ALONSO HERRERO, E. & PENAS MERINO, A. (Coords.). *Atlas del Medio Natural de la provincia de León*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE) y Diputación de León, Madrid. 25-28 pp.
- PEREGRINA, F., MARISCAL, I., TEREFE, T., ORDÓÑEZ, R. & ESPEJO, R. (2007a). Soil solution dynamics into Palexerult amended with gypsum and lime by-products: A laboratory test. *Soil Science*, 172 (5): 366-377.
- PEREGRINA, F., MARISCAL, I., TEREFE, T., ORDÓÑEZ, R. & ESPEJO, R. (2007b). Aluminum, fluorine, and sulfate species dynamics in the soil solution of a palexerult amended with lime and gypsum by-products. *Soil Science*, 172 (8): 639-650.
- PÉREZ-ESTAÚN, A. (1978). *Estratigrafía y estructura de la rama S. de la zona asturoccidental-leonesa*. Memoria del Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Tomo 92. Ministerio de Industria. Madrid. 149 pp.
- PÉREZ-ESTAÚN, A., BASTIDA, F., MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., GUTIÉRREZ MARCO, J. C., MARCOS, A. & PULGAR, J. A. (1990). *West Asturian- Leonese Zone: Stratigraphy*. In DALLMEYER, R.D. & MARTINEZ-GARCIA E., (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, 92-102 pp.
- PÉREZ-ESTAÚN, A., BEA, F., BASTIDA, F., MARCOS, A., MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., ARENAS, R., DÍAZ GARCÍA, F., AZOR, A., SIMANCAS, J. F. & GONZÁLEZ LODEIRO, F. (2004). *La Cordillera Varisca Europea: El*

- Macizo Ibérico. En VERA, J.A. (Ed.). *Geología de España*. Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España (SGE-IGME), Madrid.
- PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J., GARCÍA-LORENZO, M.L., MOLINA, J. & TUDELA-SERRANO, M.L. (2009). Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). *Geoderma*, 148, 307-317.
- PETELET, E., LUCK J.M., BEN OTHMA, D., NEGREL, F. & AQUILINA, L. (1998). Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France.1.Organization of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology*, 150: 63-83.
- PETELET-GIRAUD, E. & NEGREL, P. (2007). Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology*, 337: 224– 241.
- PIÑOL, J. & ÁVILA, A. (1992). Streamwater pH, alkalinity, pCO₂ and discharge relationships in some forested Mediterranean catchments. *Journal of Hydrology*, 131: 205-225.
- PIÑOL, J., ÁVILA, A. & RODA, F., (1992). The seasonal variation of stream chemistry in three forested Mediterranean catchments. *Journal of Hydrology*, 140: 119-141.
- PORTA, J. & LÓPEZ-ACEVEDO, M. (2005). *Agenda de campo de suelos. Información de suelos para la agricultura y el medio ambiente*. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.541 pp.
- PRATT, P.F. (1965). *Digestion with hydrofluoric and perchloric acids for total potassium and sodium*. In BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soils Analysis*, I. 1019-1021 pp. Agronomy series No.9, Society of Agronomy. Madison, Wisconsin.
- PROBST A., EL GH'MARI A., AUBERT, D., FRITZ, B. & McNUTT, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, 170: 203–219.
- PUENTE GARCÍA, E.M., 1988. *Flora y vegetación de la cuenca alta del río Sil*. Tesis doctoral. Servicio de Publicaciones, Universidad de León. León. 536 pp.
- RADTKE, D.B., DAVIS, J.V. & WILDE F.D. (2005). *Specific Electrical Conductance*. v. 1.2. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6, sec. 6.3. 22 pp. Disponible en: <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/Final508Chapter6.3.pdf>
- REDONDO VEGA, J.M. (1996). Significación morfoestructural del sector oriental de la cuenca intramontañosa del Bierzo: génesis y evolución de los componentes morfológicos de la cubeta de Bembibre. *Rev. Ería*. León.

- REDONDO VEGA, J.M. & CORTIZO ÁLVAREZ, J. (1984). La captura fluvial del río Tremor. *Estudios Humanísticos*, 6:133-144.
- REDONDO VEGA, J. M., GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & CARRERA GÓMEZ, P. (2002a). *El relieve del Bierzo*. En REDONDO VEGA, J. M., GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & CARRERA GÓMEZ, P. (Coords.). XVII Jornadas de Geografía Física. León. Universidad de León, Secretariado de Publicaciones. 85-95 pp.
