



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de
Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo**

Máster en Ingeniería de Minas



Trabajo Fin de Máster

**APLICACIÓN DE LA ESTADÍSTICA MULTIVARIANTE A LA
GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE LA RÍA DE VILLAVICIOSA
(ASTURIAS)**

Autor: Jorge Sánchez País

Tutor: José Luis Rodríguez Gallego

Oviedo, julio de 2016

Índice de contenidos

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	4
3	CONTENIDO DEL ESTUDIO	5
	3.1 Área de estudio	5
	3.1.1 Ría de Villaviciosa	5
	3.1.2 Ensenada de Selorio	13
	3.2 Metodología	24
	3.2.1 Campaña de muestreo	24
	3.2.2 Muestras tomadas.....	25
	3.2.3 Preparación de las muestras	28
	3.2.4 Análisis multielemental	30
	3.2.5 Tratamiento de datos	32
	3.3 Resultados y discusión.....	40
	3.3.1 Datos.....	40
	3.3.2 Análisis univariante	49
	3.3.3 Análisis de la distribución de datos	51
	3.3.4 Análisis multivariante	56
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80



Índice de figuras

Figura 3.1 Localización geográfica y vista aérea de la Ría de Villaviciosa.....	5
Figura 3.2 Aspecto actual de la ría; se pueden apreciar las diferentes alteraciones de carácter antrópico.....	6
Figura 3.3 Reconstrucción morfológica de las unidades morfosedimentarias y dinámicas del tramo inferior del estuario de Villaviciosa, en condiciones previas a las obras de canalización (Flor Blanco y Flor, 2009). La ensenada de Selorio -objeto de estudio- se sitúa al SE del mapa (no incluida).....	9
Figura 3.4 Reconstrucción morfológica de las unidades morfosedimentarias y dinámicas del tramo inferior del estuario de Villaviciosa sobre la orto-foto de 2007 (Flor Blanco y Flor, 2009). La ensenada de Selorio -objeto de estudio- se sitúa al SE del mapa (no incluida)	11
Figura 3.5 Ubicación ensenada de Selorio dentro de la ría de Villaviciosa (rayada en amarillo)	14
Figura 3.6 Carretera VV-6 (izquierda) situada sobre las compuertas clausuradas del antiguo molino (derecha).....	15
Figura 3.7 Llanura intermareal fangosa (1). Canal mareal (2)	16
Figura 3.8 Cubierta vegetal de la ensenada por delante de la carretera (Indurot, 2006) ...	17
Figura 3.9 Marismas.....	18
Figura 3.10 Zona de transición dulceacuícola.....	19
Figura 3.11 Cubierta vegetal de la ensenada por detrás de la carretera (Allen y Pye, 1992; Indurot, 2006)	20
Figura 3.12 Ubicación de los elementos antrópicos en la ensenada de Selorio (Indurot, 2006)	21
Figura 3.13 Interpretación de la ensenada de Selorio en el año 1956. (Fotografía original escala 1:33.000) (Indurot, 2006).....	22
Figura 3.14 Aspecto e interpretación de la ensenada de Selorio en el año 1995. (Fotografía original escala 1:18.000). (Indurot, 2006).....	23
Figura 3.15 Aspecto de la ensenada en el año 2015. Se observa el neto contraste existente entre los terrenos ubicados a ambos lados de la carretera. Además se observa el alto grado de abandono de los terrenos ubicados en el interior de la ensenada, donde apenas se marcan los límites de las parcelas.	24
Figura 3.16 Localización dentro de la ensenada del punto de perforación del sondeo (triángulo amarillo).	25
Figura 3.17 Columna litológica del sondeo de Selorio.....	26
Figura 3.18 Diagrama de Piper Hill Langelier para las muestras de agua tomadas en la ensenada, en el río y en el sondeo.....	28
Figura 3.19 (1) Mortero mecánico empleado en la fase de molienda; (2) tamiz de 125 micras; (3) equipo de soplado con aire comprimido	30
Figura 3.20 Comparación de la distribución vertical de las concentraciones de Hg (ppb), W (ppm) y B (ppm) usando diferentes escalas.....	49



Figura 3.21 Representación gráfica de las concentraciones de Al (%) y K (%) en el registro vertical.....	57
Figura 3.22 Representación gráfica de las concentraciones de Al (%) y Ca (%) en el registro vertical.....	58
Figura 3.23 Gráfico de sedimentación (“scree plot”) del análisis inicial. Marcado con una recta horizontal el número de factores que corresponden al autovalor 1.....	61
Figura 3.24 Gráfico de sedimentación del análisis refinado. Marcado con una recta horizontal el número de factores que corresponden al autovalor 1.....	65
Figura 3.25 Dendograma de muestras construido por el método de Ward a partir de las puntuaciones obtenidas del análisis factorial. La distancia estadística empleada (eje horizontal) es la Euclídea al cuadrado. Indicados los 3 clúster formados (A, B y C).....	72
Figura 3.26 Distribución vertical de las concentraciones de Hg (ppb) y As (ppm). Obsérvese el notable aumento de las concentraciones en la zona más superficial.....	73
Figura 3.27 Distribución vertical de las concentraciones de Cd (ppm), Pb (ppm) y Zn (ppm). Aumento de las concentraciones en la zona subsuperficial. La linealidad existente en las concentraciones de Cd en ciertos tramos del sondeo se debe al límite inferior de detección en el equipo de medida (LD=0,1ppm).	74
Figura 3.29 Dendograma de elementos obtenido por el algoritmo de Ward. La distancia estadística empleada (eje horizontal) es la Euclídea al cuadrado. En el interior de recuadrados los ramales correspondientes con los factores hallados en el análisis factorial	76
Figura 4.1 Puntos de muestreo superficial de 64 puntos (en amarillo). 20 puntos dispuestos de manera aleatoria en los terrenos colindantes a la ensenada. 44 puntos situados de acuerdo a dos mallas cuadradas.	79



Índice de tablas

Tabla 3.1 Análisis físico-químico muestras de agua	27
Tabla 3.2 Características técnicas mortero mecánico	29
Tabla 3.3 Límites de detección del paquete analítico ICP-MS Ultratrace 4 (Actlabs, 2015)	31
Tabla 3.4 Grado de asociación en función del valor del Coeficiente de Correlación de Pearson (r).....	35
Tabla 3.5 Grado de adecuación de los datos para análisis de componentes principales: índice KMO.....	37
Tabla 3.6 Resultados análisis multielemental, parte I (tierras raras agrupadas y elemento con más del 50% de las concentraciones por debajo del límite de detección eliminado).	41
Tabla 3.7 Resultados análisis multielemental, parte II (tierras raras agrupadas y elemento con más del 50% de las concentraciones por debajo del límite de detección eliminado).	45
Tabla 3.8 Resumen estadístico univariante. Datos marcados en gris: elementos con CV elevados. Datos marcados en verde: elementos con un valor de la asimetría fuera del intervalo [-1,1]. Datos marcados en marrón: elementos con un valor de la curtosis fuera del intervalo [-1,1].	50
Tabla 3.9 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov (datos en no transformados). Marcado en gris elementos con distribución normal	52
Tabla 3.10 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov (datos transformados logarítmicamente).....	52
Tabla 3.11 Histograma (izquierda), gráfico Q-Q (derecha) de V, Fe, Cu, Cr, U, Hg, As	53
Tabla 3.12 Matriz de correlaciones de Pearson. En azul claro coeficientes de correlación entre (0,80-0,89), en azul oscuro coeficientes mayores de 0,90	59
Tabla 3.13 Matriz de valores propios análisis inicial. Marcado en color gris factores con valor propio mayor que 1.....	60
Tabla 3.14 Matriz de componentes rotados y comunalidades estimadas análisis inicial. Sólo se indican aquellos factores mayores de 0,5 en valor absoluto	62
Tabla 3.15 Matriz de valores propios análisis refinado. Marcado en color gris factores con valor propio mayor que 1.....	64
Tabla 3.16 Matriz de componentes rotados y comunalidades estimadas correspondientes al análisis refinado. Sólo se indican aquellos factores mayores de 0,5 en valor absoluto	65
Tabla 3.17 Puntuaciones factoriales obtenidas para cada muestra	68
Tabla 3.18 Resumen de concentraciones medias de Cd, Hg, Zn, As y Pb en las 3 regiones obtenidas en el análisis clúster de muestras. En rojo las concentraciones relevantes en cada región.	77



RESUMEN

En el presente estudio se realiza la reconstrucción temporal de la contaminación medioambiental en la ría de Villaviciosa (Asturias) mediante la evaluación de la concentración de elementos traza en un registro vertical de sedimentos.

Para llevar a cabo el estudio, se perforó un sondeo en la zona de la Ensenada de Selorio, obteniéndose un testigo de 1,90 m. Las muestras tomadas se sometieron a un análisis multielemental por parte de un laboratorio externo especializado. El conjunto de datos obtenidos se trataron estadísticamente mediante el software estadístico SPSS, con la finalidad de facilitar la interpretación y análisis de resultados. En primera instancia, se realizó el tratamiento univariado de cada una de los elementos, para posteriormente, efectuar el análisis multivariado; se aplicó el método factorial, que permite reducir el número de variables originales e identificar estructuras latentes y el método clúster que determina agrupaciones o conglomerados en el conjunto de datos.

El análisis estadístico realizado revela la existencia de dos asociaciones geoquímicas antropogénicas: (a) asociación geoquímica de Hg y As presente en las muestras de la parte superficial. Esta asociación sugiere que la zona ha sido afectada por la contaminación generada por la minería del Hg y las actividades industriales; y (b) asociación geoquímica de Cd, Zn, Pb predominante en la zona subsuperficial del suelo. Se deduce que el medio ha sido afectado por las emisiones procedentes de la industria productora de Zn presente en la región.



1 INTRODUCCIÓN

La actividad humana ha causado un importante aumento de la carga de metales pesados en el medio ambiente, en particular, a partir del periodo industrial (Nriagu, 1996). La contaminación por metales pesados comenzó en Europa a principios del siglo XIX, experimentando un notable aumento durante el siglo XX hasta finales de siglo, momento en el que se reduce la concentración de ciertos contaminantes –como el Pb– coincidiendo con la implantación de medidas de protección medioambiental (Nriagu, 1996; Yang y Rose, 2003; Yang y Rose, 2005).

El estudio de los registros de elementos traza¹ en sedimentos es de gran utilidad para la reconstrucción del impacto ambiental causado por la acción humana en una región por varios motivos:

- La documentación existente sobre la contaminación generada en los inicios de la actividad industrial es escasa.
- La protección ambiental se ha descuidado a lo largo de la historia, incluso en la segunda mitad del siglo XX cuando la vigilancia de la contaminación ha sido técnicamente posible.

La acumulación de metales pesados en diferentes tipos de sedimentos en ambientes acuáticos ha sido intensamente estudiada en los últimos años. Los sedimentos son una parte esencial de los medios acuáticos (Brils, 2004), pueden actuar no sólo como un sumidero de una amplia variedad de sustancias químicas (Gibbs, 1977) sino también como una fuente potencial secundaria de contaminantes (Ridgway y Shimmiel, 2002a). Pueden reflejar fenómenos naturales (p.ej. cambios en el nivel del agua) o procesos inducidos por el hombre (p.ej. explotaciones mineras, aumentos demográficos, desarrollo industrial). Aunque en ambos casos, los fenómenos postdeposicionales, así como de la capacidad de retención del propio sedimento (textura, composición, reacciones de oxidación/reducción adsorción/desadsorción, etc.) pueden perturbar en cierto grado el registro sedimentario de elementos (Cundy, Croudace, Cearreta y Irabien, 2003).

Los análisis de elementos traza en sedimentos han aportado numerosos datos sobre la influencia antrópica, sobre la evolución climática y sobre el contenido de metales en la atmósfera ya desde los inicios de la actividad minera y metalúrgica (Nriagu, 1989). De hecho, diversos estudios han revelado que la contaminación atmosférica de origen antrópico por elementos pesados, como el Pb, Zn y Cu, comenzó en Europa hace por lo menos 3 000 años (Martínez-Cortizas, Pontevedra-Pombal, García-Rodeja, Novoa-Muñoz y Shotyk, 1999; Weiss, Shotyk, Cheburkin, Gloor y Reese, 1997). La diferenciación entre los efectos de la contaminación antrópica y los aportes de elementos traza meramente naturales no es sencilla. Así por ejemplo,

¹ En geoquímica, elemento químico cuya concentración es menor de 1000 partes por millón o menor del 0,1 % de la composición de una roca.



la presencia de Hg en la atmósfera está ligada a la combustión de carbón y a la minería y metalurgia de mercurio (Roos-Barraclough et al., 2002).

Los estudios de elementos traza se han llevado a cabo en diferentes sedimentos, siendo lo más efectivos los sustratos más finos, con menor erosión y bioturbación. Los medios más empleados son:

- Los sedimentos de los lagos: pueden proporcionar información espacial y temporal sobre la concentración de metales pesados procedentes de la deposición atmosférica local o de fuentes remotas (Zhang, Liu, Shen, Cao y Li, 2012).
- Los sedimentos fluviales: son otra fuente importante de información sobre impactos en el medioambiente (Grosbois, Meybeck, Lestel, Lefèvre y Moatar, 2012; Macklin, Ridgway, Passmore y Rumsby, 1994; Miller, 2013; Swennen y Van der Sluys, 2002).
- Las turberas: representan en general ecosistemas de evolución estable, sostenida durante miles de años, en los que la materia orgánica se acumula y se transforma, permitiendo la deposición de contaminantes atmosféricos (López-Días, Urbanczyk, Blanco y Borrego, 2013; Martínez-Cortizas, Pontevedra-Pombal, Muñoz y García-Rodeja, 1997; Martínez-Cortizas et al., 1999; Ortiz, Gallego, Torres, Díaz-Bautista y Sierra, 2010).
- Los estuarios: son restos de antiguos valles fluviales que han sido inundados debido a variaciones en el nivel del mar. Son de especial interés para la población humana debido a su importancia económica (turismo, pesca, puerto etc.) y su interés biológico (Perillo, Wolanski, Cahoon y Brinson, 2009).

En ellos se acumula y preserva materia orgánica a lo largo del tiempo, lo que los convierte en registros excepcionales del medio ambiente en el pasado. La acción humana ha modificado fuertemente a lo largo de la historia estos entornos. No obstante, las zonas no perturbadas ofrecen un gran potencial para reconstruir la contaminación de una región (contaminación atmosférica y acuática) puesto que proporcionan un sustrato estable para el depósito de sedimentos predominantemente finos, con una reducida erosión (Caccia, Millero y Palanques, 2003; Ridgway y Shimmiel, 2002b; Valette-Silver, 1993). Aunque la interpretación de los datos presenta ciertas dificultades debido a los fenómenos postdeposicionales propios del estuario (Eggleton y Thomas, 2004; Farmer, 1991).

En el SW de Europa los datos históricos sobre contaminación que se disponen son reducidos, consistiendo básicamente en registros de emisiones específicos de cada país relativamente recientes, en torno a la década de 1970 (Pacyna, Breivik, Münch y Fudala, 2003; Pacyna et al., 2007). En la Península Ibérica se han realizado estudios de sedimentos en lagos a gran altitud (Fernández, Rose, Vilanova y Grimalt, 2002) y turberas (Gallego, Ortiz, Sierra, Torres



y Llamas, 2013; Martínez-Cortizas et al., 1997; Martínez-Cortizas et al., 1999) proporcionando una información muy limitada de las emisiones a escala regional.

El presente estudio geoquímico pretende la reconstrucción temporal de la concentración de elementos traza mediante un registro vertical de sedimentos del estuario de Selorio (ría de Villaviciosa, Asturias). Este lugar es un buen ejemplo de estuario que históricamente ha sido sometido a la presión humana, derivada fundamentalmente de la actividad minera e industrial. Trabajos similares han sido ampliamente empleados para la reconstrucción medioambiental de diferentes zonas costeras en todo el mundo (Cearreta et al., 2002; Di Gregorio, Niello, Huck, Somacal y Curutchet, 2007; Fung y Lo, 1997; Goldberg et al., 1978; Roy y Crawford, 1984).

El objetivo es aportar información adicional sobre la evolución de la contaminación en la zona occidental de la Cornisa Cantábrica, donde los trabajos realizados hasta el momento son bastante escasos. Asimismo, al tratarse de un ambiente costero, su caracterización medioambiental es de gran interés, ya que:

- No solo se ve afectado por contaminación puntual, sino que también recibe subproductos de la actividad humana procedentes del interior del continente (aporte esencialmente fluvial).
- Como consecuencia del incremento de la población humana, se ve sometido a una presión creciente. Se estima que en el año 2030 el 50 % de la población mundial vivirá a menos de 100 km de la costa (Adger, Hughes, Folke, Carpenter y Rockstrom, 2005).



2 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente estudio es la reconstrucción temporal de la contaminación medioambiental en la ría de Villaviciosa (Asturias) mediante la evaluación de la concentración de elementos traza en un registro vertical de sedimentos.

Como objetivos parciales, que permiten la consecución del objetivo principal, cabe destacar:

- Diseño y ejecución de campaña de muestreo.
- Preparación de muestras representativas de sedimentos para análisis multielemental en laboratorio.
- Aplicación de la estadística univariante y multivariante para la identificación de grupos de elementos químicos de origen común: natural o antrópico.
- Búsqueda de hipótesis que permitan explicar, a partir de los resultados obtenidos por dicho análisis estadístico, su interrelación con los efectos de la actividad humana sobre el medio ambiente.



3 CONTENIDO DEL ESTUDIO

3.1 Área de estudio

3.1.1 Ría de Villaviciosa

La ría de Villaviciosa se localiza en el Principado de Asturias en el término municipal de Villaviciosa (Figura 3.1).

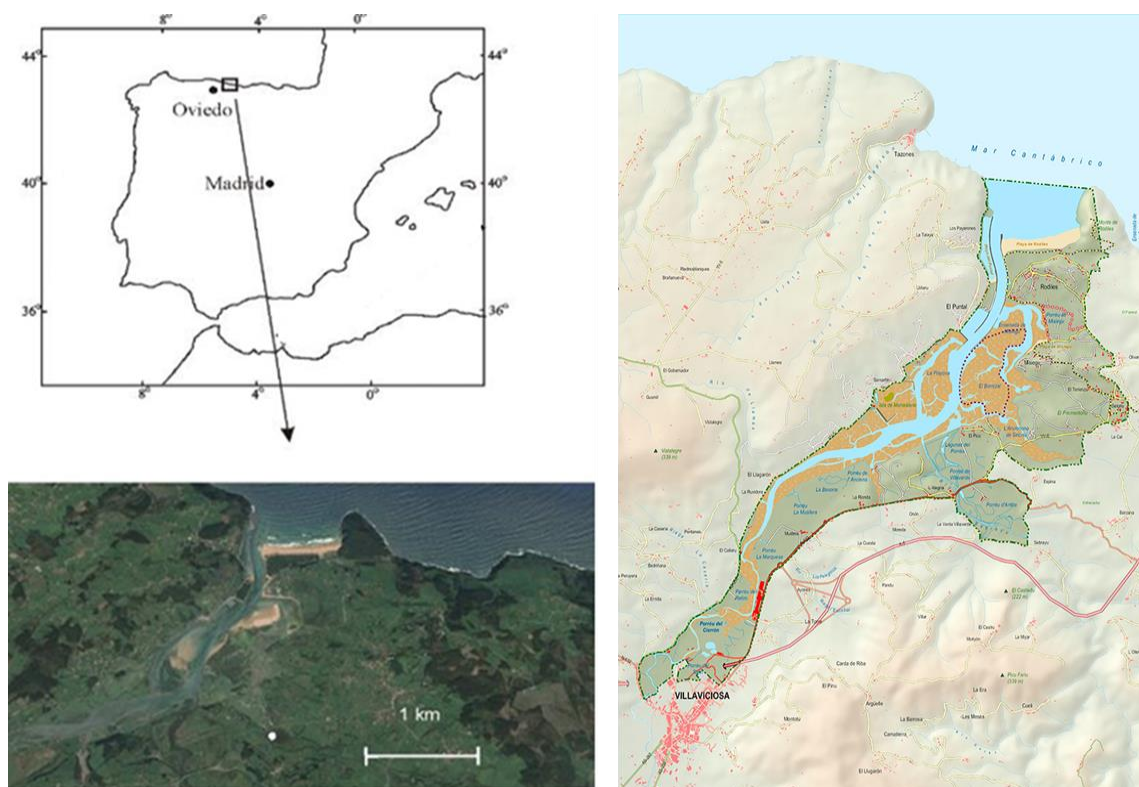


Figura 3.1 Localización geográfica y vista aérea de la Ría de Villaviciosa

La ría posee comunidades vegetales halófilas consideradas como hábitats de interés comunitario por las Directivas 92/43/CEE² y 97/62/CE³, relativas a la conservación de los hábitats naturales y de la fauna y flora silvestres. El espacio protegido comprende un área costera de 1085 ha, limitado al sur por el núcleo urbano de Villaviciosa y al norte por el mar Cantábrico.

El interés faunístico es también muy alto, la presencia de algunas especies nidificantes y las comunidades de invertebrados marinos son también de gran valor e importancia de la ría, por todo ello, en el año 1995 fue incluido en la Red Regional de Espacios Naturales Protegidos del

² Directiva 92/43/CEE del Consejo de 21/05/1992 sobre la conservación de los hábitats naturales y la fauna y la flora silvestre. D.O. L206 22.07.92.

³ Directiva 97/62/CE del Consejo de 27/10/1997 que traslada la adaptación al progreso técnico y científico de la Directiva 92/43/CEE sobre la conservación de los hábitats naturales y la fauna y la flora silvestre. D. O. L206 22.07.92.

Principado de Asturias bajo figura de Reserva Natural Parcial⁴. Además, este espacio está catalogado como LIC (Lugar de Interés Comunitario) y ZEPA (Zona de Especial Protección para las Aves).

Como ocurre con casi toda la totalidad de los estuarios cantábricos, sobre este sistema se superpone un modelado antrópico que ha modificado las condiciones naturales originales del estuario (Figura 3.2). Las presiones antrópicas más importantes en extensión se relacionan con la demanda de terrenos de marisma para su uso como zonas de pasto y cultivo, habiéndose desecado una superficie que representa cerca del 35%. A este aprovechamiento agropecuario hay que sumar otros impactos más severos ligados al desarrollo industrial (fábricas de Nestlé y Sidra Gaitero), al crecimiento de la localidad de Villaviciosa así como la construcción de viales (ejemplo, la construcción de la autovía A8, que atraviesa la cola estuarina mediante un falso túnel subterráneo) que han ocupado una superficie estuarina del 7%.

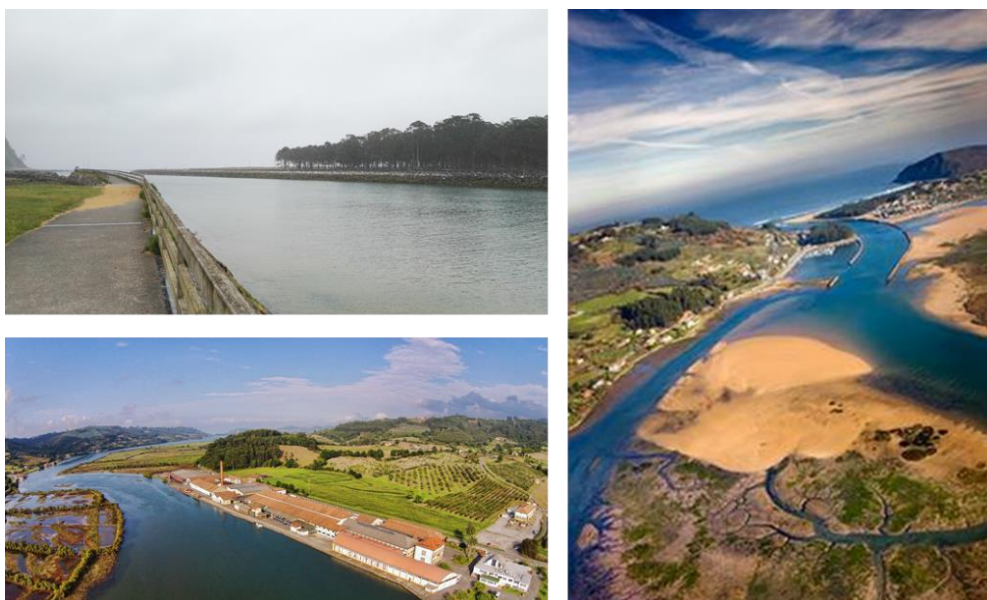


Figura 3.2 Aspecto actual de la ría; se pueden apreciar las diferentes alteraciones de carácter antrópico

La ría presenta varias elongaciones laterales por la zona oriental, representadas por las enseñas de Sebrayo, Selorio y Misiego, a través de las cuales el estuario se ensancha debido a la desembocadura de pequeños arroyos laterales. El presente estudio se sitúa en la ensenada de Selorio.

⁴ Decreto 61/95 de 25 de abril de 1995 por el que se declara la Reserva Natural Parcial de la Ría de Villaviciosa.

3.1.1.1 Evolución histórica

El origen de la ría se remonta al último período glacial würmiense⁵, en el que la congelación de las aguas hizo que el mar se retirase. Una vez pasada la glaciación, el deshielo trasladó la línea de costa varios kilómetros tierra adentro para retirarse después, poco a poco, hasta su nivel actual dejando una zona húmeda que ha tenido mucha influencia en la evolución histórica de la zona.

El estuario de Villaviciosa ha tenido un protagonismo esencial en la organización del poblamiento de la villa y su concejo, ya desde los primeros asentamientos en el Asturiense (7340-4000 a.C.), así como en su actividad comercial, desarrollada entre el siglo XVI y los años treinta del XX a través de la navegación de cabotaje.

La convivencia entre el hombre y la ría no plantea fricciones hasta los años sesenta del siglo XIX, cuando se emprende la subasta y el relleno de las llanuras mareales dentro de la desamortización general de Madoz, de cuya ejecución son fruto los actuales “porreos” que bordean el cauce (Arce, 1997).

Posteriormente, en las décadas de 1870 y 1880 se gestan unas obras de canalización ideadas para solventar los problemas de navegabilidad que planteaba la colmatación del estuario. La necesidad de recuperar la navegabilidad de la ría hasta la propia villa y su condición de vía económica⁶ llevó a concebir el proyecto de su canalización (sobre el canal principal), con el principal objetivo de hacer del estuario de Villaviciosa un puerto carbonero, conectado por ferrocarril con Lieres. Se pretendía construir un canal artificial de 8 km de largo y 100 m de anchura. Las obras fueron adjudicadas con demora, en 1892, y llevadas a cabo a lo largo de casi cuatro décadas con continuas y prolongadas interrupciones, fruto de las cuales sólo se consumó una mínima parte del proyecto: se acanaló la desembocadura y se construyó una dársena en El Puntal. También se llevó a cabo el confinamiento de la ensenada oriental de Misiego, comunicada por un paso artificial desde el margen oriental del canal principal. Las obras supusieron la progradación de la barrera arenosa confinante hacia el N con la creación del nuevo campo dunar (externo) de Rodiles y su playa activa correspondiente.

La industrialización de principios de siglo que impulsó la economía local, trajo a la larga los serios problemas de contaminación por vertidos que, junto con episodios de caza abusiva, crearon una situación crítica a principios de los años setenta, actualmente superada en virtud de obras de saneamiento y medidas proteccionistas, si bien la primera problemática persiste en términos significativos (Arce, 1997).

⁵Las glaciaciones wurmienses son periodos de frío intenso del Paleolítico, que se dividen en: Würm I, Würm II, Würm III. Este periodo comenzó hace 110 000 años y terminó hace 10 000 años, con ellas se considera terminado el Pleistoceno.

⁶A través del estuario de Villaviciosa se descargaba carbón procedente de las Cuencas Mineras del centro de Asturias que, finalmente, era transferido a barcos de mayor porte en el embarcadero antiguo de El Puntal para su transporte por mar.



A continuación, se recoge una descripción geomorfológica detallada de la ría con anterioridad y posterioridad a las obras de canalización, basándose en el estudio realizado por Flor Blanco y Flor (2009).

3.1.1.2 Estuario antiguo

Originalmente, con anterioridad a la construcción de la escollera (Figura 3.3), la barrera confinante original estaba situada en una posición más meridional. La playa tenía una orientación NE-SO, desarrollando un campo principal de dunas alargado en dirección NE-SO en lo que representaba la barrera confinante, salvo el ápice más oriental que construyó a modo de un gancho en planta adaptado a la dinámica mareal; la longitud era de 250 m y la anchura media de 115 m. Las culminaciones topográficas llegaron a 6,5 m hacia la mitad del campo dunar, estableciéndose la media en una altura de 5,5 m, aproximadamente.



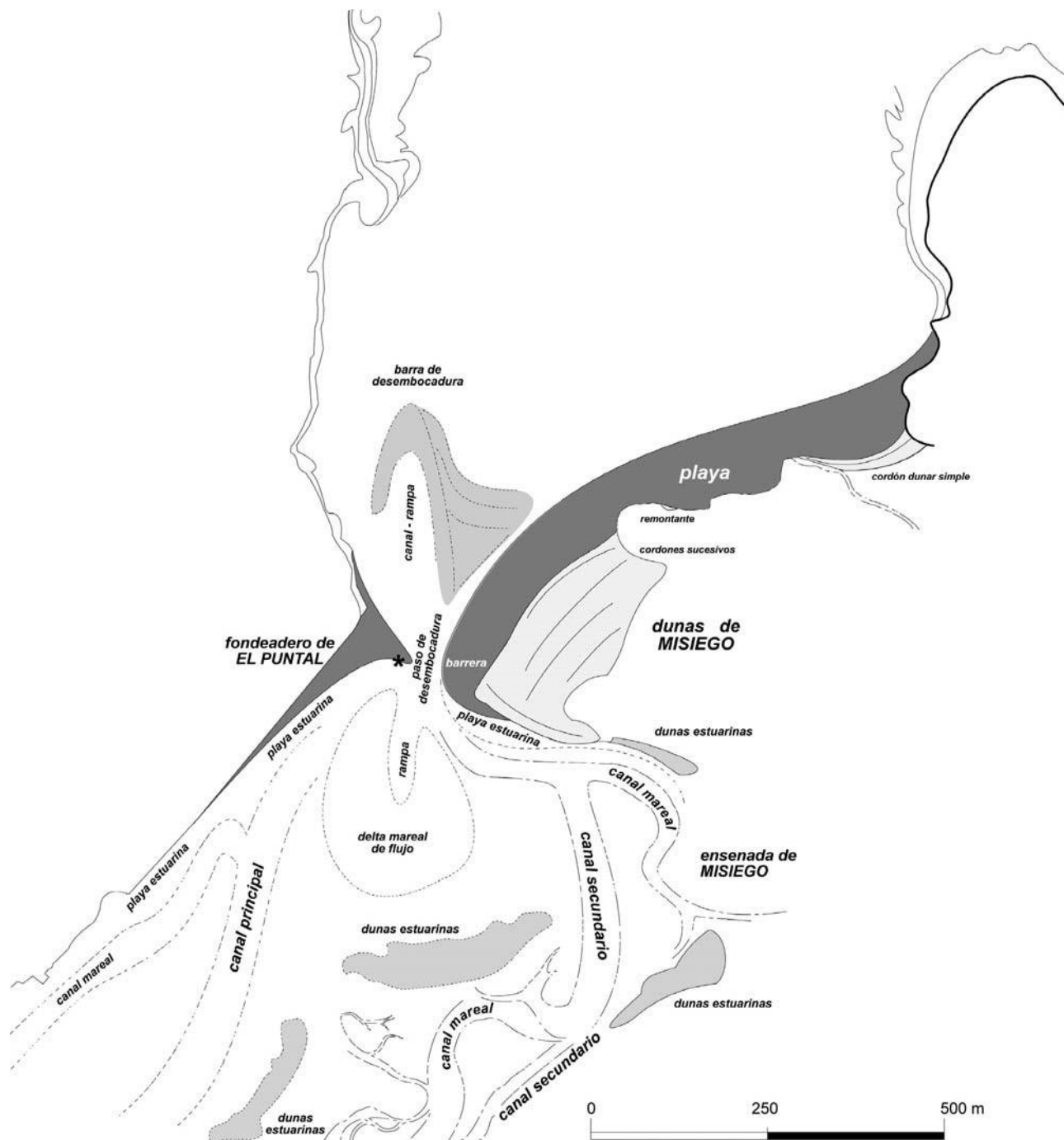


Figura 3.3 Reconstrucción morfológica de las unidades morfosedimentarias y dinámicas del tramo inferior del estuario de Villaviciosa, en condiciones previas a las obras de canalización (Flor Blanco y Flor, 2009). La ensenada de Selorio -objeto de estudio- se sitúa al SE del mapa (no incluida)

Se presentaban otras acumulaciones dunares, tanto como dunas estuarinas en la ensenada de Misiego en diferentes sectores y por componentes de vientos del SO y NE como en el centro y porción oriental de la playa expuesta. Estas últimas estaban constituidas por un reducto de dunas remontantes adosadas a una ladera relativamente pendiente, hacia el centro de la playa, y un cordón dunar en el extremo oriental que cierra un valle ciego. Las crestas alcanzaban anchuras



variables de 6 a 9 m y alturas nunca superiores a 2 m y se disponían con alineaciones subparalelas indicativas de un proceso más o menos continuado de progradación.

Cabe deducir que ya existía la barra de desembocadura por cuanto las labores de construcción de la escollera y prolongación del canal principal buscaban, como se sigue razonando en el presente, alcanzar mayores calados, evitando que esta estructura se construyera de nuevo. Su geometría en planta diferiría notablemente de la actual ya que, debido a la orientación de la playa de Rodiles en aquel entonces con una tendencia NE-SO, la refracción y la deriva de playa no serían capaces de construir una barra N-S, como en la actualidad. El rompiente de ola revela que la geometría oriental sería similar a la actual, con el brazo oriental apoyado e indisolublemente unido al bancal de la terraza de bajamar con la correspondiente refracción del oleaje. El paso de desembocadura sería estrecho entre la antigua playa de Rodiles y seguiría una dirección NE-SO, y otra playa más estrecha, hoy inexistente, cerrándose por el costado occidental.

El canal principal se ubicaría por ese mismo costado, motivo por el cual ese fondeadero servía como punto de acceso al puerto de El Salín en Villaviciosa. Los canales secundario y mareales de la margen oriental tendrían una distribución algo similar, con la excepción del ligado a la ensenada de Misiego que sería posteriormente seccionada para incorporarla como un porreo más. Entre los canales principal y secundario se construiría un delta de flujo, vinculado con el paso de desembocadura a través de su rampa de alto flujo. Éste era también sustancialmente distinto ya que, en aquellas condiciones libres se extendería siguiendo el eje estuarino, mientras que el actual lo hace dentro de la ensenada de Misiego, activándose justamente en sentido perpendicular hacia el E.

Buena parte de las dunas estuarinas existirían, aproximadamente en su ubicación actual, pero con superficies menores, ya que algunas como las de los costados meridional y suroccidental tienen una distribución más acorde con las amplias superficie de deflación, las primeras en relación con la posición del antiguo delta de flujo mareal.

3.1.1.3 Estuario actual

La imagen geomorfológica actual (Figura 3.4) difiere notablemente de la anterior (Figura 3.3) ya que, desde la finalización de las obras en la escollera del tramo inferior estuarino, todo el conjunto del complejo de desembocadura migró mar afuera, girando desde una dirección NE-SO a la ENE-OSO actual, y algunas unidades morfosedimentarias y dinámicas de la bahía arenosa cambiaron radicalmente, se generaron en otras áreas o aparecieron formas nuevas.



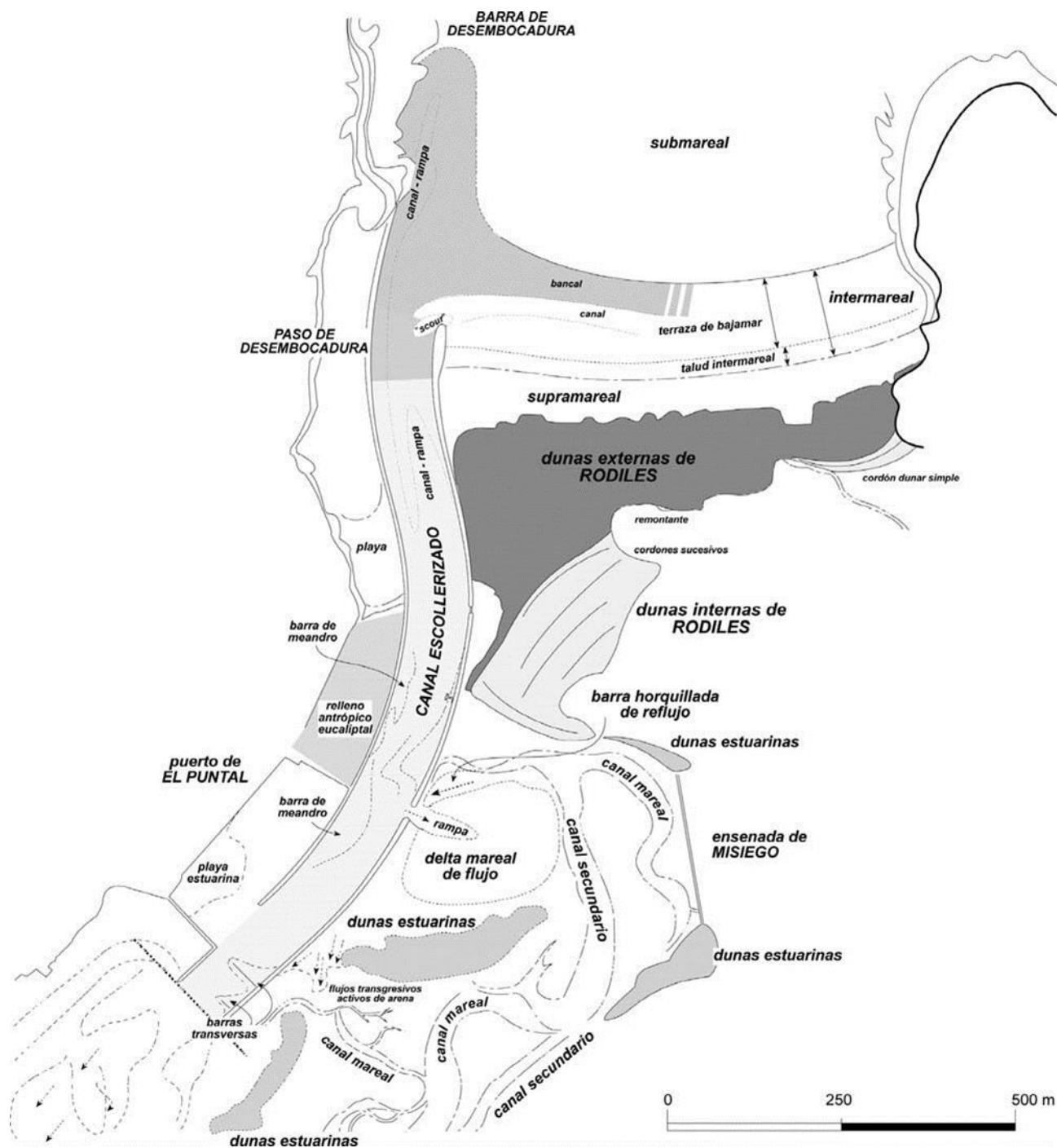


Figura 3.4 Reconstrucción morfológica de las unidades morfosedimentarias y dinámicas del tramo inferior del estuario de Villaviciosa sobre la orto-foto de 2007 (Flor Blanco y Flor, 2009). La ensenada de Selorio -objeto de estudio- se sitúa al SE del mapa (no incluida)

La barra de desembocadura de reflujo, que actualmente origina un grave problema de navegación en la desembocadura externa, se cierra en la isobata de 6,0-7,0 m, pero se vuelve menos profunda y amplía, como un brazo arenoso de dirección N-S, a medida que se ancla en la franja de la terraza de bajamar de la playa de Rodiles. La deriva sedimentaria principal de carácter



longitudinal de la playa se mueve hacia el O, lo que unido al refluo marea, construye el brazo derecho de la barra muy poco profundo, causante de las mayores rompientes del oleaje.

En el área exterior, el paso de desembocadura, enlace de la barra de desembocadura y el canal principal, se ubica en la margen occidental. Las anchuras medias en la mitad exterior son de entre 40 y 70 m. La barra lateral más externa que se adosa al dique oriental llega a aflorar unos decímetros en las bajamares vivas y sus anchuras son cercanas a los 65 m, decreciendo aguas arriba hasta desaparecer en una longitud de 280 m; toma una planta triangular alargada ligeramente convexa hacia el eje del canal.

En la margen izquierda, donde antiguamente había un frente acantilado con depósitos de gravas y cantos, se ha formado una ensenada paralela entre aquél y el dique occidental, actualmente muy arruinado, que está comunicada libremente en su extremo N y permite el intercambio marea. Se ha generado una playa arenosa muy abrigada en la parte interna con un manto dunar tabular de pequeño espesor —del orden de centímetros a decímetros— que no rebasa los 2 000 m², mientras que el resto de su superficie está constituido por arenas y arenas limosas. Esta porción comprendida entre la playa y el puerto de El Puntal fue objeto de rellenos y de la plantación de un eucalipto. Hacia el S, se sustituyó el antiguo fondeadero con un puerto de planta rectangular, conectado con el canal principal en su parte meridional. Se ha colmatado con arenas finas en su proyección interna respecto a la bocana en lo que representa una playa estuarina que evoluciona hacia el interior, a modo de una llanura marea, con facies de fangos que se dragan para el puerto deportivo en fase de ampliación.

La interrupción que presenta la escollera oriental del canal principal facilitó la formación del nuevo delta marea de flujo y la pequeña barra horquillada, adosada en el tramo septentrional, dentro de la ensenada de Misiego, que intenta conectar con la margen izquierda del canal secundario en su tramo inferior. Tanto las dunas de «El Bornizal», como las asociadas a las franjas de playas estuarinas de Misiego, tendrían una posición y aspecto similar, aunque incorporando nuevas aportaciones arenosas. No es así con las situadas en los bordes SE y NE de esta ensenada que fueron aisladas con muretes y las primeras parcialmente destruidas.

El canal principal experimentó un alargamiento considerable, además de fijar definitivamente sus márgenes, momento a partir del cual se segregaron las franjas propias del lecho de las barras arenosas laterales, algunas con cierto carácter meandriforme, aunque los flujos y reflujos imponen una tendencia a simplificar sus formas. A pesar del confinamiento, lecho y barras siguen trazas sinuosas en planta que, en la apertura del dique sobre Misiego, sufren una adaptación, en cierto modo brusca, al generarse una depresión alargada por el refluo de la ensenada que excava hasta los 8 m de profundidad, las máximas registradas en este canal; tiene una traza orientada al NO, pero se arquea con la convexidad hacia el SO desde el confinamiento entre ambos diques.

En el extremo S del canal principal, se han estabilizado dos barras transversas constituidas por fondos de gravas y gravillas que muestran una gran estabilidad. Justo en la parte septentrional donde termina el dique E, se genera una depresión asimétrica («scour»), probablemente debida



a la reflexión del oleaje sobre el morro del dique; tiene una forma de ojal, alineándose según el eje mayor en dirección ENE-OSO, cuya mayor profundidad se alcanza hacia el paso de desembocadura con desniveles de hasta 1 m respecto a las isobatas circundantes.

3.1.2 Ensenada de Selorio

El presente estudio se desarrolla en la ensenada de Selorio enmarcada en la ría de Villaviciosa. La ensenada se caracteriza por el depósito de sedimentos predominantemente finos, con una reducida erosión.

3.1.2.1 Contexto geográfico

La ensenada de Selorio (Figura 3.5) se encuentra situada en la margen derecha de la ría de Villaviciosa a unos 2,5 km de la bocana desarrollada a favor de la desembocadura del arroyo Fumpalaín, en la que se genera un estrecho brazo estuarino, con orientación NO-SE, de algo más de 1 km de longitud.





Figura 3.5 Ubicación ensenada de Selorio dentro de la ría de Villaviciosa (rayada en amarillo)

En la zona media de esta ensenada se ubicaba un molino de marea, que estuvo en funcionamiento hasta mediados del siglo pasado. El ensanche de la actual carretera (VV-6) que discurre sobre las antiguas compuertas del molino ha dividido la ensenada en dos zonas: una zona externa bien conservada y una zona interna de 9 ha parcialmente desecada.

Durante los años de operación del molino, la ensenada era inundada durante las pleamares por el agua que entraba a través de las compuertas. Cuando la marea alcanzaba el punto más elevado se cerraban las compuertas y se embalsaba el agua hasta la bajamar, momento en que

se abrían las compuertas y se aprovechaba la energía del agua retenida. Este proceso originaba una zona permanentemente inundada que sufría pequeñas variaciones en el nivel del agua.

Tras las obras en la carretera actual (Figura 3.6), cuatro de las cinco compuertas fueron clausuradas, quedando únicamente habilitada la ubicada en el sector más septentrional de la carretera. En la actualidad, dicha compuerta se encuentra parcialmente tapiada, limitando el paso del agua a través de dos pequeños conductos que permiten la entrada y salida de las mareas y la evacuación de las aguas del arroyo.



Figura 3.6 Carretera VV-6 (izquierda) situada sobre las compuertas clausuradas del antiguo molino (derecha).

Los elementos antrópicos introducidos originaron la transformación de una zona de cerca de 9 ha que presentaba características de llanura intermareal fangosa hacia terrenos de marisma, de uso agropecuario hasta finales del siglo XX.

3.1.2.2 Caracterización ambiental

El estuario presenta un predominio de los procesos mareales frente a los fluviales asociado a la desembocadura de un río de pequeña entidad. Este hecho provoca que el grado de salinidad de sus llanuras mareales sea muy elevado, fomentando el desarrollo de comunidades vegetales halófilas y subhalófilas. La construcción de la carretera modificó la flora y fauna de la zona, generándose dos ambientes en las proximidades a la infraestructura vial: zona de marisma subhalófila adyacente a la carretera, que se encuentra con un permanente encharcamiento a causa del mal funcionamiento del desagüe, y un ambiente de naturaleza higrófila dulceacuícola en zonas más internas de la ensenada.

A continuación se describen en detalle las diferentes unidades geomorfológicas en las que se divide la ensenada de acuerdo a lo expuesto por Indurot (2006).

3.1.2.2.1 Terrenos estuarinos naturales

Estos terrenos se ubican únicamente en la zona externa de la carretera y son catalogados como naturales porque se trata de zonas que presentan una total conexión con la ría, ya que no existe ningún elemento antrópico que interfiera en la dinámica marina de la zona.

Desde el punto de vista geomorfológico, se distinguen las siguientes unidades (Figura 3.8):

- **Canal mareal:**



Unidad erosiva limitada por escarpes que representan las márgenes del canal mareal (Figura 3.7). En las zonas externas el canal alcanza una anchura de hasta 35 m con márgenes suaves que no superan los 0,5 m.

- **Llanura intermareal fangosa:**

Es una unidad sedimentaria representada por superficies formadas fundamentalmente por arcillas y limos (Figura 3.7). Se desarrollan en la zona intermareal inferior, ocupando los sectores más bajos de los estuarios y son inundadas diariamente, limitando el crecimiento de vegetación (Viles y Spencer, 1995), únicamente en los sectores algo más elevados se desarrollan pequeñas praderas de *Spartina marítima*.

La ubicación de la ensenada en el conjunto del estuario y la intensa actividad mareal que soporta, suponen el importante desarrollo de esta unidad, que ocupa una superficie de 27,67 ha (el 76% de la ensenada).

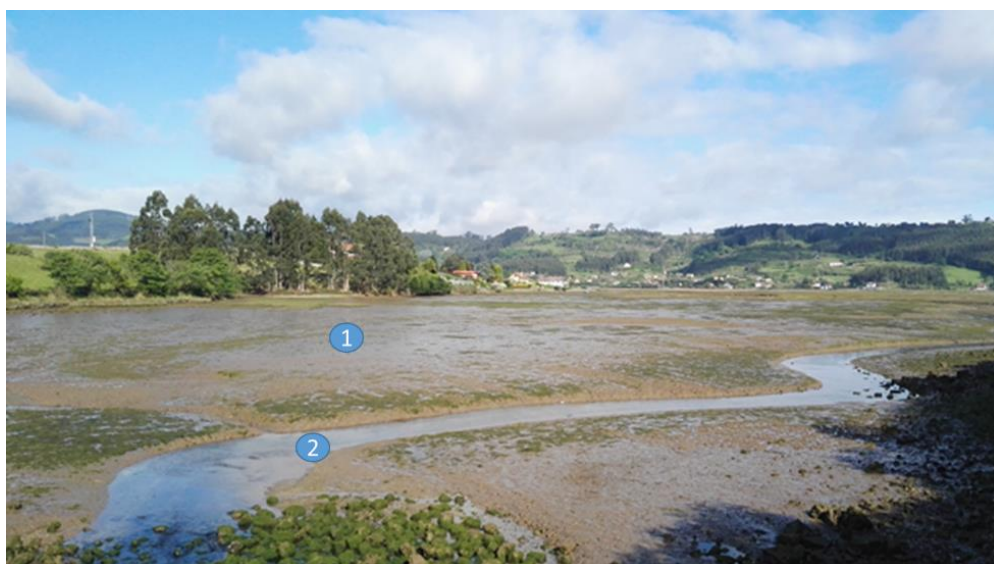


Figura 3.7 Llanura intermareal fangosa (1). Canal mareal (2)

- **Marisma:**

En el límite de la llanura con el talud que delimita el ambiente estuarino, aparece una pequeña franja de terreno más elevado con una menor afección mareal que permite el asentamiento de vegetación (*Halimione portulacoides* y *Juncus maritimus*). Ocupa una superficie de 0,90 ha, lo que representa el 2,5% del total de la ensenada.

- **Talud intermareal estuarino:**

En ambas márgenes de la ensenada, el talud que delimita el ambiente estuarino (0,27 ha, que representan el 0,7% del estuario) manifiesta evidencias de actividad mareal y cuenta con elementos de vegetación halófila (*Suaeda vera*), lo que señala una afección de este talud por el ascenso y descenso de las mareas.