- (2002b). *La cubeta de Bemibre*. En REDONDO VEGA, J. M., GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & CARRERA GÓMEZ, P. (Coords.). XVII Jornadas de Geografía Física. León. Universidad de León, Secretariado de Publicaciones. 107-124 pp.
- (2002c). *El depósito glaciolacustre del río del Campo, Alto Boeza, Sierra de Vizbuena*. En REDONDO VEGA, J. M., GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & CARRERA GÓMEZ, P. (Coords.). XVII Jornadas de Geografía Física. León. Universidad de León, Secretariado de Publicaciones. 125-128 pp.
- REDONDO VEGA, J.M., GÓMEZ VILLAR, A., GONZÁLEZ GUTIÉRREZ, R.B. & SANTOS GONZÁLEZ, J. (2010). *Los glaciares rocosos de la Cordillera Cantábrica*. Servicio de publicaciones de la Universidad de León. 171 pp.
- REIMANN, C., DEMETRIADES, A., EGGEN, O.A., FILZMOSE, P. & THE EUROGEO SURVEYS GEOCHEMISTRY EXPERT GROUP (2009). *The EuroGeoSurveys geochemical mapping of agricultural and grazing land soils project (GEMAS)*. Geological Survey of Norway (NGU), Trondheim, Norway. 94 pp.
- RHOADES, J. D. (1996). *Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids*. In SPARKS, D.L. (Ed.). *Methods of soil analysis, Part 3, Chemical methods*. 417-435 pp.
- RIBOLZI, O., BARIAC, T., CASENAVE, A., DELHOUME, J.P., DUCLOUX, J. & VALLES, V. (2003). Hydrochemistry of runoff and subsurface flow within sahelian microdune. *European Journal of Soil Science* 54: 1-12.
- RIBOLZI, O., VALLÉS, V. & BARIAC, T. (1996). Comparison of hydrograph deconvolutions using residual alkalinity, chloride and oxygen 18 as hydrochemical tracers. *Water Research Resources*, 32(4), 1051-1059.
- RICH, C.I. (1968). Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, 16: 15-30.
- RIDDLE, C., VANDER VOET, A. & DOHERTY, W. (1988). Rock analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review. *Geostand. Newsl.*, 12: 203–235.
- RIGHI, D., PETIT, S. & BOUCHET, A. (1993). Characterization of Hydroxy-interlayered vermiculite and Illite/Smectite interstratified mineral from the weathering of chlorite in a Cryorthod. *Clays and Clay Minerals*, 41 (4): 484-495.

- RITZ, G.F. & COLLINS, J.A. (2008). *pH*. v.2.0. U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, book 9, chap. A6, sec. 6.4. 30 pp. Disponible en: http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.4_ver2.0.pdf
- RIVAS-MARTÍNEZ, S. (2007). Mapa de series, geoseries y geopermaseries de vegetación de España. [Memoria del Mapa de Vegetación potencial de España]. *Parte I. Itinera Geobotanica*, 17: 5-436. Servicio de publicaciones, Universidad de León. León.
- RIVAS-MARTINEZ, S. & RIVAS-SAENZ, S. (2013). *Sistema de Clasificación Bioclimática Mundial, 1996-2009*. Centro de Investigaciones Fitosociológicas, España. (Última actualización: 2009). [En línea]. Disponible en: <http://www.ucm.es/info/cif> o <http://www.globalbioclimatics.org>
- ROBSON, A. & NEAL, C. (1990). Hydrograph separation using chemical techniques: an application to catchments in Mid-Wales. *Journal of Hydrology*, 116: 34-363.
- ROBSON, A., BEVEN, K. & NEAL, C. (1992). Towards identifying sources of surface flow comparison of components identified by a physically based runoff model and those determined by chemical mixing techniques. *Hydrological Processes*, 6:199-214.
- ROSE, S. & GHAZI, A.M. (1998). Experimental study of the stability of metals associated with iron oxyhydroxides precipitated in acid mine drainage. *Environmental Geology*, 36 (3-4): 364-370.
- RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. (Dir.) (1982). *Memoria explicativa de la hoja Nº 127 escala 1:50.000 (Noceda) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Segunda edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria y Energía. Madrid, España. 63 pp.
- RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. (Dir.) (1989). *Memoria explicativa de la hoja Nº 128 escala 1:50.000 (Riello) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Segunda edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria y Energía. Madrid, España. 119 pp.
- RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R. & HEREDIA, N. (Coords.) (1994). *Memoria del Mapa Geológico de la provincia de León a escala 1:200.000*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE). Ministerio de Industria y Energía. Diputación de León, Madrid. 166 pp.
- RODRÍGUEZ GÓMEZ, V., VADILLO, L., LACAL GUZMÁN, M., ALBERRUCHE, E., HERRERO BARRERO, T. & DE LA LOSA ROMÁN, A. (2010). Atenuación natural y calidad ambiental de los ríos mineros de la Cuenca Carbonífera del Bierzo (León). *Boletín Geológico y Minero* 121: 89-102.
- ROMÁN, R., CABALLERO, R. & BUSTOS, A. (2002). Variability of soil solution ions in fallowland fields in central Spain. *Edafología*, 9 (2): 161-172.

- ROUNDS, S.A. (2006). *Alkalinity and acid neutralizing capacity*. v. 3.0. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6., sec. 6.6. 45 pp. Disponible en: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>
- ROUNDS, S.A., WILDE, F.D. & RITZ, G.F. (2013). *Dissolved Oxygen*. V. 3.0. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6, sec.6.2. 50 pp. Disponible en: http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.2_ver3.pdf
- SAAVEDRA, J., MARTÍN PATINO, M.T. & ARRIBAS, A. (1971). Alteración química y mineralógica de rocas no ígneas de la sierra de Francia (Salamanca) bajo diferentes condiciones externas. *Studia Geologica*, II: 83-92.
- SALMINEN, R. (Chief-editor), BATISTA, M. J., BIDOVEC, M., DEMETRIADES, A., DE VIVO, B., DE VOS, W., DURIS, M., GILUCIS, A., GREGORAUŠKIENE, V., HALAMIC, J., HEITZMANN, P., LIMA, A., JORDAN, G., KLAVER, G., KLEIN, P., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MAZREKU, A., O'CONNOR, P. J., OLSSON, S.Å., OTTESEN, R.T., PETERSELL, V., PLANT, J.A., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A., TARVAINEN, T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Espoo, Geological Survey of Finland. 526 pp.
- SÁNCHEZ BASCONES, M.I. (2003). Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 275 pp.
- SANTOS GONZÁLEZ, J. (2011). *Glaciarismo y periglaciarismo en el alto Sil, provincia de León (Cordillera Cantábrica)*. Área de Publicaciones. Universidad de León. León. [Recurso electrónico]. 689 pp.
- SASTRE, S., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M. & RAURET, G., (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Anal. Chim. Acta*, 462:59-72.
- SCHOENEBERGER, P.J., WYSOCKI, D.A., BENHAM, E.C., & BRODERSON, W.D. (Eds.) (2002). *Field book for describing and sampling soils, Version 2.0*. Natural Resources Conservation Service, USDA, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.
- SCHOLLENBERGER, C.J. & SIMON, R.H. (1945). Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils-ammonium acetate method. *Soil Science*. 59:13-24.
- SCHWERTMANN, U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science*, 1: 171-200.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J.M. & MURAD, E. (1995). The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European Journal of Mineralogy*, 7: 547-552.
- SCHWERTMANN, U. & FITZPATRICK, R.W. (1977). Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils. *Soil Science Society of America Journal*, 41: 1013-1018.

- SCHWERTMANN, U. & MURAD, E. (1983). Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31 (4): 277-284.
- SCHWERTMANN, U. & TYLOR, R.M. (1989). *Iron oxides*. In DIXON, J.B. AND WEED, S.B. (Eds.). *Minerals in Soil Environments*. 2nd edition, Soil Science Society of America. Madison, WI, 379-438.
- SERRADILLA SECO, V. (1959). *El clima de Ponferrada*. Serie A (Memorias) nº 32. Ed. Servicio Meteorológico Nacional, Sección de Climatología. Madrid. 43 pp.
- SHAND, P., DARBYSHIRE, D.P.F., GODDY, D. & HARIA, A.H. (2007). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as an indicator of flowpaths and weathering rates in the Plynlimon experimental catchments, Wales, U.K. *Chemical Geology*, 236: 247–265.