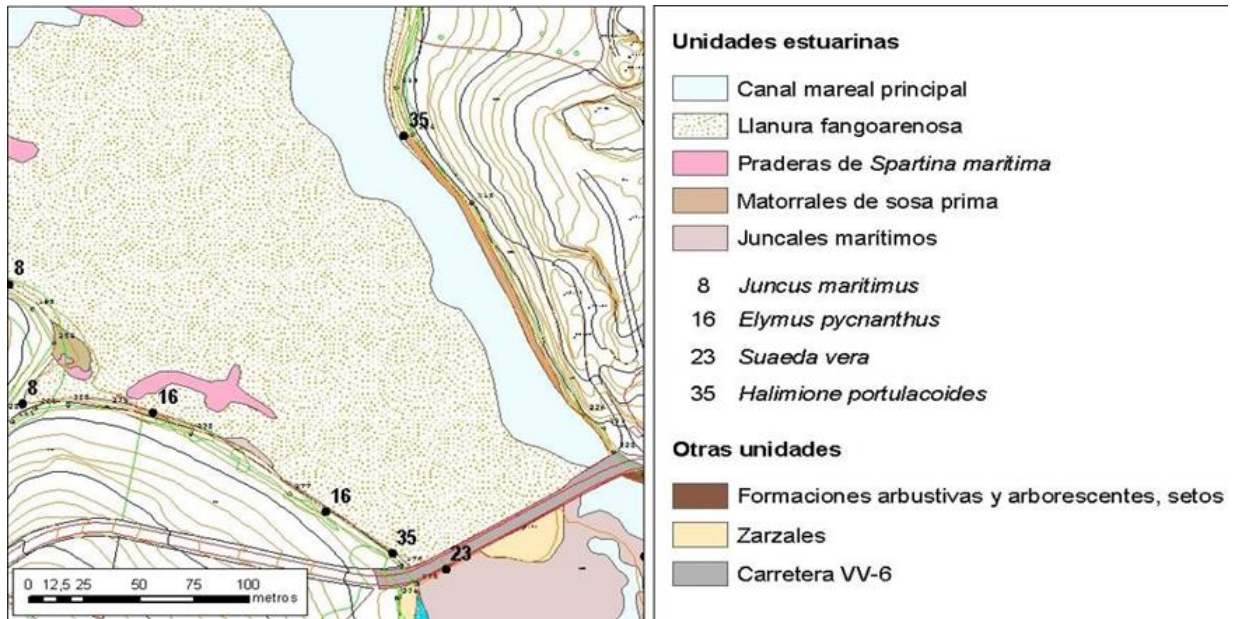


Figura 3.8 Cubierta vegetal de la ensenada por delante de la carretera (Indurot, 2006)

3.1.2.2.2 Terrenos estuarinos degradados

La naturaleza de los sedimentos en la parte interna de la ensenada junto con la altura topográfica de los terrenos en torno a los 2 m sitúa a los terrenos situados en la parte trasera de la carretera en un ambiente de tipo intermareal. La reducción de los aportes mareales impuesta por la carretera en la ensenada de Selorio ha condicionado una transformación de las llanuras intermareales fangosas a zonas de marisma. Las marismas empiezan a desarrollarse cuando las llanuras mareales fangosas alcanzan un nivel, relativo a las mareas, que permite su colonización por vegetación subaérea tolerante a la salinidad, extendiéndose de acuerdo con el grado de exposición, desde el nivel del mar principal y el nivel de agua más alto (Allen y Pye, 1992; Frey y Basan, 1985).

En las partes más retrasadas de la ensenada el continuo aporte de agua dulce que procede de las laderas circundantes y el deficiente drenaje de la ensenada, ha propiciado el desarrollo de una amplia superficie dominada por vegetación de tipo dulceacuícola.

Teniendo en cuenta su grado de afección por las mareas, dentro de la ensenada se pueden considerar dos zonas bien diferenciadas generadas por la interferencia de la carretera en las condiciones naturales (Figura 3.11):

- **Marismas**

En la parte trasera de la carretera (parte interna de la ensenada) y relacionado directamente con la zona de desagüe existente bajo la carretera, existe una superficie de 7,09 ha (el 19,4% del estuario) caracterizada por la presencia de vegetación halófila (Figura 3.9).





Figura 3.9 Marismas

La presencia de sedimentos predominantemente fangosos de características similares a los situados en la zona externa al cierre es, probablemente, asimilable a la existencia con carácter previo a la construcción del muro, de un ambiente intermareal del tipo llanura fangosa desnuda ocupando gran parte de la superficie de la ensenada. No se descarta que en las zonas laterales y de cola ligeramente más elevadas pudieran llegar a desarrollarse zonas de marisma. En ambos casos, representarían terrenos con una mayor afección mareal que la que presentan en la actualidad.

El dique y los diferentes usos a que se ha sometido la ensenada, han supuesto la potenciación de los procesos de sedimentación frente a los de erosión, lo que ha permitido su colonización por diferentes tipos de vegetación subhalófila. Así, en el tramo más próximo al dique, donde alcanza la entrada de aguas salinas, se ha generado un juncal de *Juncus maritimus* en cuya parte trasera aparece una orla de cañaverales de *Scirpus compactus* y *S. tabernaemontanii*, que marca la transición hacia los terrenos anegados por aguas dulces.

Destacar que los taludes que delimitan la parte interior de la ensenada, a diferencia de los localizados en la parte exterior de la carretera, no se ven afectados por el ascenso y el descenso de las aguas con la marea, por lo que no cuentan con elementos de carácter halófilo. En estos bordes estuarinos crecen zarzales (*Rubus* sp.pl.), formaciones arbustivas con avellanos (*Corylus avellana*), laureles (*Laurus nobilis*) y sauces (*Salix atrocinerea*), así como formaciones arbóreas lineares de alisos (*Alnus glutinosa*) y chopos (*Populus nigra*), formaciones todas ellas típicamente continentales.

- **Zona de transición dulceacuícola**

En la cola de este brazo estuarino, el embalsamiento de aguas dulces ligado a la carretera dificulta la llegada de las aguas salinas. Así, a pesar de que esta zona presenta características sedimentológicas netamente estuarinas y alturas entre 1 y 2,5 m, que la



sitúan en condiciones intermareales, la vegetación existente en la actualidad en este sector trasero refleja una dinámica predominantemente fluvial (Figura 3.10).



Figura 3.10 Zona de transición dulceacuícola

De este modo, existe una masa continua de vegetación habitualmente encharcada compuesta de amplios rodales de *Nasturtium officinale* y *Apium nodiflorum*, herbazales dominados por *Oenanthe crocata*, *Epilobium parviflorum* y varias especies de menta (*Mentha* sp.pl.), así como cañaverales bajos de lirio amarillo (*Iris pseudoacorus*). Finalmente, por detrás de la vegetación higrófila dulceacuícola se desarrolla un denso zarzal higrófilo en cuyo seno crecen algunos sauces (*Salix atrocinerea*) y chopos (*Populus nigra*).

Aunque en todo este sector trasero la vegetación dominante es de carácter dulceacuícola se han identificado algunos ejemplares de *Paspalum vaginatum*, elementos indicadores de su afección por las mareas, en un pequeño calvero junto al canal, residuo de lo que debió ser un prado subhalófilo.



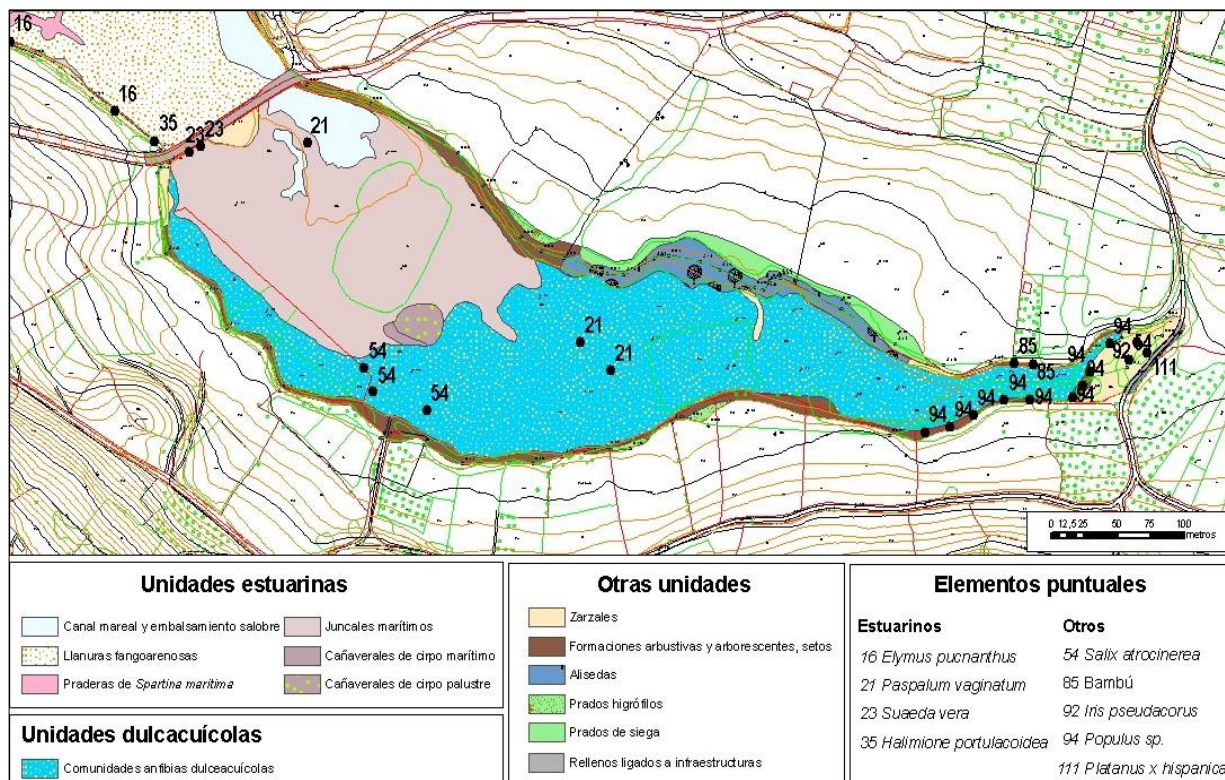


Figura 3.11 Cubierta vegetal de la ensenada por detrás de la carretera (Allen y Pye, 1992; Indurot, 2006)

3.1.2.2.3 Elementos antrópicos

Los elementos antrópicos cartografiados se relacionan con la presencia de viales que cortan la ensenada en dos puntos y rellenos puntuales.

Los viales ocupan una superficie de 0,14 ha dentro de la ensenada ligados a una carretera local que atraviesa la ensenada en el extremo ubicado aguas arriba de la ensenada y a la carretera VV-6. Los rellenos abarcan una superficie de unos 500 m² y se encuentran ubicados en el punto medio del trazado de la carretera que cruza la ensenada (Figura 3.12).





Figura 3.12 Ubicación de los elementos antrópicos en la ensenada de Selorio (Indurot, 2006)

3.1.2.3 Evolución reciente de la ensenada

Durante la segunda mitad del siglo XX la ensenada se caracterizó por la presencia de labores agropecuarias. La zona que en condiciones naturales debería representar una llanura intermareal con escasa o nula vegetación, estaba convertida en una zona con escasez de evidencias mareales, empleada como zona de prado y cultivo. Esta situación se vio favorecida por la presencia de estructuras de contención de las mareas habilitadas en las parcelas y rellenos en el entorno de la carretera que cruza la ensenada. La superficie ocupada por rellenos no es relevante en el conjunto de la ensenada (0,20 ha, 0,5% del área de estudio), no obstante, constituye un elemento externo que modifica la dinámica mareal y la vegetación, favorece el asentamiento de plantas invasoras, etc.

En la actualidad, la ensenada se caracteriza por el abandono de las labores agropecuarias, recuperándose en cierto grado los terrenos parcialmente desecados con anterioridad.

Las fotografías aéreas recogidas en Indurot (2006) correspondientes a los años 1956, 1995 y 2015 han permitido identificar los cambios producidos en la ensenada en la segunda mitad del siglo XX:



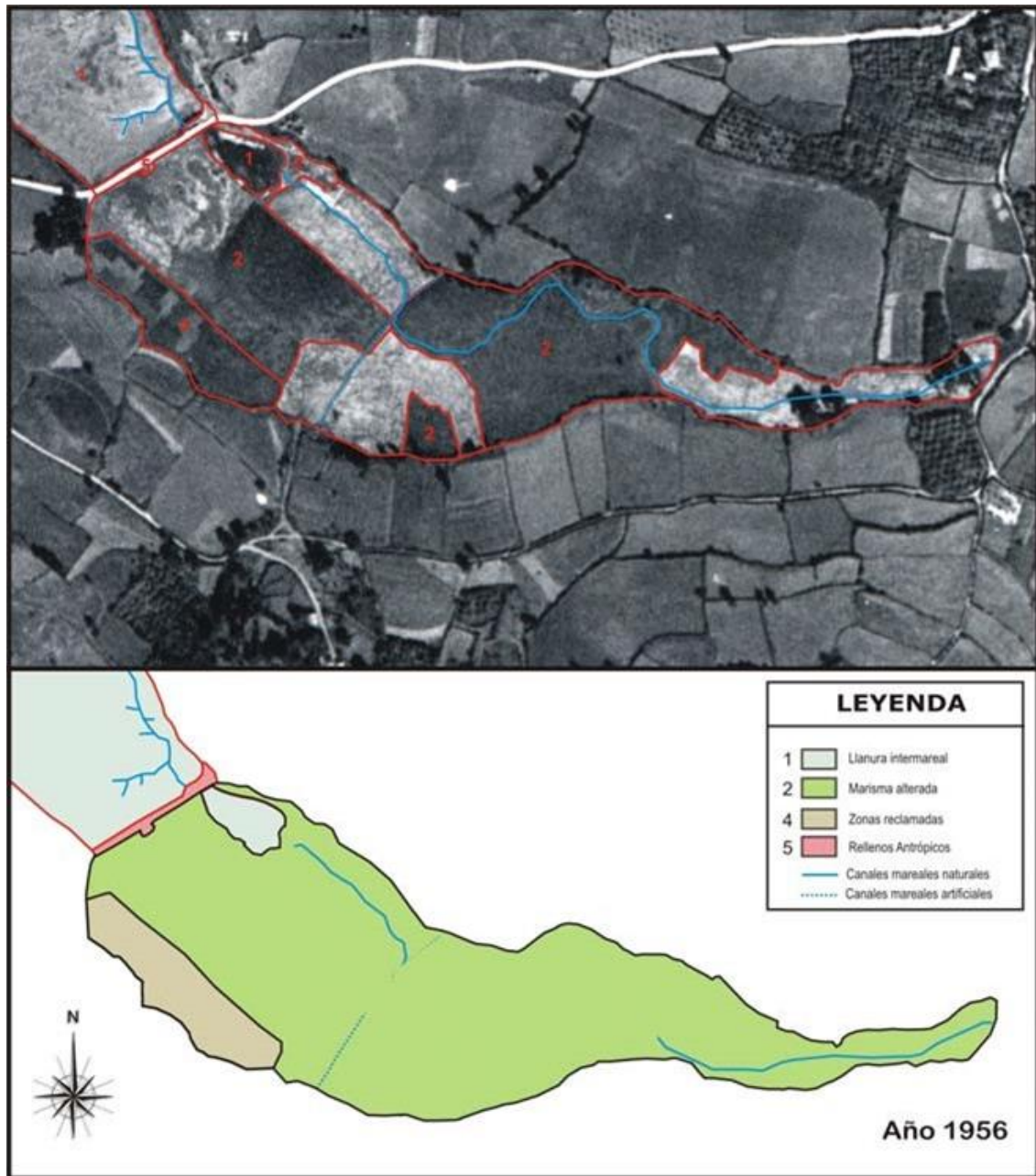


Figura 3.13 Interpretación de la ensenada de Selorio en el año 1956. (Fotografía original escala 1:33.000) (Indurot, 2006)

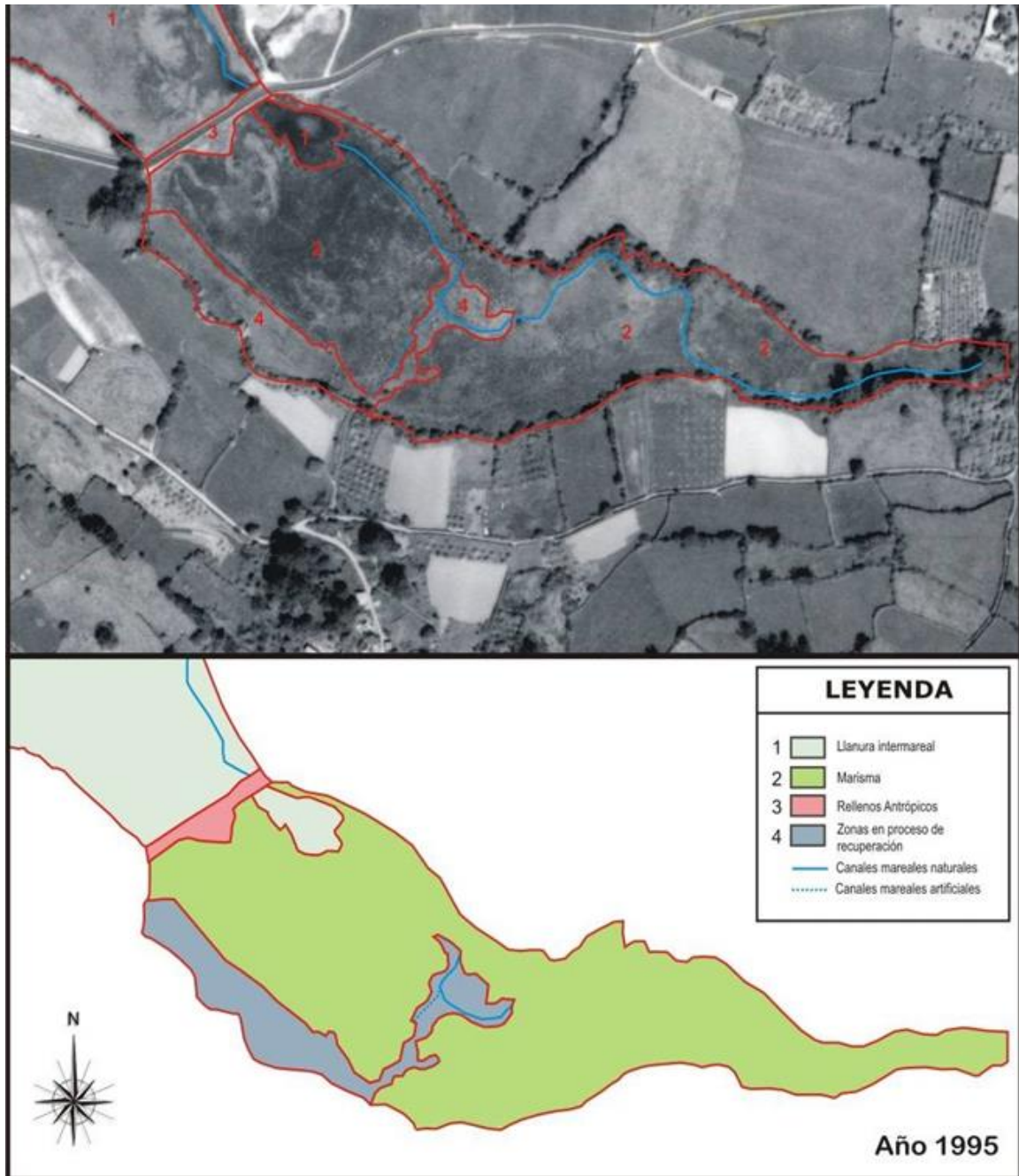


Figura 3.14 Aspecto e interpretación de la ensenada de Selorio en el año 1995. (Fotografía original escala 1:18.000). (Indurot, 2006)



Figura 3.15 Aspecto de la ensenada en el año 2015. Se observa el neto contraste existente entre los terrenos ubicados a ambos lados de la carretera. Además se observa el alto grado de abandono de los terrenos ubicados en el interior de la ensenada, donde apenas se marcan los límites de las parcelas.

3.2 Metodología

En el presente apartado se describe de forma detallada la metodología seguida en el desarrollo del estudio. Se trata de contextualizar la naturaleza de las técnicas y herramientas elegidas, es decir, exponer el camino escogido para abordar el objeto de estudio.

3.2.1 Campaña de muestreo

Para llevar a cabo el estudio, se perforó un sondeo en la zona de la Ensenada de Selorio (Figura 3.16), obteniéndose un testigo de 1,90 m. Previamente a la elección de esta ubicación, se perforaron pequeños sondeos desde la localidad de Villaviciosa y a lo largo de toda la ría. Se consideró el emplazamiento elegido como el más óptimo debido a:

- Presencia de material de grano fino.
- Emplazamiento sometido a condiciones de baja energía al encontrarse alejado de la corriente principal.
- Terreno únicamente afectado, de manera leve, por la acción de las mareas.





Figura 3.16 Localización dentro de la ensenada del punto de perforación del sondeo (triángulo amarillo).

3.2.2 Muestras tomadas

3.2.2.1 Muestra de sedimentos

El registro consta de 190 cm de limos y limos arenosos con alguna intercalación de gravas y numerosos niveles con moluscos (Figura 3.17). Se tomaron muestras cada 2 cm para su análisis multielemental, sumando un total de 93 muestras.

El tramo inferior (190-182 cm) consta de lutitas marrones-grisáceas con gravas. A continuación, el tramo comprendido entre 182-98 cm es de color predominantemente oscuro, alternando limos con limos arenosos (150-144 cm y 114-98 cm). A techo (98-64 cm) se sitúa un

nivel de limos de colores más claros, con gravas en la base y moluscos en la parte superior. Por encima (64-10 cm) aparecen limos gris-marronáceos con moluscos. Los 10 cm superiores están constituidos por vegetación actual y restos vegetales con abundantes raíces.

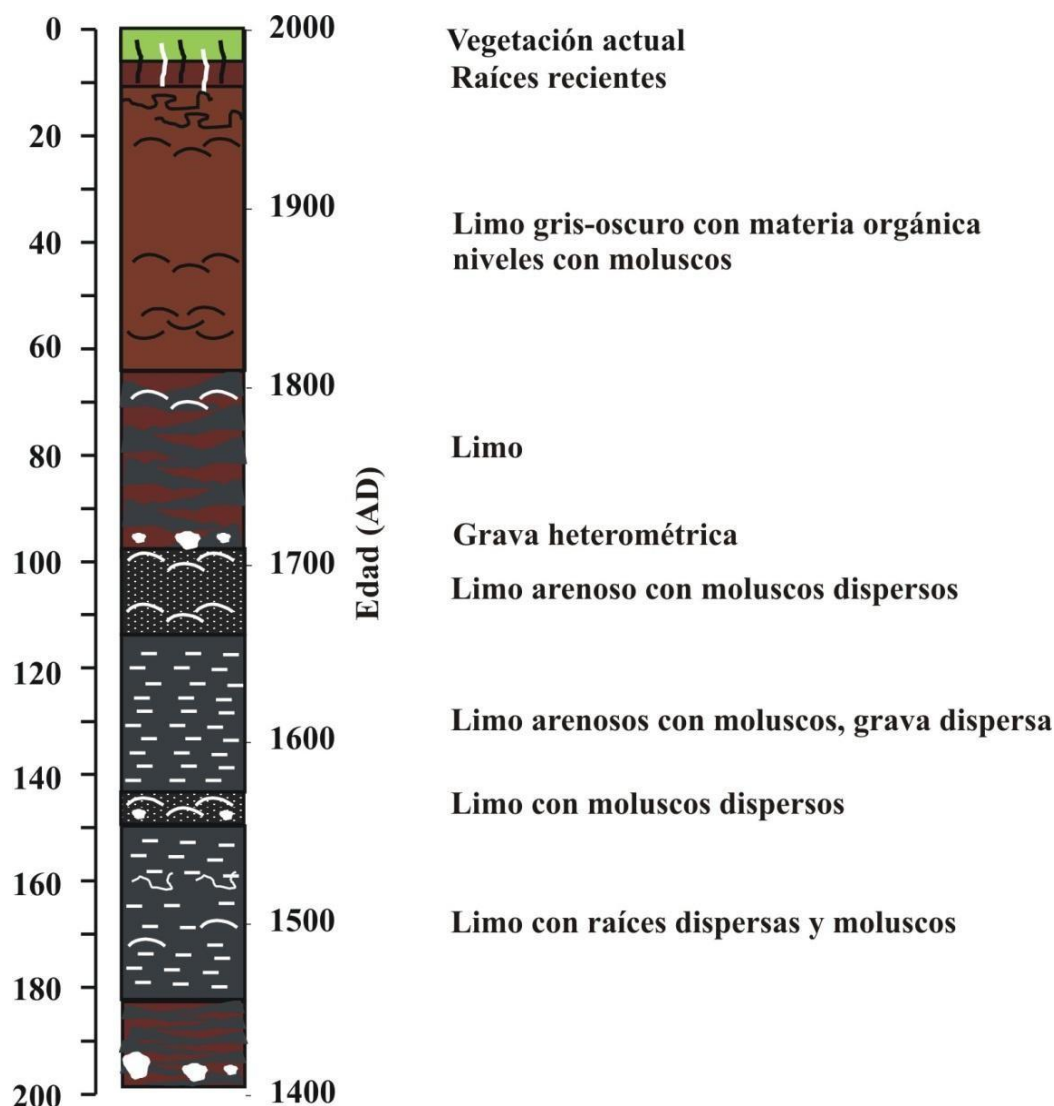


Figura 3.17 Columna litológica del sondeo de Selorio

3.2.2.2 Muestras de agua

Se llevaron a cabo análisis físicos-químicos de 3 muestras de agua en las cuales se analizaron los elementos mayoritarios. Una muestra fue cogida en la zona de la ensenada por delante de la carretera, otra se tomó en la desembocadura del arroyo Fumpalaín y la tercera en la cota inferior del sondeo.

Las concentraciones de los elementos químicos mayoritarios, en conjunto con los parámetros físico-químicos que definen la composición y características de las muestras de aguas subterráneas, son recogidas en la Tabla 3.1.



Tabla 3.1 Análisis físico-químico muestras de agua

	Ensenada abierta	Sondeo	Río
Li ⁺	-	-	-
Na ⁺	11 215,80	4 777,49	3 599,49
NH ₄ ⁺	-	-	-
K ⁺	334,69	162,04	125,99
Ca ⁺²	956,31	258,94	189,32
Mg ⁺²	1 590,59	570,75	431,97
F ⁻	0,29	0,80	0,27
Cl ⁻	24 195,81	10 047,52	7 501,92
NO ⁻²	-	-	-
Br ⁻	80,71	28,58	27,07
NO ⁻³	<LQ	-	1,86
PO ₄ ⁻³	-	-	-
SO ₄ ⁻²	3252,81	608,94	820,30
Conductividad (μS)	48 000,00	20 650,00	20 250,00
pH	7,515	7,755	8,045
Carbonatos	0,00	0,00	0,00
Bicarbonatos	1 145,09	177,29	254,81
Alcalinidad	1 145,09	177,29	254,81
Salinidad (TDS)	31 200,00	13 422,50	13 162,50

Se observa que la salinidad del agua es menor en la muestra del arroyo (13 162,50 mg/l) y mayor en la muestra de la ensenada (31 200,00 mg/l) puesto que posee una mayor exposición al ambiente marítimo. A su vez, la muestra del sondeo (13 422,50 mg/l) posee un valor intermedio, ligeramente superior a la muestra del arroyo.

Teniendo en cuenta las diferentes facies hidroquímicas en función de la posición del agua objeto de estudio en cada región del diagrama de Piper (Figura 3.18), las tres muestras se tratan de **aguas cloruradas sódicas**, como era de esperar al encontrarnos en un ambiente costero.



- Secado lento en estufa a 30 °C con el objetivo de minimizar la pérdida de elementos volátiles (Hg, As).
- Homogenización y reducción de la muestra: desagregación de los terrones de suelo existentes, mezclado adecuado y cuarteo en separador de canales. La muestra sobrante se etiquetó adecuadamente, para posteriormente ser empleada en el análisis granulométrico.
- Molienda: las muestras no poseían la cantidad de partículas finas necesarias para realizar el análisis multielemental por lo que fue necesario someterlas a una fase de molienda. Las muestras se molieron durante 60 segundos en un mortero mecánico de la marca FRITSCH modelo Pulverisette (Tabla 3.2)

Tabla 3.2 Características técnicas mortero mecánico

Mortero mecánico FRITSCH Pulverisette	
Dimensiones	31x46x41 cm
Principio de trabajo	Fricción
Tamaño máximo de muestra	8 mm
Cantidad mínima de muestra	10 ml
Cantidad máxima de muestra	Hasta 190 ml
Finura final	10-20 micras
Proceso de molienda	Seco/húmedo
Velocidad del tazón de mortero	50 Hz-70 rpm, 60 Hz-80 rpm
Diámetro del tazón de molienda	Interno: 130 mm, externo: 200 mm

- Tamizado: las muestras molidas se pasaron a través de un tamiz de 125 micras para obtener la fracción granulométrica inferior a este valor, requerida en el análisis multielemental.

Los instrumentos empleados (Figura 3.19) se limpiaron adecuadamente en la preparación de cada muestra con un equipo de soplado de aire comprimido y con etanol para evitar la contaminación de las mismas.





Figura 3.19 (1) Mortero mecánico empleado en la fase de molienda; (2) tamiz de 125 micras; (3) equipo de soplado con aire comprimido

3.2.4 Análisis multielemental

Para determinar la composición elemental de las muestras se llevó a cabo un análisis multielemental por parte del laboratorio externo especializado *Activation Laboratories Ltd* (Actlabs) en Ancaster, Ontario (Canadá). La técnica analítica empleada fue ICP-MS⁷, en particular, el paquete analítico Ultratrace 4 (Tabla 3.3).

Para realizar el análisis la muestra se introduce en el equipo en estado líquido, es decir, un extracto en el que se han solubilizado todos los elementos que había en el suelo original. Este proceso se conoce con el nombre de digestión. El problema radica en que no existe una combinación capaz de extraer absolutamente todo lo que contiene el suelo, por lo que existen diferencias en el análisis dependiendo del tipo de ataque que se realice.

En el paquete analítico seleccionado se realizó una digestión total multiácido; una submuestra representativa de 1 g fue sometida a un ataque químico en un reactor de Teflón abierto con una mezcla de 5 mL de HNO₃, 10 mL de HClO₄ y 10 mL de HF. Después de un proceso

⁷ Método de emisión atómica en el que la muestra disuelta es arrastrada por una corriente de Ar hacia un campo eléctrico donde se calienta hasta su vaporización total; el plasma formado (gas extremadamente ionizado) emite radiación en el espectro visible o en ultravioleta hacia un detector de emisión atómica; midiéndose las relaciones masa/carga de los iones producidos.

de evaporación, el residuo se disolvió de nuevo con 5 mL de HCl y se diluyó con 100 mL de agua destilada. El proceso presenta las siguientes ventajas e inconvenientes:

Ventajas:

- Es el ataque ácido de mayor potencial empleado en geoquímica.

Inconvenientes:

- Ciertos minerales como barita, cromita o casiterita no pueden entrar en solución. Otros minerales como circón, rutilo o magnetita no pueden disolverse en su totalidad. La mayor parte de los silicatos se disuelven, sin embargo algunos elementos como el Si, As, Sb, Cr, U y Au pueden volatilizarse de forma aleatoria.
- Este proceso no puede ser empleado para análisis precisos de tierras raras, Ta, Nb, As, Sb, Sn, Hg, Cr, Au y Si.

Tabla 3.3 Límites de detección del paquete analítico ICP-MS Ultratrace 4 (Actlabs, 2015)

ICP- MS Ultratrace-4			
Elemento	Límites de detección	Elemento	Límites de detección
Ag	0,05 - 100 ppm	Mo	0,05 - 10 000 ppm
Al *	0,01 - 10 %	Na	0,01 - 3 %
As *	0,1 - 10 000 ppm	Nb *	0,1 - 500 ppm
Au	-	Nd *	0,1 - 10 000 ppm
B	1 - 6 000 ppm	Ni	0,5 - 5 000 ppm
Ba *	1 - 5 000 ppm	P	-
Be	0,1 - 1 000 ppm	Pb	0,5 - 5 000 ppm
Bi	0,02 - 2 000 ppm	Pr *	0,1 - 5 000 ppm
Br	-	Rb	0,2 - 500 ppm
Ca	0,01 - 50 %	Re	0,001 - 100 ppm
Cd	0,1 - 1 000 ppm	S +	-
Ce *	0,1 - 10 000 ppm	Sb	0,1 - 500 ppm
Co	0,1 - 500 ppm	Sc	-
Cr *	0,5 - 5 000 ppm	Se	0,1 - 1,000 ppm
Cs	0,05 - 100 ppm	Sm *	0,1 - 100 ppm
Cu	0,2 - 10 000 ppm	Sn *	1 - 200 ppm
Dy *	0,1 - 5000 ppm	Sr	0,2 - 10,000 ppm
Er *	0,1 - 1 000 ppm	Ta *	0,1 - 1,000 ppm
Eu *	0,05 - 100 ppm	Tb *	0,1 - 100 ppm
Fe *	0,01 - 50 %	Te	0,1 - 500 ppm
Ga	0,1 - 500 ppm	Th *	0,1 - 500 ppm
Gd *	0,1 - 5 000 ppm	Ti	-
Ge	0,1 - 500 ppm	Tl	0,05 - 500 ppm
Hf *	0,1 - 500 ppm	Tm *	0,1 - 1 000 ppm
Hg	10 - 10 000 ppb	U	0,1 - 10 000 ppm



ICP- MS Ultratrace-4			
Elemento	Límites de detección	Elemento	Límites de detección
Ho *	0,1 - 1 000 ppm	V	1 - 10 000 ppm
In	0,1 - 100 ppm	W *	0,1 - 200 ppm
K	0,01 - 5 %	Y *	0,1 - 10 000 ppm
La *	0,1 - 10 000 ppm	Yb *	0,1 - 5,000 ppm
Li	0,5 - 400 ppm	Zn	0,2 - 10 000 ppm
Lu *	0,1 - 100 ppm	Zr *	1 - 5 000 ppm
Mg	0,01 - 50 %		
Mn	1 - 10 000 ppm		

Nota 1

* Extracción Parcial

+Extracción sólo con ion sulfuro

3.2.5 Tratamiento de datos

El conjunto de datos obtenidos en el análisis multielemental se sometieron a un análisis estadístico detallado empleando el software estadístico SPSS, con la finalidad de facilitar la interpretación y análisis de resultados.

En primera instancia, se realizó el tratamiento univariado de cada una de los elementos, para posteriormente, efectuar el análisis multivariado, aplicando el método factorial, que permite reemplazar las variables medidas por nuevas variables, no correlacionables entre sí, que son combinaciones lineales de las originales y el método clúster, que permite determinar agrupaciones o conglomerados a partir de la matriz de similitud resultante del conjunto de datos.

3.2.5.1 Fundamento teórico

En el presente subapartado se realiza una revisión de los conceptos básicos necesarios para el análisis estadístico.

3.2.5.1.1 Generalidades

Dentro de la estadística se pueden distinguir dos partes bien diferenciadas: la estadística descriptiva y la inferencia estadística.

La estadística descriptiva –estadística univariante– tiene como objetivo sintetizar la información contenida en los elementos de una muestra. Por lo tanto, la estadística descriptiva sólo nos proporciona lo que se denomina medidas resumen como por ejemplo: la media, la moda, la mediana, la desviación típica siendo estas medidas de posición y dispersión de la muestra, no de toda la población.

El objetivo de la inferencia estadística –estadística multivariante– es generalizar o inferir los datos de la muestra al conjunto de la población investigada o estudiada. Para poder aplicar la técnica de la inferencia estadística es imprescindible contar con una muestra que sea representativa de la población objeto de estudio.



3.2.5.1.2 Análisis univariante

Los métodos de análisis univariable permiten recolectar, clasificar y describir los datos, obteniendo así la distribución, el rango y el comportamiento de las variables de forma individual. Se pueden agrupar en dos grandes grupos:

Medidas de tendencia central

Los tipos estadísticos que miden la tendencia central permiten apreciar cuál es el comportamiento medio de cada variable. Los tres más utilizados son:

- Media: indica cuál es el valor medio de la variable. Es el cociente entre la suma ponderada de cada valor de la variable por el número de individuos que la han mencionado, y el número total de individuos.
- Mediana: indica el valor de la distribución que divide la muestra en dos partes iguales o aproximadamente iguales.
- Moda: indica el valor de la respuesta más mencionada.

Medidas de dispersión

Las medidas de dispersión permiten analizar la variabilidad de la distribución. La dispersión se mide respecto del comportamiento medio de la variable. El estadístico de dispersión que se utiliza habitualmente en geoquímica es la desviación estándar (desviación promedio de los datos del conjunto respecto a la media del mismo).

Otras medidas de dispersión que permiten completar la información suministrada por la desviación estándar son:

- Coeficiente de asimetría ("skewness") de una distribución indica el sentido (derecha o izquierda de la media) hacia el que se inclina la misma.

Valores positivos del coeficiente de asimetría indican que las mayores frecuencias se encuentran en los valores más pequeños de las variables ($\text{mediana} < \text{media}$) y valores negativos indican que las mayores frecuencias se encuentran en los valores más altos de la variable ($\text{media} < \text{mediana}$)

- Coeficiente de curtosis ("kurtosis") de una distribución indica su grado de apuntamiento.

Valores positivos del coeficiente de curtosis indican apuntamiento pronunciado, es decir, presencia de muchos valores próximos a la media, mientras que valores negativos corresponden con una distribución de frecuencias achatada (gran dispersión). El coeficiente de curtosis es nulo cuando la función de distribución es normal.



- El coeficiente de variación (CV) es una medida de dispersión que describe la cantidad de variabilidad en relación con la media. Puesto que el coeficiente de variación es adimensional, se puede utilizar en lugar de la desviación estándar para comparar la dispersión de los conjuntos de datos que tienen diferentes unidades o diferentes medias.

3.2.5.1.3 Análisis de la distribución de datos

Para el cálculo de parte de los parámetros estadísticos así como para el uso de métodos multivariados, es requisito que los datos presenten distribución normal. En geoquímica las distribuciones de los elementos suelen seguir más bien una distribución logarítmico-normal debido a la presencia relativamente frecuente de anomalías geoquímicas positivas (valores muy por encima de la media). En estos casos para que los datos sigan aproximadamente una distribución normal, lo único que habría que hacer es trabajar con los logaritmos naturales de los mismos.

La normalidad de una variable se puede contrastar empleando alguno de los siguientes métodos:

- Histogramas: permiten visualizar una aproximación a la distribución a la que se ajustan los datos al comparar la curva en cuestión con la distribución que presentan estos. En el eje x los datos son divididos en intervalos donde el número de barras indica la cantidad de intervalos, en el eje y se presenta la frecuencia de los datos observados en cada barra.
- Gráfico de distribución normal: compara la distribución acumulada de los valores reales de los datos con la distribución acumulada de una distribución normal. La distribución normal sigue una línea recta en diagonal de modo que si los datos “son normales” la línea que los representa sigue de cerca de la diagonal.
- Tests estadísticos de normalidad: Kolmogorov-Smirnov

El test Kolmogorov-Smirnov (K-S) es un test de normalidad numérico cuya hipótesis nula (H_0) considera que la distribución de la variable seleccionada proviene de una distribución normal.

- Si la significancia es mayor de 0,05 aceptamos H_0 (hipótesis nula) → distribución normal
- Si significancia es menor de 0,05 rechazamos H_0 (hipótesis nula) → distribución no normal.

Si el número de muestras fuese inferior a 50 se emplearía el test de Shapiro Wilk.



3.2.5.1.4 Análisis multivariante

El Análisis Multivariante (Cuadras, 1981) es la rama de la estadística y del análisis de datos, que estudia, interpreta y elabora el material estadístico sobre un conjunto de $n > 1$ de variables, que pueden ser cuantitativas, cualitativas o una mezcla.

3.2.5.1.4.1 Matriz de correlaciones

El coeficiente de correlación de Pearson (r) es indicador del grado y naturaleza de la relación entre dos variables, posee valores que fluctúan entre -1 y 1, valores que indican correlaciones perfectas, negativas y positivas, respectivamente. En cuanto más se acerca el indicador al valor 0, más débil es la relación entre las variable. El valor del grado de asociación se clasifica en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Grado de asociación en función del valor del Coeficiente de Correlación de Pearson (r)

Correlación	Clasificación
$r = \mp 1$	Perfecta
$-1 < r \leq -0,75$ ó $0,75 \leq r < 1$	Buena
$-0,75 < r \leq -0,5$ ó $0,5 \leq r < 0,75$	Regular
$-0,5 < r \leq -0,25$ ó $0,25 \leq r < 0,5$	Mala
$-0,25 < r \leq 0,25$	No hay correlación

La matriz de correlación R es una matriz cuadrada constituida por los coeficientes de correlación de cada pareja de variables r_{ij} .

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

3.2.5.1.4.2 Análisis factorial

El propósito general del análisis factorial es encontrar una manera de condensar la información contenida en las variables originales (contenidos elementales) en una serie más pequeña de dimensiones compuestas o valores teóricos (factores) nuevos con una mínima pérdida de información.

Las aplicaciones fundamentales del análisis factorial son las dos siguientes (Hair, 2010):

1. Resumir el número de variables originales de partida, eliminando redundancias (las variables iniciales pueden estar midiendo la misma característica).
2. Identificar estructuras latentes, es decir, descubrir fenómenos que no son directamente observables y que resultan de la interacción de varios atributos o variables.



Los coeficientes de A informan de la relación existente entre las variables y los factores comunes, solamente tales factores tienen interés y son susceptibles de interpretación experimental. Su obtención se realiza generalmente a partir de la diagonalización de una matriz de correlaciones $R=(r_{ij})$ en la que r_{ij} es el coeficiente de correlación de Pearson, pero hay diferentes métodos para realizar el tratamiento de esta matriz.

Para medir la cantidad de información incorporada en una componente se utiliza la varianza. Es decir, cuanto mayor sea su varianza mayor es la información que lleva incorporada dicha componente. Por esta razón se selecciona como primera componente aquella que tenga mayor varianza, mientras que, por el contrario, la última es la de menor varianza. Siendo los componentes que más pesan los que definen cada variable.

Cálculo de la matriz factorial: análisis de componentes principales

Existen diferentes métodos para obtener la matriz factorial: análisis de componentes principales, método del factor principal, método de máxima verosimilitud, etc.

El método más extendido en estudios geoquímicos es el *análisis de componentes principales* que es un modelo de descomposición factorial en el que no se tienen en cuenta los factores específicos. Consiste en elegir F_1 (primera componente principal) de modo que explique la mayor parte posible de la varianza de las variables. Sobre la variabilidad restante se elige F_2 (segunda componente principal) con el mismo criterio, y así sucesivamente.

Los pasos que se han de seguir para realizar un análisis de componentes principales son los siguientes:

1. Verificar la idoneidad de los datos de partida para la aplicación de un análisis de componentes principales. Para comprobar la adecuación de los datos se pueden examinar varios indicadores o índices:

- a. **La matriz de correlaciones de las variables iniciales.**

Valores de la matriz de correlaciones entre las variables iniciales altos (variables altamente interrelacionadas). Es decir, que el valor del determinante de la matriz de correlaciones sea lo más bajo posible.

- b. **Índice de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO).**

Oscila entre 0 y 1. Si el valor está próximo a uno indica que los datos iniciales son adecuados para aplicar el análisis de componentes principales. En la Tabla 3.5 se recoge una clasificación del nivel de adecuación en función de los valores del índice KMO.

Tabla 3.5 Grado de adecuación de los datos para análisis de componentes principales: índice KMO

Índice	Clasificación
$KMO \geq 0,75$	Bien
$KMO \geq 0,5$	Aceptable



Índice	Clasificación
$KMO < 0,5$	Inaceptable

c. **Test de esfericidad de Bartlett.**

Somete a comprobación la hipótesis de que la matriz de correlaciones es una matriz identidad. Lo ideal es que salga un valor muy alto y un nivel de significación muy bajo (< 0,05).

2. Cálculo del número de factores a extraer

La matriz factorial puede representar un número de factores superior al necesario para explicar la estructura de los datos originales. Generalmente, hay un conjunto pequeño de factores, los primeros, que contienen casi toda la información.

Existen diversas reglas y criterios para determinar el número de factores a conservar. La técnica que más se usa habitualmente es el criterio de la raíz latente; se basa en que cualquier factor individual debería justificar la varianza de al menos una única variable, por lo que sólo se consideran los factores que tienen raíces latentes o autovalores mayores que 1.

Otra forma de determinar el número de factores a extraer es mediante el empleo del gráfico de sedimentación (“scree plot”). Este gráfico muestra una representación en dos dimensiones de la magnitud de los autovalores. El corte en la tendencia descendente sirve de regla para la determinación del número óptimo de factores que deben estar presentes en la solución.

3. Rotación de factores

Los métodos de extracción de factores pueden no proporcionar matrices de cargas factoriales adecuadas para la interpretación. Para acometer este problema están los procedimientos de rotación de factores que, a partir de la solución inicial, buscan factores cuya matriz de cargas factoriales los hagan más fácilmente interpretables.

Se trata de girar los ejes de referencia de los factores en el origen hasta alcanzar una determinada posición. El efecto último de rotar la matriz de factores es redistribuir la varianza de los primeros factores a los últimos para lograr un patrón de factores más simple y teóricamente más significativo. De tal manera que las variables iniciales que tienen un elevado peso en un determinado factor tengan poco peso en los demás factores. El caso más simple de rotación es la rotación ortogonal en la que los ejes se mantienen formando un ángulo de 90 grados. También es posible rotar los ejes y no mantener los 90 grados (rotación oblicua).

El método más empleado para el tratamiento de datos de geoquímica de suelo es el método de rotación ortogonal *Varimax* que se ocupa de simplificar las columnas de la matriz de factores (la máxima simplificación sería conseguir ceros y unos en cada



columna). Con esta aproximación tiende a haber cargas factoriales altas (cercasas a 1 o -1) y bajas (alrededor de 0) en cada columna con lo que es fácil medir la correlación entre variable y factor.

4. Interpretación de los factores en función de la composición de las cargas factoriales significativas de cada variable.
5. Una vez determinados los factores rotados el siguiente paso es calcular la matriz de puntuaciones factoriales⁸. Las puntuaciones permiten realizar un dendograma de agrupamiento —análisis clúster— que indica cómo de “parecidas” son las muestras.

3.2.5.1.4.3 Análisis clúster

El análisis clúster, conocido como análisis de conglomerados, es una técnica estadística multivariante que busca agrupar casos o variables⁹ tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre los grupos. La solución clúster depende totalmente de los elementos o casos utilizados, la adición o destrucción de un elemento o caso puede tener un impacto substancial sobre la solución resultante.

El análisis clúster es un procedimiento de fuertes propiedades matemáticas pero no de fundamentos estadísticos, no siendo necesario la normalidad de la muestra. Un concepto fundamental en este análisis es la similitud. La similitud es una medida de la correspondencia o parecido entre los objetos (muestras o variables) que van a ser agrupados. Para medir la similitud se emplean medidas de distancia, donde los valores elevados indican una menor similitud. Existen varias medidas de distancia, siendo la distancia euclídea al cuadrado (Ecuación 1) la más utilizada en geoquímica por su simplicidad.

$$d_{rs} = \sum_{k=1}^m (x_{rk} - x_{sk})^2$$

Ecuación 1 Distancia euclídea al cuadrado entre los casos (muestras) r y s, medida respecto a las m variables de la matriz de datos.

Los algoritmos de formación de conglomerados se agrupan en dos categorías:

- **Algoritmos de partición:** método que consiste en dividir el conjunto de variables o casos en k conglomerados (clústers), en donde k lo define inicialmente el usuario.

⁸ Las puntuaciones factoriales son estimaciones de los valores que toman los factores que han resultado en el modelo para cada una de las n observaciones de la variable respuesta.

⁹ El análisis clúster se puede utilizar para agrupar casos (muestras) y también para agrupar variables (elementos). El proceso es idéntico tanto si se agrupan casos como variables.



- **Algoritmos jerárquicos:** método que entrega una jerarquía a las divisiones del conjunto de elementos o casos en conglomerados. Los resultados se representan en dendogramas¹⁰. Existen dos tipos:
 - a. *Método jerárquico aglomerativo:* parte con una situación inicial en que cada variable o caso forma un conglomerado y en sucesivos pasos se van uniendo, hasta que finalmente todas las variables o casos están en un único conglomerado.
 - b. *Método jerárquico disociativo:* sigue el sentido inverso, parte de un gran conglomerado y en pasos sucesivos se va dividiendo hasta que cada variable o caso queda en un conglomerado distinto.

Para geoquímica de suelos, de los métodos de realización de conglomerados jerárquicos existentes, el más adecuado (Cuadras, 1981) es el *método de Ward*¹¹.

La solución final del clúster se obtiene, partiendo del resultado de los métodos jerárquicos, y mejorando dicho resultado, si es posible mediante los métodos no jerárquicos. En este sentido, los dos métodos deben considerarse como complementarios más que competitivos.

3.3 Resultados y discusión

En el presente apartado se exponen e interpretan los resultados obtenidos en el análisis de laboratorio siguiendo la metodología previamente explicada en el apartado 3.2.

3.3.1 Datos

El análisis de laboratorio de las muestras contenía concentraciones de un total de 53 elementos. Para el estudio estadístico, se consideraron 41 elementos y 2 grupos que engloban las tierras raras ligeras (LREE¹²) y las tierras raras pesadas (HREE¹³). El In, Ge y Te se desestimaron puesto presentaban más del 50 % de sus concentraciones en las muestras por debajo del límite de detección (Tabla 3.6 y Tabla 3.7). Como excepción a este criterio, se encuentra el Cd, que a pesar de poseer un elevado porcentaje de concentraciones por debajo del límite de detección no se eliminó por su elevado interés desde el punto de vista medioambiental. A su vez, se sustituyeron las concentraciones inferiores al límite de detección por el valor del límite de detección en cada elemento.

¹⁰ Un dendograma es un tipo de representación gráfica o diagrama de datos en forma de árbol donde se muestra el proceso de agrupamiento y la distancia en que se produce cada agrupamiento.

¹¹ La distancia entre dos conglomerados es la suma de las distancias existentes entre los dos conglomerados para todas las variables o casos.

¹² LREE integra el contenido en La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu

¹³ HREE integra el contenido en Er, Ho, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb y Lu



Tabla 3.6 Resultados análisis multielemental, parte I (tierras raras agrupadas y elemento con más del 50% de las concentraciones por debajo del límite de detección eliminado).