- SHAND, P., DARBYSHIRE, D.P.F., LOVE, A.J. & EDMUNDS, W.M. (2009). Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterization and water–rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry*, 24: 574–586.
- SHAPIRO, L. & BRANNOCK, W.W. (1962). *Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks. Contributions to geochemistry*. Geological Survey Bulletin. Nº 1144A. US Government Printing Office, Washington.
- SHUM, M. & LAVKULICH, L. (1999). Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulphuric acid leached mine waste rock. *Environmental Geology*, 38 (1): 59-68.
- SIEMCALSA (2006). *Estudio y evaluación del potencial hidromineral de Castilla y León*. Memoria e Inventarios. Sociedad de Investigación y explotación minera de CyL en colaboración con el Instituto Geológico y Minero de España. Disponible en: http://www.igme.es/internet/aguas_minerales/inventarios/CastillayLeon/WEB%20CyL.htm
- SINGH, B., WILSON, M.J, MCHARDY, W.J., FRASER, A.R. & MERRINGTON, G. (1999). Mineralogy and chemistry of ochre sediments from an acid mine drainage near a disused mine in Cornwall, U.K. *Clay Minerals* 34: 301-317.
- SINGER, P.C. & STUMM, W. (1970). Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167: 1121-1123.
- SLUTTER, M.I., DEEKS, L.K., LOW, D. & BILLET, M.F.. (2006). Impact of soil and groundwater heterogeneity on surface water chemistry in an upland catchment. *Journal of Hydrology*, 318: 103–120
- SOULSBY, C., (1995). Contrasts in storm event hydrochemistry in an acidic afforested catchment in upland Wales. *Journal of Hydrology*, 170: 159-179.

- SOULSBY, C. & DUNN, S. (2003a). Towards integrating tracer studies with a conceptual rainfall-runoff model, recent insights from a sub-arctic catchment in the Cairngorm Mountains, Scotland. *Hydrol. Process.* 17, 403–416.
- SOULSBY, C., PETRY, J., BREWER M.J., DUNN, S.M., OTT, B. & MALCOLM, I.A. (2003c). Identifying and assessing uncertainty in hydrological pathways: a novel approach to end member mixing in a Scottish agricultural catchment. *J. Hydrol.*, 274 (1-4): 109-128.
- SOULSBY, C., RODGERS, P., SMART, R., DAWSON, J. & DUNN, S. (2003b). A tracer based assessment of hydrological pathways at different spatial scales in a mesoscale Scottish catchment. *Hydrol. Process.* 17, 759–777.
- SOULSBY, C., TETZLAFF, D., RODGERS, P., DUNN, S. & WALDRON, S. (2006). Runoff processes, stream water residence times and controlling landscape characteristics in a mesoscale catchment: An initial evaluation. *Journal of Hydrology*, 325: 197–221.
- SPARKS, D.L. (Ed.) (1996). *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*. SSSA book series Nº 5. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- S.S.S. (SOIL SURVEY STAFF) (1999). *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. 2nd Edition. Agricultural Handbook Nº 436. United States Department of Agriculture (USDA). Natural Resources Conservation Service (NRCS). Washington, D.C. 871 pp. Disponible en: <http://soils.usda.gov/technical/classification/taxonomy/>
- S.S.S. (SOIL SURVEY STAFF) (2010). *Keys to Soil Taxonomy*. United States Department of Agriculture (USDA). Natural Resources Conservation Service (NRCS). 11th Edition. Washington, D.C. 338 pp. Disponible en: http://soils.usda.gov/technical/classification/tax_keys/
- SUÁREZ, O., CORRETGE, L. G. & MARTÍNEZ, F. J. (1990). *West Asturian-Leonese Zone Distribution and characteristics of the Hercynian metamorphism*. En DALLMEYER, R.D. & MARTÍNEZ GARCÍA, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlín, 129-133.
- SULTAN, K. (2003). Geochemical and Sr-isotopic characteristics of stream and spring waters from small-forested catchments at Seto, central Japan. *Environmental Geology*, 44: 308–324.
- SULLIVAN, A.B. & DREVER, J.I. (2001). Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *Journal of Hydrology*, 252: 237-250.
- SULLIVAN, P.J., MATTIGOD, S. V. & SOBEK, A. A. (1986). Dissolution of iron sulfates from pyritic coal waste. *Environmental Science and Technology*, 20: 1013-1016.