Elemento	B	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Cd	V	Cr	Mn	Fe	Hf	Ni	Be	Hg	Ag	Cs	Co	Bi	Se
Unidades	ppm	ppm	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	1	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	1	0,5	1	0,01	0,1	0,5	0,1	10	0,05	0,05	0,1	0,02	0,1
V 0-3	< 1	66,8	1,71	1,3	2,86	1,68	0,73	0,1	67	57,7	441	2,57	0,3	26,4	1,2	9010	0,31	5,21	7,1	0,51	0,7
V 3-4	< 1	57,3	2,09	1,16	2,45	1,19	0,46	0,2	65	40,6	226	2,1	0,3	18,5	1,1	130	0,26	4,64	4,6	0,29	0,8
V 4-6	< 1	51,6	2,12	1,13	2,16	1,09	0,4	0,2	59	38,6	486	2,95	0,6	17,1	0,9	< 10	0,3	3,94	4,7	0,27	0,8
V 6-8	< 1	69,3	1,88	1,22	3,13	1,46	0,39	0,1	74	52,4	421	5,97	1,4	23,8	1,3	< 10	0,32	5,62	5	0,36	0,9
V 8-10	< 1	95,8	1,66	1,28	3,88	1,78	0,35	0,2	82	58,3	127	2,69	1,9	28,4	1,7	< 10	0,36	7,23	5,2	0,46	0,9
V 10-12	< 1	131	1,46	1,63	5,13	2,39	0,28	0,5	98	70,3	125	2,55	2,5	39,6	2,2	20	0,42	9,65	10,2	0,53	0,9
V 12-14	< 1	152	0,94	1,7	5,96	2,18	0,21	0,2	104	70,9	128	2,67	2,7	39,5	2,4	20	0,33	10,9	9	0,48	0,9
V 14-16	46	144	1,05	1,6	5,19	1,91	0,18	0,2	61	66,4	119	2,41	2,4	35,3	2,1	100	0,27	10,1	8,5	0,42	0,7
V 16-18	163	146	0,86	1,7	5,48	1,2	0,37	< 0,1	102	80,7	205	3,29	3	38,4	2,7	120	0,35	10,5	9,7	0,44	0,7
V 18-20	129	148	0,58	1,82	5,85	2,34	0,85	< 0,1	74	60,7	301	3,92	1,9	39,9	2,6	150	0,18	11	11,1	0,44	0,8
V 20-22	2	156	0,6	1,93	6,37	2,23	0,82	< 0,1	76	53,1	314	4,04	1,7	43,1	2,8	130	0,16	11,9	12,8	0,47	0,7
V 22-24	< 1	182	0,63	2,06	6,7	2,26	0,66	< 0,1	90	67,7	491	5,16	2,3	49,3	3	40	0,17	12,9	15,1	0,49	0,9
V 24-26	< 1	179	0,66	2,07	6,83	2,66	0,78	< 0,1	107	63,8	598	4,91	2,7	48,5	3	20	0,21	12,9	14,8	0,49	1
V 26-28	< 1	142	0,61	1,76	5,85	2,53	0,88	< 0,1	98	55,1	652	3,92	2,6	41,4	2,3	< 10	0,22	10,8	13	0,44	0,9
V 28-30	< 1	188	0,67	2,08	6,98	2,94	0,61	< 0,1	111	67,3	341	4,11	2,9	48,5	3,2	< 10	0,27	13,3	14,1	0,51	1
V 30-32	< 1	185	0,67	2,03	6,8	2,54	0,44	< 0,1	104	61,6	437	4,39	2,7	48,2	3,1	< 10	0,23	13,1	15,9	0,47	0,9
V 32-34	< 1	183	0,69	2	6,74	2,41	0,46	< 0,1	93	60,6	483	4,69	2,2	47,3	3	30	0,18	13,1	16	0,5	0,8
V 34-36	31	186	0,7	1,98	6,69	2,6	0,36	< 0,1	62	46,6	317	3,96	1,7	46,3	3,1	60	0,18	13,2	14	0,5	0,8
V 36-38	19	172	0,72	2,03	6,56	2,36	0,49	< 0,1	78	54,3	584	5,71	1,1	46,6	2,9	80	0,19	12,6	16,2	0,49	0,9
V 38-40	< 1	170	0,73	1,96	6,42	2,44	0,42	< 0,1	76	55,8	490	4,46	1,7	45,1	3	50	0,17	12,2	14,8	0,48	0,8
V 40-42	< 1	176	0,71	1,99	6,58	2,13	0,37	< 0,1	84	53,9	284	4,2	2,2	44,6	3	30	0,16	12,8	13,4	0,48	0,8
V 42-44	< 1	186	0,74	2,12	6,92	2,24	0,36	0,1	80	60,3	269	4,35	2,2	47,2	3	20	0,19	13,6	14,1	0,52	0,9
V 44-46	< 1	182	0,76	2,07	6,63	2,24	0,53	0,2	94	74,6	252	4,07	2,9	47,6	3	< 10	0,28	13,2	15,2	0,5	1



Elemento	B	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Cd	V	Cr	Mn	Fe	Hf	Ni	Be	Hg	Ag	Cs	Co	Bi	Se
Unidades	ppm	ppm	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	1	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	1	0,5	1	0,01	0,1	0,5	0,1	10	0,05	0,05	0,1	0,02	0,1
V 46-48	< 1	197	0,8	2,16	6,76	2,51	0,35	0,1	115	77,3	226	4,37	3	48,7	2,8	< 10	0,41	13,6	13,1	0,49	1
V 48-50	< 1	168	0,77	1,91	6,14	2,22	0,38	0,1	86	62,8	220	3,93	2,6	42,5	2,7	< 10	0,19	12,1	12,4	0,45	0,7
V 50-52	< 1	193	0,79	2,09	6,72	2,29	0,39	0,1	90	71,2	227	4,2	2,8	45,6	3	< 10	0,26	13,3	12,6	0,48	0,9
V 52-54	2	181	0,77	1,98	6,44	2,08	0,52	0,1	68	52,7	220	4,07	2,4	43,6	3	40	0,21	12,7	11,9	0,46	0,8
V 54-56	193	185	0,77	2,04	5,92	1,4	0,44	0,1	110	86,3	211	3,95	3,1	46	2,8	40	0,35	13	13,7	0,48	0,7
V 56-58	181	183	0,8	2,07	6,17	2,21	0,42	< 0,1	111	58,2	204	4,04	3	45,1	2,8	40	0,35	12,7	15,8	0,46	0,9
V 58-60	18	189	0,8	2,09	6,3	2,46	0,37	0,1	113	63,3	209	4	3,2	46,3	3,2	30	0,37	12,9	13,9	0,46	0,9
V 60-62	1	185	0,78	2,07	6,47	2,28	0,41	0,2	116	64,9	207	4,08	3,1	46,5	2,9	30	0,38	12,9	14,5	0,46	0,9
V 62-64	< 1	178	0,74	2,07	6,36	2,23	0,58	0,1	108	65,6	203	3,78	3,2	44,4	2,9	< 10	0,42	12,1	12,9	0,47	0,8
V 64-66	< 1	169	0,8	1,97	5,97	2,75	0,46	0,1	107	67,3	205	3,8	2,9	41,8	2,5	< 10	0,73	12,2	12,5	0,45	0,7
V 66-68	< 1	186	0,82	2,08	6,05	2,89	0,47	0,1	115	74,7	218	3,96	3	45,5	2,6	< 10	0,46	12,8	12,9	0,47	0,9
V 68-70	< 1	163	0,72	1,91	5,6	2,71	0,63	< 0,1	103	64,2	215	3,63	2,9	39,3	2,6	< 10	0,41	11,6	11,8	0,42	0,8
V 70-72	< 1	151	0,76	1,82	5,42	2,59	1,09	< 0,1	100	60,3	212	3,46	2,9	38,8	2,3	< 10	0,37	10,8	11,5	0,4	0,7
V 72-74	< 1	141	0,73	1,77	5,28	2,56	0,83	< 0,1	95	58,8	209	3,34	3	34,3	2,2	< 10	0,34	10	10,5	0,39	0,9
V 74-76	2	136	0,76	1,83	5,2	2,47	0,75	< 0,1	89	46,7	217	3,46	3,2	33,8	2,2	30	0,35	9,76	10,4	0,39	0,7
V 76-78	148	148	0,78	1,88	5,24	1,36	0,9	< 0,1	95	77,4	219	3,57	3,2	36,7	2,3	30	0,33	10,6	10,8	0,41	0,9
V 78-80	112	123	0,73	1,71	4,63	2,26	1,14	< 0,1	80	47,5	203	3,16	2,8	30,7	2,1	20	0,32	8,56	9,7	0,36	0,7
V 80-82	3	119	0,74	1,66	4,61	2,2	2,8	< 0,1	78	50	219	3,08	2,7	30,2	2	30	0,31	8,29	9,4	0,34	0,7
V 82-84	< 1	125	0,74	1,68	4,78	2,34	1,92	0,1	81	49,7	207	3,24	2,7	32,9	2,2	< 10	0,3	8,86	11	0,36	0,7
V 84-86	< 1	130	0,72	1,63	4,33	2,11	3,18	< 0,1	75	60	207	2,98	2,1	33,1	1,9	< 10	0,29	8,38	9,9	0,36	0,7
V 86-90	< 1	112	0,67	1,52	4,14	2,09	4,53	< 0,1	70	50,6	208	2,86	2,1	27,5	1,8	< 10	0,29	7,39	8,7	0,31	0,7
V 90-92	< 1	125	0,7	1,72	4,56	2,28	3,09	< 0,1	79	57,3	250	3,11	2,2	30,7	1,9	< 10	0,33	8,38	10,2	0,34	0,7
V 96-98	< 1	57,7	0,36	0,56	2,83	1,71	3,06	< 0,1	49	43,7	169	2,07	2,2	17,9	1	< 10	0,23	3,9	8,8	0,25	0,4
V 98-100	3	29,6	0,21	0,28	1,2	0,67	3,44	< 0,1	30	43,6	145	1,33	1,2	7,4	0,5	< 10	0,19	1,37	3,7	0,14	0,2
V 100-102	< 1	49,8	0,37	0,61	2,26	1,36	2,67	< 0,1	34	34,1	150	1,42	1,8	11,9	0,9	240	0,21	2,85	3,9	0,16	0,3



*Trabajo Fin de Máster
Aplicación de la estadística multivariante a la geoquímica ambiental de la ría de Villaviciosa (Asturias)*

Elemento	B	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Cd	V	Cr	Mn	Fe	Hf	Ni	Be	Hg	Ag	Cs	Co	Bi	Se
Unidades	ppm	ppm	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	1	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	1	0,5	1	0,01	0,1	0,5	0,1	10	0,05	0,05	0,1	0,02	0,1
V 102-104	11	47,1	0,32	0,53	1,82	1,11	3,12	< 0,1	32	29,4	157	1,41	1,9	9,8	0,8	2830	0,21	2,41	3,5	0,16	0,4
V 104-106	52	35	0,36	0,62	1,75	1,07	5,32	< 0,1	30	26,9	465	1,25	2,1	8,4	0,6	390	0,2	2,36	2,9	0,12	0,4
V 106-108	26	33,2	0,43	0,62	1,82	1,12	4,51	< 0,1	31	28,7	199	1,35	2,3	9,3	0,7	40	0,17	2,45	3	0,12	0,4
V 108-110	< 1	38,1	0,46	0,7	2,06	1,19	4,8	< 0,1	35	31	187	1,41	2	10,5	0,9	110	0,2	2,94	3,3	0,15	0,5
V 110-112	< 1	33,4	0,41	0,63	1,78	1,08	5,4	< 0,1	29	62,4	199	1,24	1,7	8,2	0,7	50	0,18	2,61	2,8	0,13	0,4
V 112-114	< 1	41,9	0,49	0,78	2,27	1,3	5,71	< 0,1	39	27,5	188	1,49	1,9	11,3	0,9	100	0,21	3,26	3,7	0,16	0,4
V 114-116	< 1	88,7	0,74	1,36	4,16	2,02	3,4	< 0,1	74	47,7	259	3	2,3	25,9	1,7	50	0,3	7,04	8	0,33	0,7
V 116-118	< 1	58,4	0,61	0,98	3,05	1,6	4,31	< 0,1	52	39,2	209	2,14	1,8	17,6	1,2	40	0,24	4,64	5,4	0,23	0,5
V 118-120	5	64,4	0,64	1,11	3,34	1,71	4,3	< 0,1	62	27,1	203	2,47	2,2	19,5	1,5	120	0,26	5,22	5,9	0,26	0,7
V 120-122	18	43,5	0,54	0,82	2,25	1,24	6,19	< 0,1	40	29,7	192	1,61	2	13,2	0,9	230	0,22	3,32	4,1	0,17	0,5
V 122-124	13	33	0,43	0,65	1,76	1,09	5,89	< 0,1	27	25,8	174	1,14	1,7	7,8	0,9	190	0,21	2,35	2,8	0,13	0,5
V 124-126	6	38,6	0,49	0,74	2,11	1,24	5,77	< 0,1	35	27,1	192	1,34	2,1	10,2	0,8	70	0,22	3,04	3,4	0,14	0,4
V 126-128	5	33,8	0,43	0,67	1,88	1,15	5,83	< 0,1	28	26,1	192	1,21	1,7	8,6	1,1	70	0,21	2,54	2,9	0,14	0,4
V 128-130	< 1	54,8	0,52	0,93	3,01	1,61	2,96	< 0,1	48	41,1	193	1,78	2,7	15,1	1,3	30	0,27	4,45	4,8	0,19	0,5
V 130-132	< 1	53,1	0,5	0,9	2,96	1,6	3,12	< 0,1	47	41,1	200	1,84	2,5	15,2	1,1	10	0,23	4,3	4,5	0,2	0,5
V 132-134	< 1	67,6	0,56	1,16	3,75	1,92	2,56	< 0,1	55	47,9	209	2,27	3	20,3	1,6	< 10	0,3	5,58	6	0,25	0,5
V 134-136	< 1	75,3	0,64	1,33	4,19	2,12	2,53	< 0,1	63	50,7	211	2,51	3,2	22,7	1,5	< 10	0,34	6,44	6,6	0,28	0,5
V 136-138	< 1	72,9	0,59	1,28	4,05	2,02	2,23	< 0,1	61	41,4	200	2,45	3,3	20,9	1,6	50	0,29	6,13	6,4	0,26	0,6
V 138-140	87	71,2	0,63	1,27	3,9	1,91	2,23	< 0,1	61	54,8	222	2,41	3,4	21,4	1,6	50	0,3	6,03	6,3	0,26	0,6
V 140-142	78	76,8	0,66	1,32	4,08	2,05	2,16	0,2	65	47,1	220	2,78	3,4	23,2	1,7	40	0,29	6,18	6,6	0,28	0,8
V 142-144	4	69,4	0,65	1,2	3,71	1,9	3,19	< 0,1	60	36,6	204	2,3	3,1	19,4	1,5	40	0,26	5,62	5,9	0,23	0,8
V 144-146	< 1	73,3	0,69	1,26	3,93	1,99	2,42	< 0,1	63	42,4	219	2,44	3,2	22,1	1,6	40	0,31	6,06	6,3	0,28	0,7
V 146-148	1	68,4	0,67	1,18	3,84	1,98	1,98	0,1	58	54,9	204	2,32	3,2	20,5	1,5	< 10	0,35	5,72	6	0,27	0,5
V 148-150	< 1	63	0,67	1,08	3,52	1,82	2,82	< 0,1	57	46,7	193	2,11	2,8	19,3	1,3	< 10	0,28	5,32	5,8	0,25	0,5
V 150-152	< 1	66,7	0,67	1,13	3,67	1,88	2,91	< 0,1	62	50,3	224	2,33	2,9	20,1	1,4	< 10	0,29	5,53	5,6	0,25	0,6



*Trabajo Fin de Máster
Aplicación de la estadística multivariante a la geoquímica ambiental de la ría de Villaviciosa (Asturias)*

Elemento	B	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Cd	V	Cr	Mn	Fe	Hf	Ni	Be	Hg	Ag	Cs	Co	Bi	Se
Unidades	ppm	ppm	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	1	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	1	0,5	1	0,01	0,1	0,5	0,1	10	0,05	0,05	0,1	0,02	0,1
V 152-154	< 1	85,4	0,72	1,34	4,11	2,03	3,47	< 0,1	68	54,8	234	2,74	3	26,3	1,6	< 10	0,29	6,66	7,1	0,3	0,7
V 154-156	< 1	92,3	0,74	1,39	4,41	2,17	2,4	< 0,1	74	57,1	209	2,79	2,9	26,1	1,9	< 10	0,35	7,49	7,7	0,33	0,7
V 156-158	< 1	84,5	0,61	1,15	3,58	1,81	3,33	< 0,1	59	36	171	2,27	2,4	22,6	1,5	50	0,26	6,03	6,6	0,28	0,6
V 158-160	115	120	0,73	1,66	4,35	1,88	3,28	< 0,1	75	95,3	205	2,91	2,6	27,8	1,8	50	0,29	7,97	8,7	0,32	0,6
V 160-162	86	118	0,71	1,63	4,34	2,15	2,8	< 0,1	72	46,9	198	2,89	2,8	28,7	1,7	50	0,3	7,87	8,7	0,32	0,7
V 162-164	3	135	0,71	1,91	4,91	2,09	2,26	< 0,1	80	45,7	200	3,19	2,7	32,8	2,1	20	0,31	9,11	10	0,34	0,7
V 164-166	< 1	131	0,75	1,87	4,82	2,29	2,7	< 0,1	80	46,8	224	3,29	2,6	31,7	2,2	20	0,34	8,94	9,7	0,36	0,8
V 166-168	< 1	118	0,75	1,63	4,22	2,06	3,98	< 0,1	74	46,3	253	3	2,2	28,2	1,9	20	0,3	7,78	8,6	0,31	0,7
V 168-170	< 1	108	0,63	1,47	4,08	2,26	4,24	< 0,1	66	53,7	210	3,04	2,2	24,1	1,6	< 10	0,3	6,79	9	0,28	0,7
V 170-172	< 1	145	0,73	1,71	4,86	2,32	3,84	< 0,1	83	61,5	230	3,17	2,3	32	2	< 10	0,29	8,95	10,3	0,35	0,7
V 172-174	< 1	131	0,84	1,84	4,74	2,28	3,76	< 0,1	84	57,9	231	3,29	2,3	31,1	1,9	< 10	0,32	8,6	9,6	0,35	0,8
V 174-176	< 1	140	0,87	1,88	4,99	2,37	3,16	< 0,1	85	54,7	254	3,45	2,4	32,9	2,2	< 10	0,32	9,02	10,3	0,34	0,8
V 176-178	< 1	136	0,77	1,61	4,66	2,13	2,34	< 0,1	81	55,9	199	3,11	2,2	31,9	1,9	< 10	0,28	8,79	9,8	0,34	0,8
V 178-180	< 1	145	0,8	1,83	5,06	2,04	2,36	< 0,1	86	48,9	228	3,32	2,5	34	2,1	70	0,32	9,43	10,7	0,37	0,8
V 180-182	139	146	0,81	1,76	5,07	1,26	1,76	< 0,1	91	72,4	216	3,45	2,8	36,1	2,1	30	0,3	9,78	11,1	0,37	0,8
V 182-184	134	141	0,75	1,79	5,15	2,05	0,99	< 0,1	86	58,8	208	3,29	2,9	35,1	2,3	50	0,33	9,5	10,8	0,4	0,8
V 184-186	17	175	0,81	2,05	6,24	2,27	0,84	< 0,1	107	51,3	217	3,86	3,1	43,1	2,7	130	0,32	11,8	12,8	0,44	0,9
V 186-188	3	186	0,86	2,1	6,56	2,49	0,55	< 0,1	114	68,1	245	4,19	3,1	46,8	2,9	30	0,36	12,6	14,4	0,46	1
V 188-190	< 1	181	0,85	2	6,31	2,42	0,62	< 0,1	94	72,9	279	4,24	2,7	45,3	2,8	< 10	0,27	12,3	13,1	0,46	0,9
V Base	< 1	103	0,32	0,51	4,37	1,88	0,35	< 0,1	79	79,6	219	5,21	2,2	37,2	1,9	< 10	0,25	7,1	21,3	0,4	0,7



Tabla 3.7 Resultados análisis multielemental, parte II (tierras raras agrupadas y elemento con más del 50% de las concentraciones por debajo del límite de detección eliminado).

Elemento	Zn	Ga	As	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	Cu	Ta	Sr	W	Re	Tl	Pb	Th	U	LREE	HREE
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	1	0,1	0,05	1	0,1	1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,001	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
V 0-3	129	5,8	136	58,9	10	19	5,3	12,5	4	1,5	115	24,8	0,2	104	101	0,009	0,42	30,9	5,4	6,7	64,78	6,7
V 3-4	109	4,7	27,9	49,2	8,9	21	3,7	15,1	3	1,1	99	31,2	0,3	102	2,9	0,011	0,35	33,7	4,5	8,4	56,8	5,8
V 4-6	104	4,4	21,2	43,6	7,6	18	4	28,7	3	1,1	88	34	0,3	101	1,8	0,014	0,35	42,2	4,1	5,3	52,44	5,2
V 6-8	87,8	5,8	27,4	63	10	43	6,3	11,6	4	1,4	136	81,5	0,5	110	1,9	0,003	0,47	65	6,2	5,3	71,4	7,1
V 8-10	121	7,7	19,6	80,4	13,6	59	8,1	6,97	4	1,9	148	36,2	0,6	92,3	2,8	0,003	0,64	101	7,6	6	89,95	9,4
V 10-12	199	10,3	27,6	107	16,6	72	11	6,86	5	2,3	170	38	0,8	81,9	2,9	0,004	0,97	101	9,9	5,2	118,04	11,9
V 12-14	147	11,9	15,6	98,7	18,1	80	8,8	5,57	5	1,4	189	52,1	0,1	71,2	2,1	0,036	0,94	69,6	11,4	4,7	132,54	13,1
V 14-16	117	11,3	13,8	84,7	16,2	61	4,7	3,12	5	0,8	173	29,6	< 0,1	67,1	1,1	0,004	0,9	54,1	10,3	4,2	119,42	11,8
V 16-18	115	11,8	20	81,4	18,3	89	10	6,84	4	1	154	34,2	0,3	66,6	1,6	0,005	0,88	58,5	11,1	4,4	131,63	12,9
V 18-20	112	12,3	16,9	108	18,5	52	0,4	6,37	2	0,1	191	33,8	< 0,1	63	0,3	0,01	0,97	48,5	11,5	4,1	137,96	13,6
V 20-22	115	12,8	14,6	111	20	49	0,4	6,63	1	0,1	199	36,8	< 0,1	66,9	0,3	0,007	1,04	53,2	12,5	4,3	149,18	14,8
V 22-24	121	14,2	26,2	104	21,4	67	0,2	7,06	2	0,1	201	42,4	< 0,1	66,5	0,3	0,007	1,15	52,2	13	4,4	152,28	15,6
V 24-26	121	14,2	27,2	122	21,1	77	0,9	9,1	4	0,4	207	50,7	< 0,1	71,4	0,3	0,01	1,14	52,4	13,1	4,4	154,61	15,6
V 26-28	103	12,7	20	113	17,6	76	3,3	10,9	4	0,5	188	36,9	< 0,1	69,8	0,5	0,007	0,94	46,7	11,6	3,8	134,44	12,9
V 28-30	123	14,6	18,6	130	21	85	6,2	11,1	4	1,1	207	43,7	0,1	68,9	0,7	0,008	1,18	51,6	13,2	4,7	152,01	15,3
V 30-32	117	13,9	20,2	116	20	81	2,3	10,8	4	0,9	207	42,2	< 0,1	60,7	0,4	0,012	1,14	50,9	13,1	4,4	150,9	15,4
V 32-34	116	14,1	19,6	110	21	64	0,3	10,6	3	0,1	209	41,1	< 0,1	62,1	0,2	0,009	1,16	49,7	13	4,4	153,42	15,5
V 34-36	111	14,3	14	118	20,1	47	0,1	7,73	1	0,1	207	39	< 0,1	62,3	0,2	0,011	1,12	44,4	13,1	4,3	151,09	15,1
V 36-38	115	13,9	28,3	109	20,4	27	0,1	10,2	3	0,1	203	46,5	< 0,1	64,5	0,2	0,012	1,1	50,6	12,8	5,1	152,37	15,3
V 38-40	108	13,8	17,6	109	19,2	47	0,1	9,71	2	0,1	200	37	< 0,1	59,3	0,2	0,01	1,09	44,3	12,5	4,1	143,76	14,3
V 40-42	109	14,6	18,1	99,2	20,2	64	0,2	9,11	3	0,3	204	37,1	< 0,1	60,5	0,2	0,009	1,11	44,9	13	4,3	148,86	14,8
V 42-44	120	14,6	21,2	105	19,9	63	0,3	10,7	4	0,4	209	54,6	< 0,1	62,7	0,2	0,011	1,15	46,4	13,5	4,3	154,19	15,5
V 44-46	109	13,2	24,9	104	19,8	80	4,5	10,4	5	1,2	216	46,4	< 0,1	69,5	0,6	0,014	1,22	45,2	13,2	4,7	148,64	14,6



Elemento	Zn	Ga	As	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	Cu	Ta	Sr	W	Re	Tl	Pb	Th	U	LREE	HREE	
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	1	0,1	0,05	1	0,1	1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,001	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
V 46-48	111	15,1	28,5	114	19,8	86	11,8	9,25	5	1,4	207	44,9	0,5	59,4	1,5	0,008	1,27	43,2	12,9	4,7	149,11	14,8	
V 48-50	99,3	13,3	20,8	102	18,8	72	1,5	8,29	4	1,1	201	35,9	< 0.1	59,5	0,3	0,008	1,09	43,1	12,2	4,3	145,29	14	
V 50-52	106	14,4	22,5	107	20,2	75	3,5	7,37	5	1	211	40,2	< 0.1	62,8	0,5	0,011	1,2	41,7	13,1	4,6	150,65	15,1	
V 52-54	102	13,6	18,3	96,7	19,6	58	1,6	3,67	4	0,9	204	36,7	< 0.1	71,5	0,4	0,006	1,13	40,3	12,5	4,3	143,08	14,2	
V 54-56	99,8	14,2	22,7	86,8	19	95	10,5	5,93	4	0,8	164	38,4	0,6	61,6	2,5	0,007	1,2	40,1	11,8	4,2	135,19	13,8	
V 56-58	99	13,8	29,5	103	19,1	92	11,2	5,79	4	0,7	197	37,1	0,5	61,9	1,7	0,009	1,34	38,3	12,2	4,2	140,03	13,9	
V 58-60	104	13,8	24,6	116	19,9	91	11,9	5,4	4	1,3	198	37,8	0,7	58,2	2,1	0,007	1,28	39	12,5	4,6	140,08	14,5	
V 60-62	103	14	24,3	104	20,2	90	12,6	5,49	4	1,4	210	39	0,9	61,5	3,5	0,007	1,37	43,6	13	5,4	151,83	14,8	
V 62-64	98,2	13,5	24,1	102	19,1	92	12,7	4,83	4	1,3	205	36,7	0,9	64,2	2,8	0,005	1,13	41,6	12,7	5,2	144,33	14,7	
V 64-66	92,5	12,9	23	122	18,8	88	12,6	3,42	4	1,3	197	33,2	0,9	58,8	3,2	0,003	1,1	37,5	11,8	4,6	135,66	13,5	
V 66-68	102	13,8	21	125	19,5	91	13,4	3,64	4	1,4	210	36,9	1	62,2	2,5	0,003	1,21	42,2	12,1	4,9	143,82	14,5	
V 68-70	87,6	12,6	23,4	119	18,1	84	11,7	2,9	4	1,4	201	31,2	0,8	63,5	2,3	0,002	1,08	35	11,7	4,2	133,66	13,4	
V 70-72	83,4	12,4	21,8	117	17,7	85	11,8	2,48	4	1,3	196	30,3	0,8	89,9	2,4	0,002	1,01	34,1	11,5	3,9	133,11	12,9	
V 72-74	75,3	11,4	19,8	112	18	86	11,4	2,59	4	1,2	204	28,6	0,8	71,2	2,4	0,003	0,92	32,9	11,4	3,8	131,84	12,7	
V 74-76	75,3	11,3	19,9	105	16,5	92	11,1	2,56	4	1	194	27,5	0,8	65,5	2,1	0,003	0,89	31,6	11,1	3,6	126,24	12,3	
V 76-78	83,9	12,2	20,9	84,2	17	98	11,3	3,05	4	1,4	165	30,1	0,8	77,6	2,5	0,003	0,94	35,9	11,2	3,9	130,9	12,5	
V 78-80	67,3	9,9	24,8	95,6	14,4	83	9,7	3	4	1,2	175	28,9	0,7	80,1	2,5	0,003	0,81	28,3	9,8	3,3	114,78	10,8	
V 80-82	65,4	9,5	20,2	92,3	14	79	9,8	2,62	3	1,1	177	26,9	0,7	147	1,9	0,003	0,78	28,3	9,7	3,2	113,57	10,5	
V 82-84	68,4	9,8	18	97,8	14,8	80	10,2	2,92	3	1,1	178	30,5	0,7	123	5,5	0,003	0,82	32,7	10,1	3,3	119,21	11,1	
V 84-86	74	9,7	21	89,7	13,6	58	8,9	2,83	3	1,1	147	28,9	0,7	183	2,8	0,003	0,77	28	8,7	3	107,86	10	
V 86-90	59	8,7	20,5	84,4	12,7	64	8,8	2,48	3	1	151	26	0,7	245	1,5	0,003	0,67	25,2	8,6	3,4	112,68	9,6	
V 90-92	66,4	9,8	20,9	90,7	13,9	67	9,6	3,22	3	1,2	163	26,6	0,7	176	1,7	0,003	0,76	28,3	8,9	3,2	115,41	10,6	
V 96-98	39,3	4,8	14,3	60,5	9,7	64	5,1	2,65	2	1,1	166	16,6	0,3	185	4,8	0,003	0,42	20,9	6,5	2,1	78,88	7,5	
V 98-100	15,2	2,4	12,1	24,8	6,7	34	2,7	2,03	1	0,8	78	7	0,2	192	3,7	0,002	0,18	12	4,1	1,3	51,32	4,9	
V 100-102	26,8	3,5	15,5	46,9	8,9	50	5,5	1,58	2	0,8	148	10,5	0,3	150	2,9	0,002	0,34	13	5,2	1,5	62,86	6,1	



Elemento	Zn	Ga	As	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	Cu	Ta	Sr	W	Re	Tl	Pb	Th	U	LREE	HREE
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	1	0,1	0,05	1	0,1	1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,001	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
V 102-104	26,3	3	19,9	39,1	8,2	56	4,7	2,54	2	0,8	113	8,9	0,3	183	3,8	0,003	0,3	11,9	4,8	1,7	60,13	5,9
V 104-106	24,1	2,6	11,5	40,1	7,8	62	4,8	1,95	2	0,8	132	7,7	0,3	312	1,9	0,002	0,3	11,4	5	1,6	63,08	6,1
V 106-108	24	2,9	11,5	41,3	9,3	69	5,1	1,85	2	0,8	144	7,3	0,3	268	7,1	0,002	0,3	11,7	5,6	1,8	78,77	6,9
V 108-110	26	3,2	12,4	45,7	9,3	60	5,4	2,12	2	0,8	150	17,5	0,3	290	1,4	0,003	0,35	12,3	5,4	1,7	71,73	6,8
V 110-112	19	2,5	10,4	41,7	8,4	50	4,7	1,82	2	0,7	134	7,7	0,3	327	1	0,002	0,31	11,7	5,1	7,3	68,5	6,3
V 112-114	27,2	4	13,3	49,5	10,3	56	5,2	2,37	2	0,8	146	11,7	0,2	337	3,1	0,003	0,37	13,3	6,2	1,8	79,06	7,7
V 114-116	63,4	8,3	21,9	84,5	13,5	67	8,9	4,2	3	1,1	173	22,8	0,6	216	2,3	0,004	0,67	26,9	8,8	2,4	106,86	10,1
V 116-118	41,1	5,4	16,7	63,6	11,6	55	6,9	2,65	3	0,9	163	22,6	0,4	259	6,6	0,003	0,49	17,4	6,8	1,9	85,44	8,6
V 118-120	47,5	6	19,8	69	11,6	67	7,7	2,88	3	1,1	164	15,5	0,6	258	2,9	0,004	0,54	18,9	7,6	2,4	96	9
V 120-122	28,3	3,9	13,9	50,1	10,5	59	5,4	2,58	2	1	135	21,1	0,3	382	10,1	0,006	0,39	13,8	6,1	2,1	81,3	7,8
V 122-124	18,9	2,5	10,9	40,9	8,3	50	4,5	1,42	2	1	139	13,9	0,2	355	1,1	0,003	0,3	10,2	4,9	1,7	65,49	6,3
V 124-126	23,6	3,3	11	47,7	9,5	63	5	1,77	2	0,9	143	9,6	0,2	348	1	0,005	0,38	12,9	5,5	2	75,75	7,1
V 126-128	20,1	2,6	9,8	43,3	8,6	52	4,8	1,38	2	0,9	144	7,1	0,2	330	1,1	0,006	0,34	10,1	4,8	1,7	66,04	6,4
V 128-130	33,5	4,7	13,2	64,4	11,8	76	7,1	2,45	3	1	192	13	0,3	164	4,9	0,004	0,5	13,9	7,3	2,1	88,15	8,6
V 130-132	33,4	5	14,1	63,9	12,5	76	6,9	2,8	2	1	186	40,1	0,3	170	1,3	0,004	0,46	13,7	7,3	2,1	89,52	9,2
V 132-134	40,3	6,5	13,7	75,8	12,9	89	8,6	2,65	3	1,1	223	29,1	0,5	134	1,6	0,004	0,58	15	9,4	2,4	103,6	9,9
V 134-136	47,9	7,4	14,5	83,1	13,7	95	9,6	2,72	3	1,1	235	16,2	0,6	130	3	0,005	0,61	16,5	9,7	2,7	110,84	10,4
V 136-138	48,4	7,4	16,1	78,6	13,5	97	9,7	4,09	3	1,1	220	19,1	0,6	115	1,7	0,006	0,59	15,4	9	2,4	103,2	10
V 138-140	45,8	7,5	14,5	75,3	13,4	101	10	2,61	3	1,3	210	15,2	0,5	114	2,2	0,004	0,58	16,1	9,1	2,7	105,62	9,8
V 140-142	52,7	8,4	16,6	80,5	13,1	97	9,5	2,37	3	1,2	206	18	0,5	114	2,1	0,004	0,64	18,8	9,2	2,7	105,03	9,8
V 142-144	41,4	7,2	16,4	73,4	13,4	92	8,7	1,99	3	1,1	204	20,1	0,4	163	1,6	0,004	0,56	15,1	8,5	2,5	100,19	9,8
V 144-146	48,8	7,9	18,4	78,2	13,8	96	9,2	2,79	3	1,1	219	16,7	0,5	125	2,7	0,006	0,59	15,9	9,1	2,9	105,4	10,3
V 146-148	41,3	7,2	16,6	78,2	13,6	98	9,7	2,7	3	1,1	233	14,9	0,6	101	2,3	0,005	0,59	14,8	9,4	2,9	107,12	9,9
V 148-150	39,5	6,6	16,5	72,7	12,8	83	8,9	2,01	3	1	208	14,9	0,6	151	2,2	0,004	0,54	14,9	8,2	2,7	99,48	9,3
V 150-152	42,1	7,3	17,4	74,6	12,6	84	8,8	3,18	3	1	212	14,2	0,6	147	3,2	0,005	0,56	15,4	8,8	3,8	104,1	9,3



*Trabajo Fin de Máster
Aplicación de la estadística multivariante a la geoquímica ambiental de la ría de Villaviciosa (Asturias)*

Elemento	Zn	Ga	As	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	Cu	Ta	Sr	W	Re	Tl	Pb	Th	U	LREE	HREE
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LD	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	1	0,1	0,05	1	0,1	1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,001	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
V 152-154	52,8	8,1	18,1	84,5	13,7	85	9,6	2,74	5	1,1	208	57,1	0,7	185	3,4	0,004	0,63	18,2	9,5	3,3	110,17	10,3
V 154-156	50,7	9,3	16,1	92,1	14,2	83	9,7	2,35	3	1,1	207	34,4	0,7	132	1,8	0,004	0,68	19,2	9,7	3,1	112,45	10,6
V 156-158	41,8	7,5	16,5	74,5	12,3	70	7,9	1,96	3	1	172	20,8	0,4	174	1,7	0,003	0,54	16,6	7,7	3,1	93,04	9,1
V 158-160	61,4	9,4	16,5	85,1	13,6	75	9,5	2,32	3	1,1	161	24,9	0,6	194	2	0,002	0,72	23	8,5	2,6	105,45	10
V 160-162	60,8	9,4	17,9	90,4	14,2	84	9,9	3,23	3	1,1	176	30,3	0,6	166	3	0,005	0,73	23,3	8,9	2,7	105,74	10,5
V 162-164	70	11,1	18,4	96,6	15,1	82	10,4	2,16	3	1,2	177	27,9	0,6	136	2,1	0,002	0,8	25,8	9,5	2,9	112,83	11,1
V 164-166	66,8	10,9	17,3	99,4	14,5	78	10,2	3,4	3	1,1	182	27,9	0,6	164	3,3	0,003	0,79	25,2	9,3	2,9	110,36	10,6
V 166-168	59,3	9,4	20,5	86,6	13,8	65	8,8	3,65	3	1	158	23,1	0,6	230	1,9	0,002	0,72	22,3	8,4	2,8	102,84	10,1
V 168-170	54,5	8,5	17,7	83,4	12,5	62	8,5	3,87	3	1	162	33,9	0,6	243	1,7	0,005	0,63	26,8	8	2,4	99,59	9,2
V 170-172	68,3	10,7	20,9	97,9	14,4	66	9,6	2,75	3	1,1	160	32,1	0,7	220	2,4	0,002	0,83	28,7	9,1	3,1	117,41	11
V 172-174	68,9	10,7	20,8	97,4	14,3	67	9,7	4,13	3	1,2	170	31,3	0,7	209	4,7	0,002	0,78	26,4	9,5	3	118,62	10,8
V 174-176	72,2	11,2	20,8	98,4	15	72	9,9	2,75	4	1,2	173	43,9	0,7	199	2	0,003	0,81	28,2	9,3	3	117,22	11,3
V 176-178	75,2	11	18,9	94,6	14,5	66	9,5	2,46	3	1	151	30,7	0,7	163	2,8	0,002	0,8	28,9	8,8	2,9	106,85	10,6
V 178-180	74,1	12,1	21,8	96,2	15,7	74	9,9	2,52	4	1,2	160	29,9	0,6	147	2,4	0,003	0,86	30,2	9,6	3,3	118,53	11,6
V 180-182	81,8	12,6	19,2	77,3	16,4	81	9,8	2,48	4	1,2	141	29,1	0,6	120	2	0,003	0,89	32,6	9,8	3,5	116,14	11,8
V 182-184	78,1	11,8	22,1	97,1	16,4	88	10,9	3,34	4	1,2	183	35,2	0,7	81,2	3,3	0,004	0,89	30	10,3	3,4	120,99	11,9
V 184-186	96,4	15,2	25,1	110	19,4	94	11,5	2,77	4	1,1	196	34,9	0,7	76,5	3,5	0,003	1,06	35,6	11,7	4,2	137,7	14
V 186-188	107	16,5	25,2	115	20,3	93	11,3	3,22	4	1,4	202	39	0,4	68,2	3,1	0,003	1,19	42,2	12,3	4,3	141,09	14,4
V 188-190	106	15,7	24,6	111	18,9	78	4,5	2,52	4	1,1	196	37	< 0,1	71,1	0,7	0,002	1,13	40	12	3,9	136,48	13,9
V Base	90,4	10,8	21,5	87,3	13,3	67	4,9	4,22	3	1,5	111	37,9	0,2	53,8	1,1	0,001	0,66	51	8,4	2,8	103,83	10,4



3.3.2 Análisis univariante

Los estadísticos descriptivos utilizados en el análisis univariante fueron la media, la mediana, la moda, los máximos y mínimos, la desviación estándar, la asimetría, la curtosis y el coeficiente de variación.

Los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 3.8, permiten exponer las siguientes conclusiones:

- En general, existe una gran dispersión de los datos. El coeficiente de variación es alto en la mayoría de los elementos, en particular, se debe destacar el elevado valor en el B (219%), el Hg (566,16%) y el W (317,12%).

En los datos en bruto de la Tabla 3.6 y Tabla 3.7, se observa que las concentraciones de B a lo largo de la columna del sondeo presentan unos valores muy “anómalos”, sin embargo, la gran dispersión de los valores en el Hg y el W se debe únicamente a concentraciones elevadas en la parte superior del sondeo. En la Figura 3.20 se observan gráficamente las particularidades detectadas en las concentraciones de Hg, W y B.

En el caso del W, el valor tan elevado puede ser originado por la contaminación de la muestra durante las tareas de perforación. Sin embargo, en el caso del Hg la concentración alta puede tener un origen antrópico.

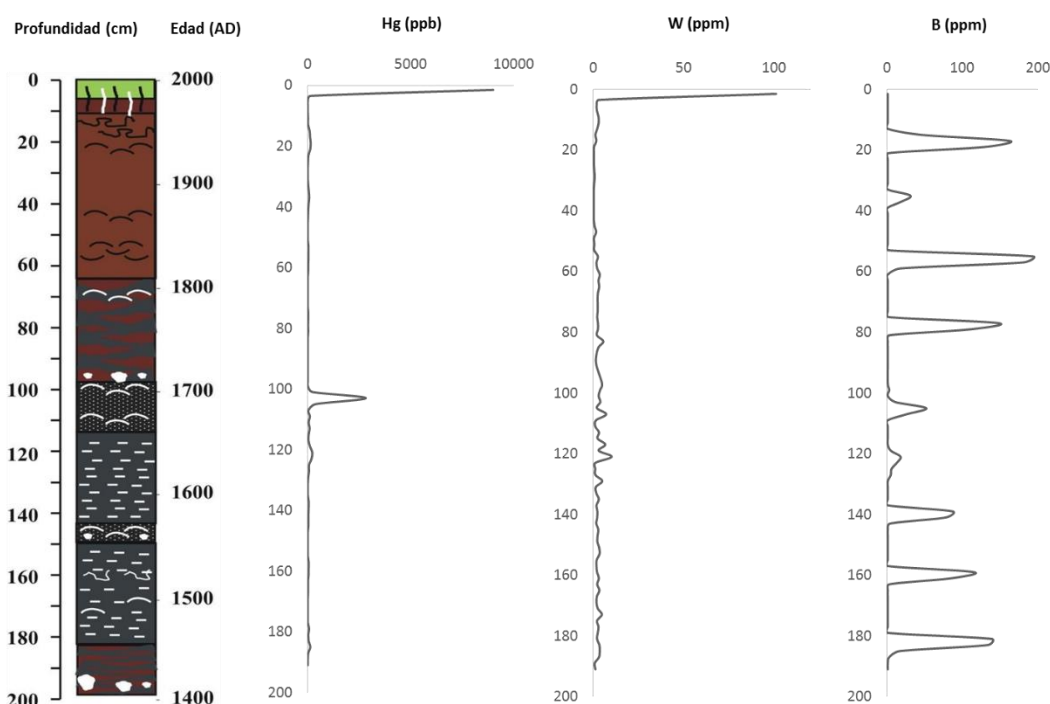


Figura 3.20 Comparación de la distribución vertical de las concentraciones de Hg (ppb), W (ppm) y B (ppm) usando diferentes escalas.

- En torno al 30 % de los elementos contienen un valor de la asimetría fuera del intervalo [-1,1] lo que expresa un comportamiento no simétrico de los datos. En la Tabla 3.8 se



encuentran marcados en verde aquellos elementos con una distribución asimétrica de los datos.

Asimismo, en torno al 35% de los elementos contienen una curtosis fuera del intervalo $[-1,1]$, es decir, no poseen un apuntamiento de los datos propio de una distribución normal. En la Tabla 3.8 se marcan en marrón aquellos elementos con un apuntamiento no normal de los datos.

Tabla 3.8 Resumen estadístico univariante. Datos marcados en gris: elementos con CV elevados. Datos marcados en verde: elementos con un valor de la asimetría fuera del intervalo $[-1,1]$. Datos marcados en marrón: elementos con un valor de la curtosis fuera del intervalo $[-1,1]$.

Elemento	Unidad	Media	Mediana	Moda	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	CV (%)	Asimetría	Curtosis
U	ppm	3,56	3,40	4,30	1,30	1,30	8,40	36,55	0,79	1,40
B	ppm	20,58	1,00	1,00	45,21	1,00	193,00	219,70	2,47	5,03
Li	ppm	118,23	130,00	186,00	52,52	29,60	197,00	44,42	-0,18	-1,37
Na	%	0,75	0,72	0,67	0,32	0,21	2,12	43,39	2,55	8,05
Mg	%	1,52	1,66	2,07	0,50	0,28	2,16	33,05	-0,66	-0,72
Al	%	4,61	4,66	1,82	1,58	1,20	6,98	34,23	-0,32	-0,92
K	%	1,99	2,09	1,88	0,49	0,67	2,94	24,70	-0,59	-0,37
Ca	%	2,05	1,92	0,35	1,70	0,18	6,19	82,76	0,72	-0,53
Cd	ppm	0,11	0,10	0,10	0,05	0,10	0,50	43,75	5,82	41,54
V	ppm	75,14	76,00	74,00	23,91	27,00	116,00	31,82	-0,26	-0,62
Cr	ppm	53,85	54,70	27,10	14,61	25,80	95,30	27,13	0,07	-0,04
Mn	ppm	247,48	212,00	209,00	104,35	119,00	652,00	42,16	2,14	4,28
Fe	%	3,11	3,11	3,29	1,07	1,14	5,97	34,52	0,12	-0,27
Hf	ppm	2,45	2,60	2,20	0,64	0,30	3,40	26,19	-1,13	1,73
Ni	ppm	30,82	31,90	30,70	12,64	7,40	49,30	41,02	-0,25	-1,11
Be	ppm	1,99	2,00	3,00	0,75	0,50	3,20	37,51	-0,12	-1,07
Hg	ppb	171,72	30,00	10,00	972,21	10,00	9010,00	566,16	8,57	76,79
Ag	ppm	0,29	0,29	0,30	0,08	0,16	0,73	28,75	1,71	8,10
Cs	ppm	8,42	8,60	12,90	3,58	1,37	13,60	42,44	-0,19	-1,18
Co	ppm	9,40	9,70	6,60	4,03	2,80	21,30	42,93	0,17	-0,56
Bi	ppm	0,35	0,36	0,46	0,12	0,12	0,53	33,45	-0,41	-0,94
Se	ppm	0,71	0,70	0,70	0,18	0,20	1,00	25,01	-0,60	-0,19
Zn	ppm	76,06	74,10	109,00	35,56	15,20	199,00	46,75	0,31	0,05
Ga	ppm	9,70	10,30	13,80	3,92	2,40	16,50	40,42	-0,36	-1,03
As	ppm	20,43	19,60	16,50	12,94	9,80	136,00	63,36	7,87	70,68
Rb	ppm	86,60	90,40	104,00	24,27	24,80	130,00	28,02	-0,56	-0,48
Y	ppm	15,01	14,40	13,60	3,98	6,70	21,40	26,55	-0,17	-1,03
Zr	ppm	71,77	75,00	67,00	18,49	18,00	101,00	25,77	-0,82	0,62
Nb	ppm	7,29	8,80	9,70	3,70	0,10	13,40	50,71	-0,55	-0,80



Elemento	Unidad	Media	Mediana	Moda	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	CV (%)	Asimetría	Curtosis
Mo	ppm	4,82	3,05	2,48	3,98	1,38	28,70	82,61	2,92	13,22
Sn	ppm	3,25	3,00	3,00	0,94	1,00	5,00	28,95	-0,20	-0,26
Sb	ppm	1,01	1,10	1,10	0,38	0,10	2,30	37,40	-0,53	2,14
Ba	ppm	177,86	183,00	207,00	32,80	78,00	235,00	18,44	-0,78	0,28
Cu	ppm	29,92	30,50	39,00	12,84	7,00	81,50	42,90	0,50	1,75
Ta	ppm	0,45	0,50	0,10	0,26	0,10	1,00	57,90	0,02	-1,28
Sr	ppm	137,21	114,00	147,00	84,19	53,80	382,00	61,36	1,16	0,56
W	ppm	3,26	2,10	0,20	10,37	0,20	101,10	317,12	9,304	88,53
Re	ppm	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	82,98	3,95	24,14
Tl	ppm	0,79	0,79	0,30	0,31	0,18	1,37	38,84	-0,03	-1,11
Pb	ppm	32,43	30,00	28,30	17,63	10,10	101,00	54,36	1,33	3,24
Th	ppm	9,54	9,50	12,50	2,66	4,10	13,50	27,93	-0,36	-0,87
LREE	ppm	113,33	113,57	51,32	28,51	51,32	154,61	25,15	-0,39	-0,76
HREE	ppm	11,07	10,60	10,60	2,96	4,90	15,60	26,72	-0,20	-0,94

3.3.3 Análisis de la distribución de datos

En el presente apartado se analiza matemática y gráficamente la distribución de los datos del análisis multielemental expuestos en la Tabla 3.6 y Tabla 3.7.

3.3.3.1 Prueba de hipótesis estadística: Kolmogorov-Smirnov

En la Tabla 3.9 se recogen los resultados obtenidos en el test de normalidad del conjunto de datos obtenidos en el análisis multielemental. Se deducen las siguientes consecuencias:

- Del total de elementos testados —43 elementos— únicamente el V, Cr, Fe, Cu y U poseen un nivel de significancia mayor de 0,05, es decir, sólo en estos 5 elementos se acepta la hipótesis nula (H_0) —normalidad de los datos— con un nivel de confianza del 95 %.
- El resto —38 elementos— tienen un nivel de significancia inferior a 0,05, desconociéndose, por lo tanto, su distribución.

Como se ha expuesto previamente, en geoquímica las distribuciones de los elementos suelen seguir una distribución logarítmico-normal, por esto motivo se opta por transformar logarítmicamente los datos y comprobar su normalidad (Tabla 3.10). No obstante, los valores transformados poseen una menor normalidad que los datos en bruto, por ello se desestima esta opción y se elige trabajar con los datos no transformados en análisis posteriores.