- SULLIVAN, P.J., REDDY, K.J. & YELTON, J. L. (1988a). Solubility relationships of aluminum and iron minerals associated with acid mine drainage. *Environ. Geol. Water Sci.*, 11 (3): 283-287.
- SULLIVAN, P.J., REDDY, K.J. & YELTON, J. L. (1988b). Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation. *Environ. Geol. Water Sci.*, 11 (3): 289-295.
- SWEDLUND, P.J. & WEBSTER, J.G. (1999). Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption. *Wat. Res.*, 33, (16): 3413-3422.
- SWEDLUND, P.J. & WEBSTER, J.G. (2001). Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 16: 503-511.
- SWEDLUND, P.J., WEBSTER, J.G. & MISKELLY, G.M. (2003). The effect of SO₄ on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. *Applied Geochemistry* 18: 1671-1689.
- TAUGBOL, G. & NEAL, C. (1994). Soil and stream water chemistry variations on acidic soils. Application of a cation exchange and mixing model at the catchment level. *The Science of the Total Environment*, 149: 83-95
- TETZLAFF, D., SOULSBY, C., WALDRON, S., MALCOLM, I. A., BACON, P. J., DUNN, M. A., LILLY, A. & YOUNGSON, A. F. (2007a). Conceptualization of runoff processes using a geographical information system and tracers in a nested mesoscale catchment. *Hydrol. Process.*, 21: 1289-1307.
- TETZLAFF, D., WALDRON, S., BREWER, M.J. & SOULSBY, C. (2007b). Assessing nested hydrological and hydrochemical behaviour of a mesoscale catchment using continuous tracer data. *Journal of Hydrology*, 336: 430- 443.
- TETZLAFF, D., BREWER, M. J., MALCOLM, I. A. & SOULSBY, C. (2010). Storm flow and baseflow response to reduced acid deposition- using Bayesian compositional analysis in hydrograph separation with changing end members. *Hydrol. Process.*, 24: 2300-2312.
- THOREZ, J. (1975). *Phyllosilicates and clay minerals*. Laboratory Handbook for Their X-ray Diffraction Analysis. 579 pp.
- TOBIÁS, F.J., BECH, J., & SÁNCHEZ ALGARRA, P. (1997). Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Science of The Total Environment*. 206, 2-3, 5 : 255-265.
- TOTLAND, M., JARVIS, I. & JARVIS, K.E. (1992). An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology* 95, 1-2: 35-62. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- TYLER, G. & OLSSON, T. (2001). Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52: 151-165.

- UGIDOS, J.M., BARBA, P. & LOMBARDERO, M. (2004). Caracterización geoquímica de las pizarras negras de las formaciones del Ordovícico Medio-Silúrico del sinclinal de Truchas. *Geogaceta*, 36: 27-30.
- USDA (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE) (1995). *Soil Survey Laboratory Information Manual*. United States Department of Agriculture, Soil Survey Investigations Report Nº 45, Washington, EEUU 316 pp.
- USDA (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE) (1996). *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. *Soil Survey Investigations Report* Nº 42, version.3.0. Natural Resources Conservation Service (NRCS), USDA, National Soil Survey Center, Lincoln, NE. 693 pp.
- USDA (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE) (2004). *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. *Soil Survey Investigations Report*, nº42, version 4.0. Natural Resources Conservation Service (NRCS), USDA, National Soil Survey Center, Lincoln, NE. 700 pp.
- USDA (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE) (2009). *National Soil Survey Handbook*, title 430-VI. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service, Washington, EEUU. Disponible en: <http://soils.usda.gov/technical/handbook/>
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (1996a). *Microwave Assisted Digestion of Siliceous and Organically Based Materials*. In USEPA (Ed.). *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, Method 3052*. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (1996b). *Acid Digestion of Sediment, Sludge and Soils*. In USEPA (Ed.). *Test Methods for Evaluating Soil Waste SW-846, Method 3050B*. Cincinnati, OH, U.S.A. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2000). *Collecting water quality samples for dissolved metals in water*. 20 pp. Disponible en: http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5_sops/surface_water_sampling/low_level_metals/r6wtr-sampling-metals.pdf
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2004). *Sample dissolution methods. Fusion Techniques*. Ch. 13: 6-12. Disponible en: <http://www.epa.gov/radiation/docs/marlap/402-b-04-001b-13-final.pdf>
- USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (2013). *Field sampling procedures for surface water and groundwater*. Varios recursos. [En línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/region9/qa/fieldsamp.html#surface>
- USGS (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY) (2005). *National Field Manual for the Collection of Water Quality Data*. Standard methods for the field analysis of water samples. U.S.

- Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Water-Quality Information. Book 9, Version 2.0. Disponible en: <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/>
- USGS (U.S. GEOLOGICAL SURVEY) (2006). *Collection of water samples*. v. 2.0. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A4. 158 pp. Disponible en: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A4/>
- UTERMANN, J., DÜWEL, O. & NAGEL, I. (2006). *Contents of trace elements and organic matter in European soils (Part II)*; In GAWLIK B.M AND BIDOGGIO G. (Editors) (2006). *Background values in European soils and sewage sludges. Results of a JRC-coordinated study on background values*. European Commission (EC). Directorate General Joint Research Centre (JRC), Institute for Environment and Sustainability. Italy. 41 pp.
- VADILLO, L. (Dir.), ADUVIRE, O., ALBERRUCHE, M.E., ARRANZ, J.C., LACAL, M., MARTÍNEZ B. & MORENO C. (2006). *Memoria del acuerdo específico de colaboración entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) para la restauración ambiental de la región de El Bierzo*. CIEMAT-IGME. Madrid, España, 120 pp.
- VADILLO, L., (Dir.), ADUVIRE, O., ALBERRUCHE, E., ARRANZ, J.C., LACAL, M., MARTÍNEZ, B., MORENO, C., DE LA LOSA, A., MORENO, L. & NÚÑEZ, I. (2009). *Evaluación del Impacto y Restauración Ambiental de la Cuenca minera del Bierzo*. Informes técnicos. Nº 1. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). CD-Rom 1571 pp.
- VADILLO, L., ALBERRUCHE, E., MORENO, C. & ADUVIRE, O. (2007). Evaluación del impacto ambiental de la Cuenca minera del Bierzo. *Proceeding 12 th International Congress on Energy and Mineral Resources*. Oviedo. 798-800 pp.
- VADILLO, L. (Dir.), ARRANZ, J. C., LACAL, M., MARTINEZ, B., APARICIO, M. A., LAÍN, L., DELGADO, F. J. & DEL REY, R. (1997). *Estudio de recuperación ambiental zona carbonífera Tremor-Valdesamario. Bierzo Oriental (León)*. Tomo 1. Memoria. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE), Madrid, España, 142 pp.
- VADILLO, L., RODRIGUEZ, V., ALBERRUCHE, E., ADUVIRE O., LACAL, M., MONTESERIN, V. & IRIBARREN, I. (2010). Environmental impacts of the A6 highway in the stream La Silva in the region of Bierzo. (Leon). Spain. En RAUCH, S., MORRISON, G.M. & MONZÓN, A. (Eds.). *Highway and Urban Environment. Proceedings of the 9th Highway and Urban Environment symposium. The Netherlands*, 17: 275-283.
- VALLÉS, V., N'DIAYE, M.K., BERNARDAC, A. & TARDY, Y. (1989). Geochemistry of water in the Kouroumari region, Mali. Al, Si and Mg in water concentrated by evaporation: development of a model. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 3: 21-39.
- VAN BEEK, C.G.E.M. & VAN BREEMEN, N.V. (1973). The alkalinity of alkali soils. *Journal of Soil Science*, 24 (1): 129-136.

- VAN BREEMAN, N. (1973). Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37: 694-697.
- VAN BREEMEN, N., MULDER, J. & DRISCOLL, C.T. (1983). Acidification and Alkalinization of soil. *Plant and Soil*, 75: 283-308.
- VAN BREEMEN, N. & HARMSSEN, I.C. (1975). Translocation of iron in acid sulfate soils: I. Soil morphology and the chemistry and mineralogy of iron in a chronosequence of acid sulfate soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 1140-1148.
- VAN DER AUWERA, J., BOLOGNE, G., ROELAND, I. & DUCHESNE, J.C. (1998). Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analysis of silicate rocks and minerals. *Geologica Belgica* 1: 49-53.