Tabla 3.9 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov (datos en no transformados). Marcado en gris elementos con distribución normal

Elementos	Estadístico	Significancia	Distribución	Elementos	Estadístico	Significancia	Distribución
B	0,39	0,00	No normal	Ga	0,09	0,04	No normal
Li	0,12	0,00	No normal	As	0,26	0,00	No normal
Na	0,27	0,00	No normal	Rb	0,10	0,03	No normal
Mg	0,15	0,00	No normal	Y	0,11	0,01	No normal
Al	0,10	0,04	No normal	Zr	0,08	0,18	No normal
K	0,13	0,00	No normal	Nb	0,17	0,00	No normal
Ca	0,20	0,00	No normal	Mo	0,24	0,00	No normal
Cd	0,51	0,00	No normal	Sn	0,20	0,00	No normal
V	0,07	0,2	Normal	Sb	0,20	0,00	No normal
Cr	0,06	0,2	Normal	Ba	0,14	0,00	No normal
Mn	0,29	0,00	No normal	Cu	0,08	0,20	Normal
Fe	0,06	0,2	Normal	Ta	0,17	0,00	No normal
Hf	0,12	0,00	No normal	Sr	0,16	0,00	No normal
Ni	0,09	0,05	No normal	W	0,39	0,00	No normal
Be	0,10	0,03	No normal	Re	0,21	0,00	No normal
Hg	0,44	0,00	No normal	Tl	0,10	0,02	No normal
Ag	0,10	0,03	No normal	Pb	0,10	0,02	No normal
Cs	0,11	0,01	No normal	Th	0,10	0,02	No normal
Co	0,09	0,06	No normal	U	0,07	0,20	Normal
Bi	0,13	0,00	No normal	LREE	0,10	0,03	No normal
Se	0,20	0,00	No normal	HREE	0,09	0,06	No normal
Zn	0,10	0,03	No normal				

Tabla 3.10 Test de normalidad Kolmogorov-Smirnov (datos transformados logarítmicamente)

Elementos	Estadístico	Significancia	Distribución	Elementos	Estadístico	Significancia	Distribución
B	0,38	0,00	No normal	Ga	0,15	0,00	No normal
Li	0,17	0,00	No normal	As	0,10	0,04	No normal
Na	0,19	0,00	No normal	Rb	0,14	0,00	No normal
Mg	0,20	0,00	No normal	Y	0,11	0,01	No normal
Al	0,12	0,00	No normal	Zr	0,13	0,00	No normal
K	0,18	0,00	No normal	Nb	0,26	0,00	No normal
Ca	0,17	0,00	No normal	Mo	0,17	0,00	No normal
Cd	0,52	0,00	No normal	Sn	0,26	0,00	No normal
V	0,14	0,00	No normal	Sb	0,31	0,00	No normal
Cr	0,11	0,01	No normal	Ba	0,14	0,00	No normal
Mn	0,24	0,00	No normal	Cu	0,17	0,00	No normal
Fe	0,10	0,03	No normal	Ta	0,21	0,00	No normal
Hf	0,19	0,00	No normal	Sr	0,17	0,00	No normal



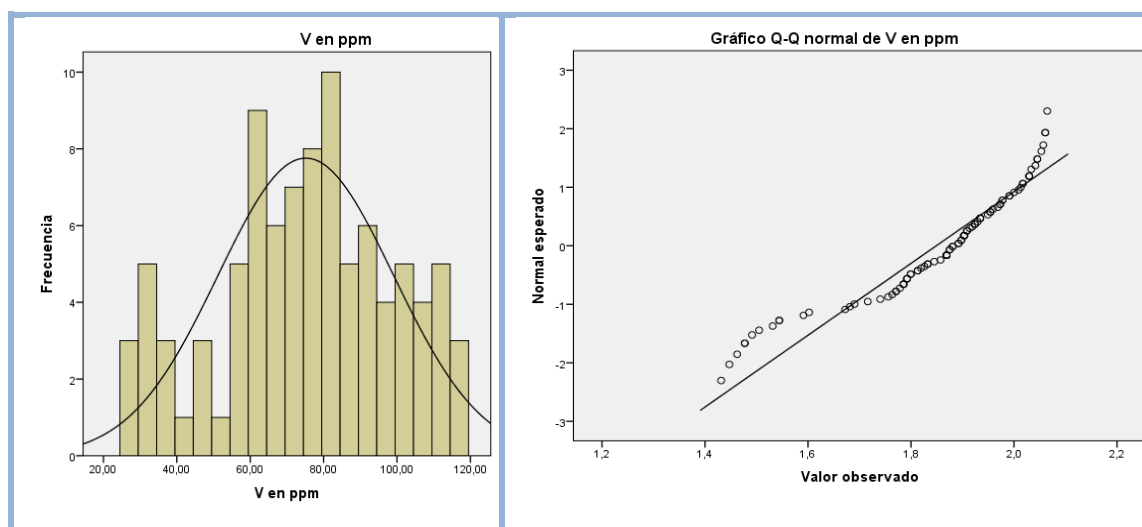
Ni	0,13	0,00	No normal	W	0,18	0,00	No normal
Be	0,12	0,00	No normal	Re	0,17	0,00	No normal
Hg	0,21	0,00	No normal	Tl	0,10	0,03	No normal
Ag	0,13	0,00	No normal	Pb	0,09	0,05	No normal
Cs	0,13	0,00	No normal	Th	0,13	0,00	No normal
Co	0,13	0,00	No normal	U	0,11	0,01	No normal
Bi	0,13	0,00	No normal	LREE	0,14	0,00	No normal
Se	0,26	0,00	No normal	HREE	0,10	0,02	No normal
Zn	0,12	0,00	No normal				

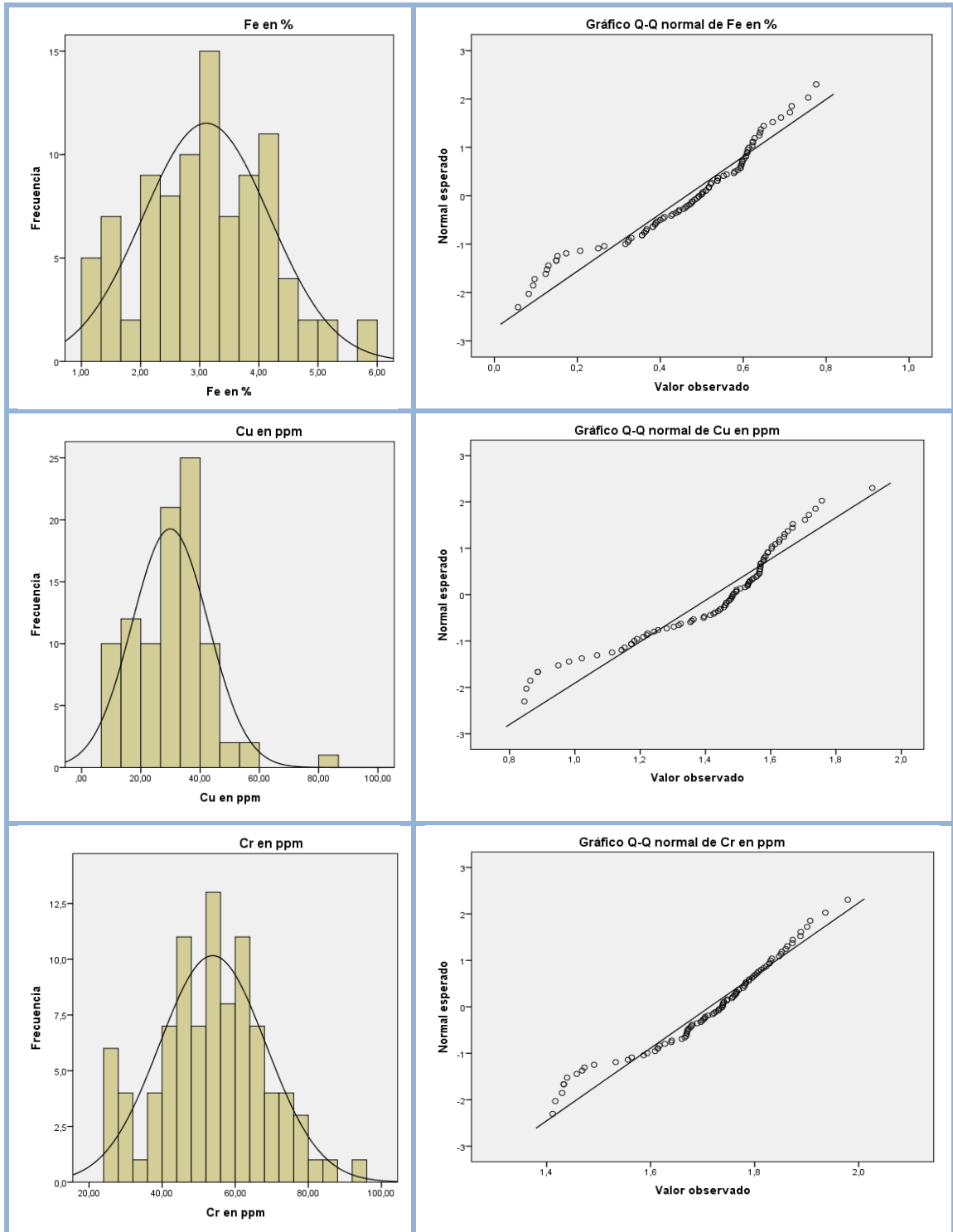
3.3.3.2 Gráficos

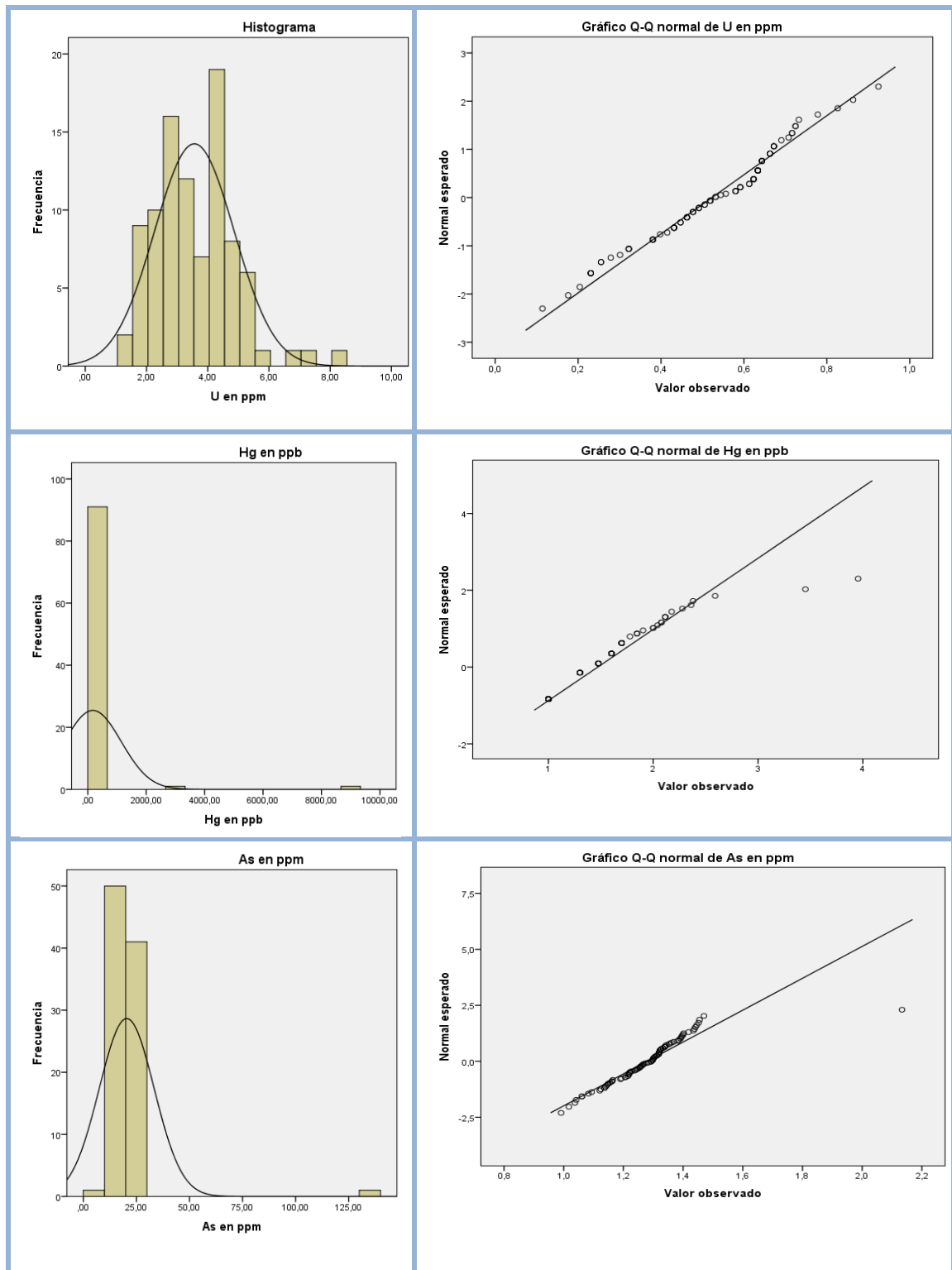
Los resultados deducidos numéricamente en el test de normalidad se comprobaron a su vez de forma gráfica.

A continuación, se representan los histogramas y gráficos de normalidad Q-Q (Tabla 3.11) del V, Fe, Cu, Cr, U, As y Hg. Los gráficos del V, Fe, Cu, Cr y U permiten demostrar la normalidad de los datos anteriormente apuntada matemáticamente. Asimismo, los gráficos del Hg y As —elementos de especial interés desde el punto de vista medioambiental— presentan una distribución no normal como también se dedujo en el apartado anterior.

Tabla 3.11 Histograma (izquierda), gráfico Q-Q (derecha) de V, Fe, Cu, Cr, U, Hg, As







3.3.3.3 Conclusiones

Las pruebas de normalidad realizadas indican que únicamente 5 de los 42 elementos analizados presentan una distribución normal de sus datos. Estos resultados se encuentran en



consonancia con los valores hallados en la estadística descriptiva que mostraban una gran dispersión de los datos. Así, elementos como el V, Fe, Cu, Cr y U que muestran una distribución normal presentaban coeficientes de variación (CV) bajos – V (32%), Cr (27%), Fe (34%), Cu (42%) y U (36%) – en relación al resto de los elementos.

Para lograr un mayor grado de normalidad en los datos, se sometió a la totalidad de los elementos a una transformación logarítmica, no obstante, los resultados obtenidos no fueron prometedores, por lo que se optó por mantener los datos preexistentes.

3.3.4 Análisis multivariante

El tratamiento estadístico multivariante ha consistido en la realización de un análisis bivariante preliminar para posteriormente aplicar un análisis factorial detallado y un análisis clúster comprobando así la fiabilidad del método factorial.

3.3.4.1 Matriz de correlaciones

En la Tabla 3.12 se muestran los coeficientes de correlación de Pearson obtenidos a partir de las concentraciones recogidas en la Tabla 3.6 y Tabla 3.7. Para el establecimiento de las correlaciones, la concentración de W en la muestra de la parte superior (V 0-3), fue sustituida por la media de la concentración de W para corregir la anomalía detectada en el apartado 3.3.2.

Se observa que los valores de la matriz de correlaciones son altos. Asimismo, el valor del determinante de la matriz se aproxima a cero ($1,87 \cdot 10^{-52}$). Esto indicando que las variables están altamente relacionadas, lo cual es un buen síntoma de cara a la idoneidad del análisis factorial.

En la Tabla 3.12 se han marcado en color azul aquellos coeficientes mayores de 0,8, es decir, pares de elementos altamente interrelacionados en las muestras. Se puede destacar:

Correlaciones positivas:

- El par de elementos Al-K posee un coeficiente de correlación elevado y positivo ($r=0,82$). Esto es debido a la presencia de ambos elementos en la composición de materiales arcillosos. La Figura 3.21 muestra la evolución común de sus concentraciones en los sedimentos.



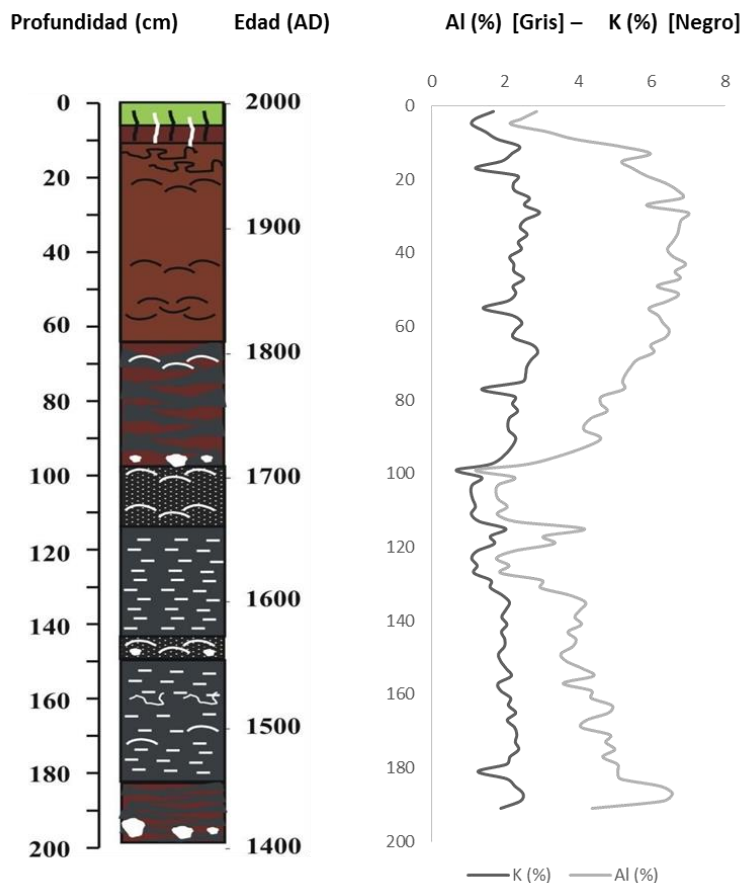


Figura 3.21 Representación gráfica de las concentraciones de Al (%) y K (%) en el registro vertical.

- Correlación elevada del Hg-As ($r=0,89$). La asociación Hg-As se encuentra vinculada a las emisiones en la industria y la minería.
- Otras correlaciones positivas a destacar son la del Ca-Sr y Zr-Hf ($r=0,98$ y $r=0,99$ respectivamente). Se trata de asociaciones geoquímicas “universales”, del tipo *sustitución atómica* (caso del par Ca-Sr) y *desintegración radiactiva* (caso Zr-Hf).

Correlaciones negativas:

- Los factores de correlación para el par Ca-Bi y el par Ca-Zn son, respectivamente, $-0,86$ y $-0,84$. El coeficiente negativo es debido a la “incompatibilidad” existente entre elementos calcófilos¹⁴ (Bi y Zn) con los carbonatos biogénicos (Ca).
- El factor de correlación negativo del Al-Ca ($r=-0,76$) se explica por la diferente distribución de estos elementos en carbonatos y arcillas: el Al es un constituyente principal de las arcillas y el Ca de los carbonatos.

¹⁴ Elementos que tienen tendencia a combinarse con el azufre (o con los demás calcógenos): Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Ga, In, Tl, As, Sb, Bi, S, Se, Te, ocasionalmente (Fe, Mo, Cr, Ge, Sn)



En la Figura 3.22 se observa la diferente evolución de las concentraciones de Al y Ca en el sondeo. El bajo contenido en carbonatos y alto en arcillas en los primeros 70 cm de sedimento se debe a dos motivos: (a) menor proliferación de hábitats marinos; (b) predominio de los procesos sedimentarios frente a los erosivos.

Este hecho puede estar relacionado con la fecha de construcción del molino y posterior desecación de la zona objeto de estudio.

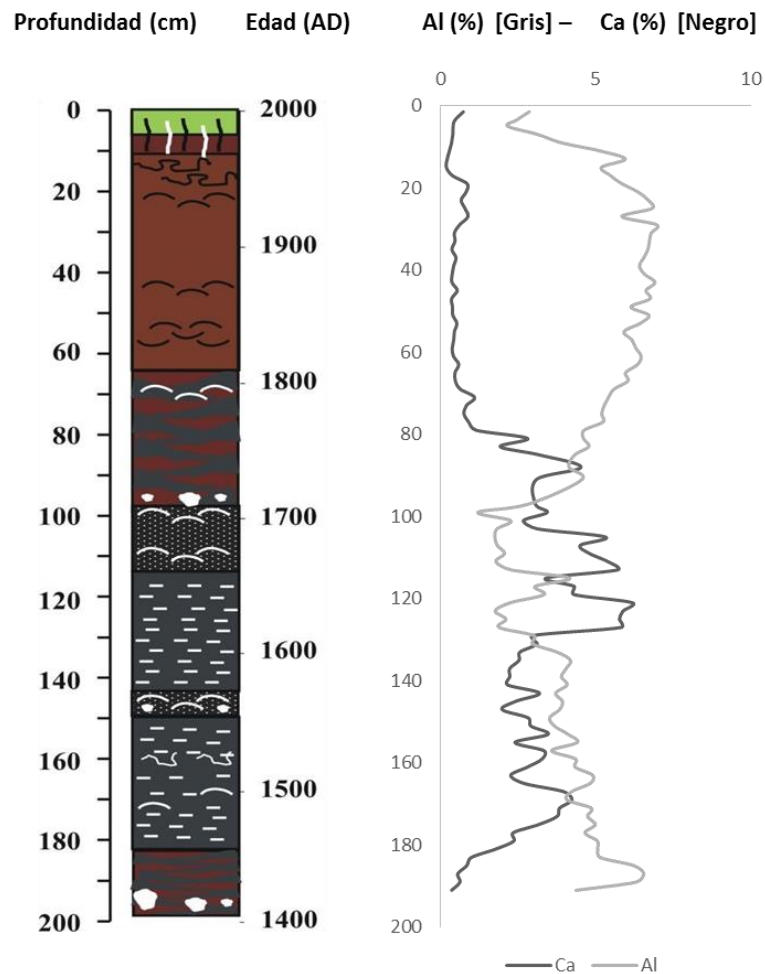


Figura 3.22 Representación gráfica de las concentraciones de Al (%) y Ca (%) en el registro vertical.

3.3.4.1.1 Conclusiones

Los resultados extraídos de la matriz de correlaciones permiten:

- Verificar la idoneidad de los datos analíticos para la realización del análisis factorial: los elementos químicos analizados se encuentran altamente correlacionados.
- Demostrar la validez de los resultados obtenidos en el análisis multielemental: la matriz de correlaciones presenta elevados coeficientes en asociaciones geoquímicas típicas.



3.3.4.2 Análisis factorial

El análisis factorial realizado ha permitido reducir la totalidad de variables originales a 5 factores. A continuación se detallan los pasos seguidos así como la interpretación geoquímica dada a cada factor.

1. Análisis inicial:

El análisis factorial inicial toma como punto de partida los datos de las concentraciones del registro vertical recogidas en las Tabla 3.6 y Tabla 3.7¹⁵.

El primer paso a realizar en el análisis es verificar la idoneidad de los datos de partida a través del valor del índice de Kaiser-Meyer-Olkin. El índice calculado en este primer análisis vale 0,896, valor mayor que 0,75 (Tabla 3.5) por lo que se confirma que los datos disponibles son aplicables a este método.

Una vez determinada la adecuación de este método, se obtienen los valores propios de la matriz de correlaciones y del porcentaje de varianza que representa cada uno de ellos (Tabla 3.13). Asimismo, se halla el gráfico de sedimentación (Figura 3.23). Tanto el criterio de la raíz latente –valor propio mayor que 1– como el gráfico de sedimentación sugieren la presencia de 6 factores que explicarían el 86,27% de la variación total de los datos. Por lo tanto, se opta por extraer 6 factores.

Tabla 3.13 Matriz de valores propios análisis inicial. Marcado en color gris factores con valor propio mayor que 1

Componente	Autovalores			Componente	Autovalores		
	Total	% de varianza	% acumulado		Total	% de varianza	% acumulado
1	22,65	52,68	52,68	23	0,06	0,14	99,45
2	5,77	13,41	66,09	24	0,05	0,11	99,56
3	4,36	10,15	76,24	25	0,03	0,08	99,64
4	1,77	4,13	80,37	26	0,03	0,07	99,71
5	1,36	3,17	83,54	27	0,02	0,05	99,76
6	1,18	2,74	86,27	28	0,02	0,05	99,81
7	0,95	2,21	88,48	29	0,02	0,04	99,85
8	0,72	1,67	90,15	30	0,01	0,03	99,88
9	0,63	1,47	91,62	31	0,01	0,03	99,90
10	0,57	1,32	92,93	32	0,01	0,02	99,93
11	0,53	1,24	94,17	33	0,01	0,02	99,94
12	0,40	0,93	95,11	34	0,01	0,02	99,96
13	0,35	0,82	95,93	35	0,00	0,01	99,97

¹⁵ Para corregir la anomalía detectada en el apartado 3.3.2. se sustituye la concentración de W en la muestra de la parte superior (V 0-3) por la media de la concentración de W (Tabla 3.8)



Componente	Autovalores			Componente	Autovalores		
	Total	% de varianza	% acumulado		Total	% de varianza	% acumulado
14	0,31	0,72	96,65	36	0,00	0,01	99,97
15	0,22	0,50	97,15	37	0,00	0,01	99,98
16	0,20	0,47	97,62	38	0,00	0,01	99,99
17	0,18	0,41	98,03	39	0,00	0,00	99,99
18	0,16	0,37	98,40	40	0,00	0,00	99,99
19	0,14	0,31	98,71	41	0,00	0,00	100,00
20	0,10	0,23	98,94	42	0,00	0,00	100,00
21	0,09	0,21	99,16	43	0,00	0,00	100,00
22	0,06	0,15	99,31				

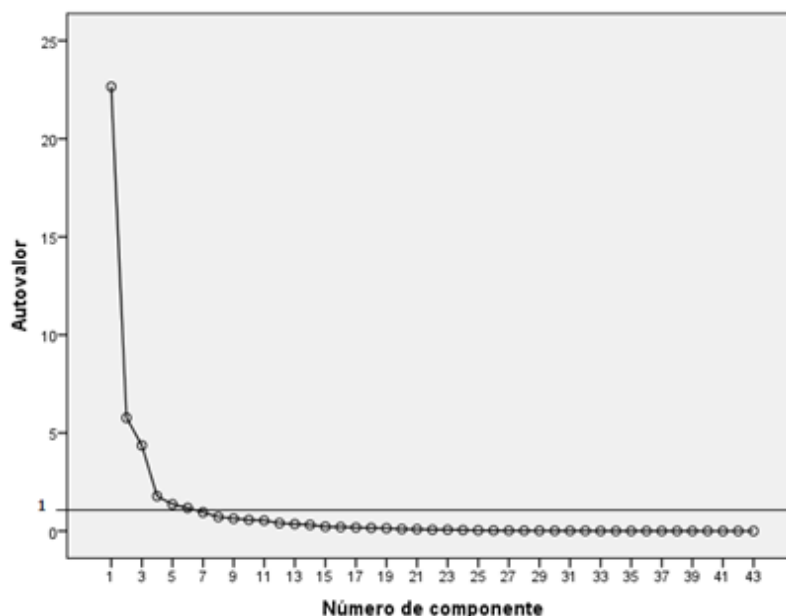


Figura 3.23 Gráfico de sedimentación ("scree plot") del análisis inicial. Marcado con una recta horizontal el número de factores que corresponden al autovalor 1.

Una vez seleccionado el número de factores a extraer, se realiza el análisis de componentes principales. Como se ha explicado en el apartado Metodología, la matriz de cargas factoriales a obtener, juega un papel destacado a la hora de interpretar el significado de los factores. Si los factores son ortogonales, cuantifican el grado y tipo de la relación entre éstos y las variables originales. Sin embargo, rara vez el método de extracción de factores proporciona una matriz de carga factorial adecuada para la interpretación. Para resolver este problema los factores se han sometido a un proceso de rotación por el método Varimax obteniendo unos factores más fácilmente interpretables.



En la Tabla 3.14 se muestra la matriz factorial rotada y las comunalidades¹⁶. Se observa que el 97% de las comunalidades estimadas son mayores de 0,5 y que tan sólo un 7% son menores de 0,7. En particular estos elementos son el W, el Re y el Mn. Los elevados valores de comunalidad obtenidos permiten afirmar que el grado de ajuste del método es adecuado. No obstante, se procede a realizar un segundo análisis más refinado para mejorar y facilitar la interpretación de los datos.