- VAN DER MAREL, M. (1966). Quantitative analyses of clay minerals and their admixtures. *Contrib. Mineralogy and Petrology* 12: 96-138.
- VAN REEUWIJK, L.P. (Ed.) (2002). *Procedures for Soil Analysis*. 6th Edition. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) World Soil Information. Technical Paper 9. Wageningen, The Netherlands. 199 pp. Disponible en: http://www.isric.org/isric/webdocs/docs/ISRIC_TechPap09_2002.pdf
- VÁZQUEZ GARRANZO, I. (2008). Estudio Geoquímico de suelos y aguas como base para evaluar la contaminación. Relación roca-suelo-agua. Tesis Doctoral. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. 248 pp.
- VÁZQUEZ GARRANZO, I., MARTÍN, J.A., MORENO, A.M. & GONZÁLEZ, J. (2002). Calculation of reference values of trace elements in soils in the Community of Madrid (Spain). En RUBIO, J.L., MORGAN, P.C., ASINS, S. AND ANDREU, V. (Eds.) *Man and Soil at the third Millenium*, R. Geoforma Publishers, 1675-1684.
- VELANDO MUÑOZ, F. & MARTÍNEZ DÍAZ, M.M. (1973). *Memoria explicativa de la hoja Nº 159 escala 1:50.000 (Bembibre) del Mapa Geológico de España*. Serie MAGNA50. Primera edición. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ministerio de Industria. Madrid, España. 34 pp.
- VERA, J.A. (Ed.) (2004). *Geología de España*. Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España (SGE-IGME), Madrid. 890 pp.
- VICENTE, M.A., ELSASS, F., MOLINA, E. & ROBERT, M. (1997). Palaeoweathering in slates from the Iberian Hercynian Massif (Spain); investigation by TEM of clay mineral signatures. *Clay Minerals*, 32 (3): 435-451.
- VICENTE, M. A., RAZZAGHE, M. & ROBERT, M. (1977). Formation of aluminium hydroxyl vermiculite (intergrade) and smectite from mica under acidic conditions. *Clay Minerals*, 12: 101-112.

- VIDAL, M. (Coord.) & COL. (2006). *Análisis de resultados de la red C.O.C.A. en la cuenca del Bierzo (León): aplicación de métodos multivariantes y geoquímicos, y estudio de la incidencia de la intensidad del carácter estacional*. Dirección General de Estadística Aplicada. Junta de Castilla y León. Memoria e Informe final (Doc. Internos).
- VIDAL, M. (Coord.) & COL. (2010). *Análisis espacio-temporal de la variabilidad estacional de la contaminación y especiación química de las aguas superficiales de la cuenca alta del río Sil (Región del Bierzo, León): caso particular de clima de transición oceánico-continental*. Consejería de Educación. Junta de Castilla y León. Memoria e Informe final (Doc. Internos).
- VIDAL, M. & MELGAR, J. (2000). Spatiotemporal characterization of groundwater contamination as a result of urban effects. *Water, Soil and Air Pollution*, 121 (1/4): 371-381.
- VIDAL, M., ESPEJO, R. & LÓPEZ, A. (2002). Study of ammonium contamination in leachates from an ultisol following application of various types of amendment. *Water, Air & Soil Pollution*. Vol. 133 (1/4): 133-143.
- VIDAL, M., LÓPEZ, A., SANTOALLA, M.C. & VALLÉS, V. (2000a). Factor analysis for the study of water resources contamination due to the use of livestock slurries as fertilizer. *Agricultural Water Management*, 45: 1-15.
- VIDAL, M., MELGAR, J., LÓPEZ, A. & SANTOALLA, M.C. (2000b). Spatial and temporal hydrochemical changes in underground waters under the contaminating effects of fertilizers and waste water. *Journal of the Environmental Management*, 60 (3): 215-225.
- VIDAL, M., VALLÉS, V. & LÓPEZ, A. (2005). The spatial-temporal structure of seasonal variability and its influence on the chemical determinism of water in the upper basin of the river Ebro (Spain). *Sixth International Conference on Geomorphology. Geomorphology in Regions of Environmental Contrast. Zaragoza, Spain*.
- VIDAL, M., VILLA, E., ALCALDE, S., ALONSO, E. & ROBLES, J.A. (2010). Soil development indices in a soil chronosequence formed on Lower Pleistocene terraces in the north-western Duero basin (León, Spain). *19th World Congress of Soil Science. Soil solutions for a changing world. Soil solutions for a changing world. Handbook: 81-83*. Brisbane, Australia.
- VIDAL, M., VILLA, E. & ROBLES, J.A. (2012). Análisis de la alteración de la calidad de los recursos hídricos de la cuenca oriental del Bierzo (León) por las labores de minería y obras de infraestructura viaria. *Tecnología del Agua*, 336: 88-95.
- VILE, M. A. & WIEDER, K. (1993). Alkalinity generation by Fe(III) reduction versus sulfate reduction in wetlands constructed for acid mine drainage treatment. *Water Air Soil Pollution*, 69, 425-441.
- VILLA, E., ALCALDE, S., ALONSO, E. & VIDAL, M. (2008a). Presencia de alunita y otros sulfatos de aluminio en los drenajes ácidos de la minería de carbón del Bierzo (León). *MACLA*, 10: 147-148.

- VILLA, E., ROBLES, J.A., ALONSO, E. & VIDAL, M. (2008b). Aspectos geoquímicos de las aguas superficiales de la cuenca minera del Bierzo (León). *MACLA*, 10: 145-146.
- VILLA BERMEJO, E., ALONSO, E., VIDAL BARDÁN, M., ALCALDE APARICIO, S., & ROBLES LLAMAZARES, J.A (2010). Procesos edafogenéticos y diferenciación cronológica de suelos mediante análisis mineralógico, químico e índices de desarrollo. Aplicación a la cronosecuencia de niveles altos de terraza del Alto Páramo Leonés. *Libro de Resúmenes y Actas del IV Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo (CICS 2010)*.
- VROM (1992). *Environmental quality standards for soil and water*. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (*in Dutch*). The Netherlands.
- VROM (2000). *Circular on target values and intervention values for soil remediation*. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. The Netherlands.
- VULAVA, V.M., GARRETT, C.G., GINN, C.L. & CALLAHAN, T.J. (2008). Application of geochemical End-member mixing Analysis to delineate water sources in a lowland watershed. *Proceedings of the 2008 South Carolina Water Resources Conference*.
- WADE, A.J., NEAL, C., SOULSBY, C., SMART, R.P., LANGAN, S.J. & CRESSER, M.S. (1999). Modelling streamwater quality under varying hydrological conditions at different spatial scales. *Journal of Hydrology*, 217: 266–283.
- WARD, C.R. & GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F. (2003). Quantitative mineralogical analysis of Spanish roofing slates using the Rietveld method and X-ray powder diffraction data. *Eur. J. Mineral.*, 15 (6): 1051-1062.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. (1934). An examination of the Dejtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the cromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38 pp.
- WELS, C., CORNETT, R.J. & LAZERTE, B.D. (1991). Hydrograph separation: A comparison of geochemical and isotopic tracers. *Journal of Hydrology*, 122: 253-274.
- WHITTIG, L. D. & ALLARDICE, W. R. (1996). *X-Ray Diffraction Techniques*. En *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA. 331 -362 pp.
- WILDE, F.D. (2005). *Preparations for water sampling*. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A1. 36 pp. Disponible en: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A1/>
- WILDE, F.D. (Ed.) (2006, var. dated). *Field measurements*. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6, with sec. 6.0-6.8. Disponible en: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>

- WILDE, F.D. (2008). *Guidelines for field-measured water-quality properties*. v.2.0. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6, sec.6.0. 36 pp. Disponible en: http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.0_contents.html
- WILLIAMS, M.W., KNAUF, M., CAINE, N., LIU, F. & VERPLANCK, P. L. (2006). Geochemistry and Source Waters of Rock Glacier Outflow, Colorado Front Range. *Permafrost and Periglac. Process.*, 17: 13–33.
- WINLAND, R.L., TRAINA, S.J. & BIGHAM, J.M. (1991). Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *J. Environ. Qual.*, 20: 452-460.
- YANG, C., TELMER, K. & VEIZER, J. (1996). Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system: $\delta^2\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (5): 851-866.
- YOSHIKUNI, N. (1989). Rapid decomposition and dissolution of silicate rocks by fusion with lithium tetraborate and lithium sulphate. *Talanta*, 36(6):709-10.

Interacciones roca-suelo-agua en el sector NE del Bierzo (León).
Influencia de la litología en la composición de los suelos y las aguas.