Tabla 3.14 Matriz de componentes rotados y comunalidades estimadas análisis inicial. Sólo se indican aquellos factores mayores de 0,5 en valor absoluto

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Comunalidad
Al	0,981						0,991
Ga	0,980						0,973
Cs	0,978						0,981
Ni	0,974						0,985
Be	0,970						0,969
Li	0,969						0,953
HREE	0,965						0,980
Tl	0,965						0,958
Y	0,963						0,975
LREE	0,961						0,977
Th	0,957						0,986
Rb	0,949						0,956
Mg	0,938						0,903
Co	0,926						0,875
Bi	0,899						0,969
Fe	0,892						0,887
V	0,881						0,943
K	0,825						0,893
Se	0,809						0,840
Sr	-0,750						0,758
Ca	-0,730						0,824
Zn	0,723		0,620				0,947
Cr	0,702						0,730
Cu	0,697						0,709
Sn	0,515						0,730
Nb		0,952					0,932

¹⁶ La comunalidad de una variable es la proporción de su varianza que puede ser explicada por el modelo factorial obtenido. El estudio de las comunalidades de la extracción sirve para valorar cuáles de las variables son peor explicadas por el modelo.



Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Comunalidad
Ta		0,906					0,860
Ag		0,829					0,797
Sb		0,819					0,851
Mn		-0,544					0,620
W							0,423
Cd			0,791				0,700
Na			0,785				0,839
Pb	0,577		0,691				0,834
U			0,629				0,710
Mo			0,629				0,748
Re			0,507				0,651
Hg				0,950			0,940
As				0,942			0,960
Ba	0,613				0,619		0,869
Hf		0,512			0,594		0,925
Zr		0,566			0,570		0,900
B						0,903	0,843
Varianza explicada %	52,681	13,412	10,149	4,128	3,168	2,735	86,273

- **Análisis refinado:**

Para mejorar la precisión del primer análisis se realiza un segundo proceso siguiendo 2 criterios fundamentales:

- Eliminación de elementos con una comunalidad en el primer análisis inferior al 70 % (variables peor explicadas por el modelo):

El W y el Re con unas comunalidades de 0,423 y 0,651 respectivamente, no fueron incluidos en el segundo análisis. Se debe destacar que el Mn a pesar de poseer una comunalidad inferior a 0,7 (0,620) si fue incluido en el segundo análisis al ser considerado un elemento importante en el estudio desde el punto de vista de la asociación geoquímica con otros elementos.

- Eliminación de variables que no tienen relación con ningún otro factor:



En la Tabla 3.14 se observa que el B en el análisis inicial es explicado por un único factor¹⁷, por lo que se desestimó su empleo en el segundo análisis.

En primer lugar, al igual que en el análisis anterior, se debe verificar la idoneidad de los datos de partida a través del valor del índice de Kaiser-Meyer-Olkin. El índice calculado en este segundo análisis vale 0,899, valor superior al obtenido en el primero (0,896), confirmándose nuevamente la validez del método.

A continuación, se obtiene la matriz de valores propios (Tabla 3.15) y el gráfico de sedimentación (Figura 3.24). Ambas fuentes, sugieren la presencia de 5 factores que explicarían el 87,07 % de la varianza. Por lo tanto, se necesita un factor menos que en el primer análisis explicándose, no obstante, un 0,8% más de la varianza.

Tabla 3.15 Matriz de valores propios análisis refinado. Marcado en color gris factores con valor propio mayor que 1

Componente	Autovalores			Componente	Autovalores		
	Total	% de varianza	% acumulado		Total	% de varianza	% acumulado
1	22,33	55,82	55,82	21	0,05	0,13	99,50
2	5,46	13,65	69,47	22	0,04	0,09	99,59
3	4,27	10,67	80,14	23	0,03	0,07	99,66
4	1,72	4,30	84,44	24	0,02	0,06	99,72
5	1,05	2,62	87,07	25	0,02	0,06	99,78
6	0,94	2,35	89,41	26	0,02	0,04	99,82
7	0,75	1,86	91,28	27	0,01	0,04	99,85
8	0,61	1,52	92,80	28	0,01	0,03	99,88
9	0,50	1,24	94,04	29	0,01	0,03	99,91
10	0,41	1,03	95,07	30	0,01	0,02	99,93
11	0,34	0,85	95,92	31	0,01	0,02	99,95
12	0,26	0,64	96,56	32	0,00	0,01	99,96
13	0,23	0,57	97,14	33	0,00	0,01	99,97
14	0,20	0,50	97,64	34	0,00	0,01	99,98
15	0,17	0,43	98,06	35	0,00	0,01	99,98
16	0,17	0,42	98,49	36	0,00	0,00	99,99
17	0,12	0,29	98,78	37	0,00	0,00	99,99
18	0,10	0,26	99,04	38	0,00	0,00	100,00
19	0,07	0,17	99,21	39	0,00	0,00	100,00
20	0,06	0,16	99,37	40	0,00	0,00	100,00

¹⁷ Las concentraciones de B a lo largo de la columna del sondeo presentaban unos valores muy "anómalos" apartado 3.3.2.



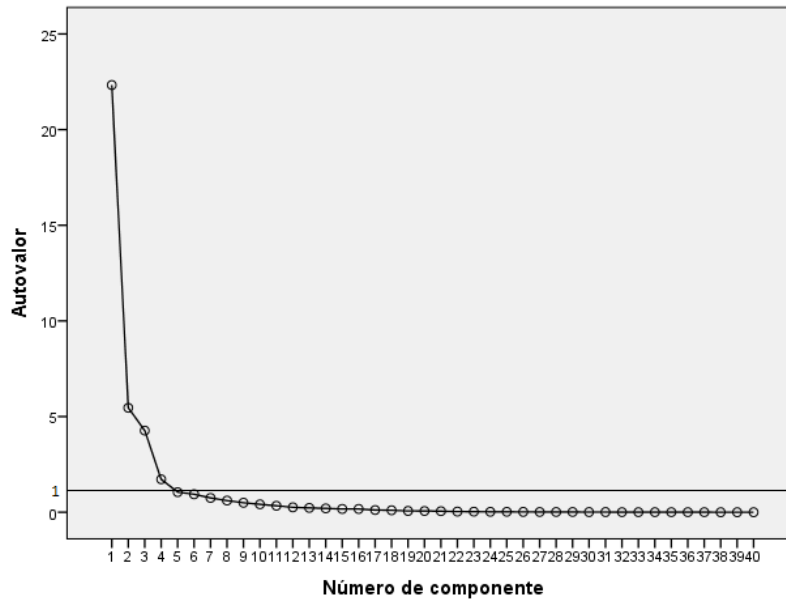


Figura 3.24 Gráfico de sedimentación del análisis refinado. Marcado con una recta horizontal el número de factores que corresponden al autovalor 1.

Conocido el número de factores a extraer, se realiza el análisis de componentes principales aplicando el método Varimax –rotación ortogonal– y se obtiene la Tabla 3.16 con la matriz de componentes rotados y las comunalidades estimadas del segundo análisis.

Tabla 3.16 Matriz de componentes rotados y comunalidades estimadas correspondientes al análisis refinado. Sólo se indican aquellos factores mayores de 0,5 en valor absoluto

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Comunalidad
Al	0,995					0,992
HREE	0,987					0,984
Y	0,986					0,980
Th	0,984					0,985
Cs	0,983					0,978
Be	0,981					0,969
LREE	0,981					0,979
Ga	0,979					0,965
Ni	0,976					0,982
Tl	0,974					0,957
Li	0,963					0,939
Rb	0,944					0,926
Mg	0,927					0,909
Co	0,913					0,849
Bi	0,908					0,976



Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Comunalidad
V	0,868					0,943
Fe	0,855					0,887
K	0,822					0,733
Se	0,800					0,851
Sr	-0,785					0,745
Ca	-0,760					0,816
Zn	0,746				0,426	0,964
Cr	0,702					0,626
Ba	0,677					0,661
Cu	0,677		0,517			0,739
Pb	0,592				0,528	0,863
Sn	0,541	0,505				0,709
Nb		0,957				0,954
Ta		0,902				0,849
Ag		0,865				0,818
Sb		0,811				0,853
Na			0,799			0,865
Mo			0,757			0,758
Hf		0,503	-0,613			0,883
Zr		0,564	-0,583			0,854
U			0,578			0,708
Mn						0,679
Hg				0,960		0,964
As				0,922		0,965
Cd					0,825	0,769
Varianza explicada %	55,824	13,648	10,666	4,304	2,624	87,066

A continuación se detallan los elementos incluidos en cada factor, así como el peso de cada componente y su interpretación geoquímica:

- **Factor 1:** factor mayoritario asociado al régimen general de sedimentación, representa el 55,824% de la varianza. Se diferencian dos subgrupos en función del signo de los elementos del factor:
 - Subgrupo biogénico (carga negativa): integrado por Ca y Sr. Agrupa a elementos relacionados con la actividad biológica estuarina, abundante en el punto de estudio, tal y como se puede apreciar en la columna litológica (Figura 3.17).



- Subgrupo litogénico (carga positiva): agrupa al resto de elementos incluidos en el factor 1 (Al, K, Fe, Mg, etc.). Se trata de elementos vinculados con la geología del entorno y la sedimentación de origen continental.
- **Factor 2:** representa el 13,648% de la varianza. Se encuentra integrado por dos elementos litófilos¹⁸ (el Nb y Ta que tienden a asociarse en la naturaleza) y dos elementos calcófilos (el Ag y Sb).
- **Factor 3:** componente formado por Na, Mo, Hf, Zr, U y Mn. Explica el 10,67 % de la varianza; no posee una clara significación geoquímica. Se debe destacar el elevado peso del Na que sugiere una elevada influencia marina en el factor.
- **Factor 4:** componente formado por Hg y As. Explica el 4,304% de la varianza total. La asociación Hg-As tiene un marcado origen antrópico ligado a la minería del Hg¹⁹. Durante los siglos XIX y XX la minería de Hg tuvo especial importancia en Asturias, convirtiéndose en el mayor productor mundial a partir de la década de los 50 hasta el cierre definitivo de las minas en la década de los 70 (Luque, 1985). Asimismo, esta asociación se relaciona con la minería del carbón presente en la región y con la deposición atmosférica de partículas procedentes de la combustión de carbón en grandes instalaciones industriales.
- **Factor 5:** componente que explica el 2,624 % de la varianza total. Se encuentra compuesto exclusivamente por Cd. No obstante, posee una carga significativa de Pb y Zn (0,528 y 0,426 respectivamente). La asociación geoquímica de Zn, Cd y Pb está relacionada con los minerales empleados en la producción de Zn²⁰.

Por ello, este factor parece estar claramente vinculado con las actividades humanas presentes en la región. En particular, en la zona la Avilés (a 45 km de distancia de la ría de Villaviciosa) se localiza una importante planta de producción de Zn. Los suelos de este lugar poseen una asociación geoquímica de origen antrópico de Zn, Cd y Pb (Gallego, et al., 2013; Gallego, Ordóñez y Loredó, 2002; Sierra, Boado, Saavedra, Ordóñez y Gallego, 2014) datos coherentes con los aquí presentes.

¹⁸ Elementos que tienen tendencia a formas silicatos y otras oxisales. También suelen tener tendencia a combinarse con el oxígeno: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, O, B, Al, Si, Ti, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mn, W, Tierras Raras, F, Cl, Br, I ocasionalmente (C, P, H, Tl, Ga, Ge, Fe).

¹⁹ La mena del Hg, Cinabrio (HgS) aparece generalmente asociado a minerales de As

²⁰ La mena del Zn, la Esfalerita (ZnS), habitualmente contiene Cd y comparte paragénesis con la Galena (PbS).



Finalmente se ha puntuado cada muestra según el valor de cada uno de los factores (Tabla 3.17). Estas puntuaciones se emplearán en el posterior análisis Clúster (apartado 3.3.4.3).

Tabla 3.17 Puntuaciones factoriales obtenidas para cada muestra

Muestra	Puntuación 1	Puntuación 2	Puntuación 3	Puntuación 4	Puntuación 5
V 0-3	-0,91	-0,15	1,43	9,09	-0,28
V 3-4	-1,61	-0,20	3,65	-0,14	1,48
V 4-6	-1,73	-0,17	4,97	-0,96	0,41
V 6-8	-0,87	0,93	4,38	-0,98	-0,79
V 8-10	-0,61	0,96	1,84	-0,49	2,83
V 10-12	0,03	1,31	0,76	-0,38	5,90
V 12-14	0,61	0,10	-0,09	-0,22	2,86
V 14-16	0,19	-0,80	-0,53	0,04	2,84
V 16-18	0,50	0,16	-0,14	0,19	1,27
V 18-20	0,83	-1,97	-0,02	-0,13	0,07
V 20-22	1,01	-2,29	0,01	-0,30	-0,06
V 22-24	1,44	-1,98	0,31	-0,01	-0,61
V 24-26	1,57	-1,30	0,67	-0,04	-0,84
V 26-28	0,93	-1,08	0,79	-0,17	-0,89
V 28-30	1,50	-0,42	0,14	-0,11	0,15
V 30-32	1,41	-1,02	0,23	-0,07	-0,02
V 32-34	1,42	-1,92	0,43	-0,17	-0,50
V 34-36	1,21	-2,26	0,15	-0,38	-0,36
V 36-38	1,27	-2,09	1,66	-0,06	-1,34
V 38-40	1,14	-2,13	0,71	-0,26	-0,79
V 40-42	1,17	-1,87	-0,13	-0,11	0,29
V 42-44	1,34	-1,59	0,27	-0,15	0,29
V 44-46	1,23	-0,52	-0,19	0,09	1,70
V 46-48	1,31	1,08	0,31	0,26	0,00
V 48-50	0,95	-1,10	-0,45	0,20	0,94
V 50-52	1,28	-0,66	-0,37	0,26	0,79
V 52-54	0,98	-1,26	-0,46	0,11	0,74
V 54-56	0,94	0,48	-0,20	0,19	0,28
V 56-58	1,14	0,47	-0,19	0,30	-0,25
V 58-60	1,18	1,05	-0,09	0,14	-0,18
V 60-62	1,12	1,18	-0,08	-0,06	0,78
V 62-64	1,01	1,34	-0,13	0,16	-0,14
V 64-66	0,85	2,25	0,24	0,19	-0,72
V 66-68	1,12	1,81	0,18	-0,01	-0,55
V 68-70	0,81	1,29	-0,19	0,20	-0,35
V 70-72	0,64	1,16	-0,28	0,11	-0,36



Muestra	Puntuación 1	Puntuación 2	Puntuación 3	Puntuación 4	Puntuación 5
V 72-74	0,58	1,06	-0,33	0,00	-0,29
V 74-76	0,47	0,96	-0,45	0,03	-0,35
V 76-78	0,45	1,10	-0,21	0,08	0,25
V 78-80	0,10	0,79	-0,22	0,19	-0,23
V 80-82	-0,03	0,67	-0,10	-0,14	-0,61
V 82-84	0,15	0,62	-0,09	-0,23	-0,50
V 84-86	-0,18	0,49	0,43	-0,18	-0,72
V 86-90	-0,40	0,51	0,36	-0,31	-0,99
V 90-92	-0,09	0,70	0,35	-0,16	-0,90
V 96-98	-1,08	-0,62	-0,82	-0,06	0,31
V 98-100	-2,11	-1,38	-0,38	-0,13	0,40
V 100-102	-1,53	-0,88	-0,87	0,16	0,34
V 102-104	-1,68	-0,93	-1,05	1,60	0,26
V 104-106	-1,76	-0,81	-0,19	-0,25	-0,89
V 106-108	-1,63	-0,82	-0,92	-0,31	0,10
V 108-110	-1,58	-0,67	-0,47	-0,42	-0,19
V 110-112	-1,74	-0,82	-0,08	-0,18	0,24
V 112-114	-1,51	-0,81	-0,54	-0,36	-0,29
V 114-116	-0,37	0,42	0,19	-0,15	-0,76
V 116-118	-1,06	-0,26	-0,10	-0,28	-0,43
V 118-120	-0,88	0,25	-0,07	-0,21	-0,64
V 120-122	-1,52	-0,45	-0,15	-0,49	-0,54
V 122-124	-1,84	-0,74	-0,36	-0,45	-0,22
V 124-126	-1,62	-0,68	-0,64	-0,43	-0,18
V 126-128	-1,77	-0,84	-0,55	-0,41	-0,19
V 128-130	-0,93	-0,24	-1,15	-0,03	0,35
V 130-132	-0,93	-0,36	-0,66	-0,38	-0,02
V 132-134	-0,46	0,24	-1,12	-0,14	0,05
V 134-136	-0,27	0,53	-1,29	0,02	-0,02
V 136-138	-0,36	0,44	-1,17	-0,02	-0,01
V 138-140	-0,38	0,51	-1,31	0,09	0,28
V 140-142	-0,32	0,40	-1,11	-0,17	1,00
V 142-144	-0,51	0,23	-0,96	-0,15	-0,07
V 144-146	-0,33	0,42	-1,07	0,09	0,01
V 146-148	-0,37	0,56	-1,37	0,19	0,21
V 148-150	-0,65	0,28	-1,01	0,04	0,02
V 150-152	-0,54	0,35	-0,79	0,04	-0,08
V 152-154	-0,23	0,95	0,00	-0,41	-0,52
V 154-156	-0,10	0,81	-0,35	-0,24	-0,49
V 156-158	-0,67	-0,02	-0,50	-0,09	-0,12



Muestra	Puntuación 1	Puntuación 2	Puntuación 3	Puntuación 4	Puntuación 5
V 158-160	-0,19	0,54	-0,27	-0,08	-0,26
V 160-162	-0,15	0,61	-0,22	-0,25	-0,55
V 162-164	0,11	0,62	-0,26	-0,16	-0,51
V 164-166	0,09	0,72	0,10	-0,31	-0,87
V 166-168	-0,31	0,43	0,36	-0,27	-1,08
V 168-170	-0,45	0,46	0,43	-0,52	-1,03
V 170-172	0,02	0,63	0,35	-0,29	-1,03
V 172-174	-0,01	0,83	0,57	-0,35	-1,11
V 174-176	0,14	0,97	0,65	-0,41	-1,10
V 176-178	-0,05	0,52	0,39	-0,31	-0,70
V 178-180	0,18	0,71	0,20	-0,05	-0,53
V 180-182	0,18	0,61	0,02	-0,02	0,14
V 182-184	0,38	0,88	-0,19	0,08	-0,16
V 184-186	0,97	0,85	-0,27	0,18	-0,33
V 186-188	1,24	0,80	-0,17	0,22	-0,01
V 188-190	1,12	-0,45	-0,34	0,32	0,37
V Base	0,07	-0,48	0,18	0,11	0,63

3.3.4.2.1 Conclusiones

El análisis factorial realizado indica la existencia de 5 factores:

- Factor 1, factor 2 y factor 3: agrupan elementos cuyo comportamiento se rige por el régimen general de sedimentación en un ambiente costero.
- Factor 4 y factor 5: incluyen elementos cuya asociación geoquímica se vincula a las actividades humanas.

3.3.4.3 Análisis clúster

Se ha realizado un agrupamiento jerárquico aglomerativo de las muestras —casos— y de los elementos —variables— según el método de Ward, tomando las distancias euclídeas al cuadrado como medida de asociación o similitud de los grupos formados.

- **Análisis clúster de las muestras**

Se plantearon dos análisis clúster (en adelante, Análisis 1 y Análisis 2), usando como datos de partida:



- Análisis 1: resultados del análisis multielemental tratados y tipificados²¹.
- Análisis 2: puntuaciones obtenidas en el análisis factorial (Tabla 3.17).

Los dos análisis de conglomerados realizados presentan resultados similares. No obstante, en este trabajo sólo se incluyen los resultados correspondientes al Análisis 2 (Figura 3.25) por su mayor claridad²².

Del análisis de la Figura 3.25, se pueden observar tres grandes conglomerados:

- **Clúster A** (grupo intermedio-profundo): integrado por muestras comprendidas entre los 54 y los 188 cm de profundidad. Muestran bajos contenidos en elementos traza.
- **Clúster B** (grupo subsuperficial): incluye muestras comprendidas entre los 3 y 54 cm de profundidad. Este tramo presenta mayores concentraciones en elementos traza que el clúster A; hecho íntimamente relacionado con el desarrollo de la actividad humana en la región en el último siglo. El factor 5 es el más relevante (en la Figura 3.27 se puede apreciar las elevadas concentraciones del factor 5 en esta franja). Se diferencian dos subgrupos:
 - Clúster B-1: se divide en dos zonas.
 - 3 a 8 cm
 - 8 a 16 cm
 - Clúster B-2: 16 a 54 cm. En general presenta menores concentraciones que el clúster B-1. Se incluyen en este grupo la muestra de la base del sondeo y la muestra V 188-190. Esto podría deberse a la proximidad de la zona a la roca madre por lo que las muestras tienen un mayor contenido mineral que las situadas en la parte inmediatamente superior.
- **Clúster C** (grupo superficial): integrado por los 3 cm superficiales. Esta franja se encuentra especialmente afectada por las actividades humanas. El factor 4 (Hg y As) es más destacado y en menor medida el factor 5 (Figura 3.26).

²¹ Se eliminaron las concentraciones de W, Re y B ya desestimadas en el análisis factorial refinado y se tipificaron los datos. Se dice que una variable está tipificada o estandarizada cuando a sus valores se les resta su media aritmética y se les divide por su desviación estándar. La tipificación de los datos permite la comparación de valores con unidades distintas.

²² El análisis factorial mediante componentes principales elimina la varianza específica de cada variable, facilitando la interpretación de los resultados en el análisis clúster.



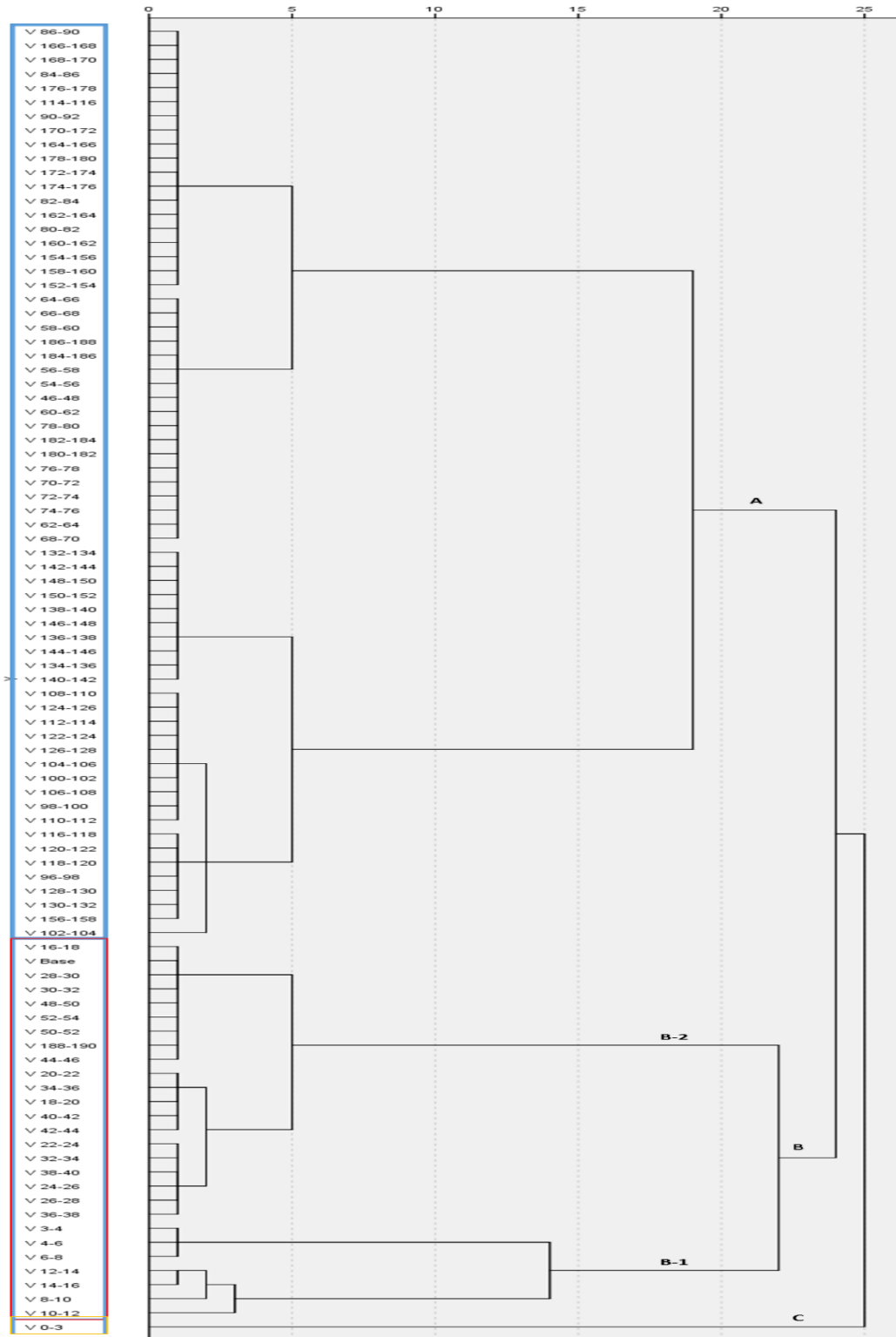


Figura 3.25 Dendrograma de muestras construido por el método de Ward a partir de las puntuaciones obtenidas del análisis factorial. La distancia estadística empleada (eje horizontal) es la Euclídea al cuadrado. Indicados los 3 clúster formados (A, B y C)



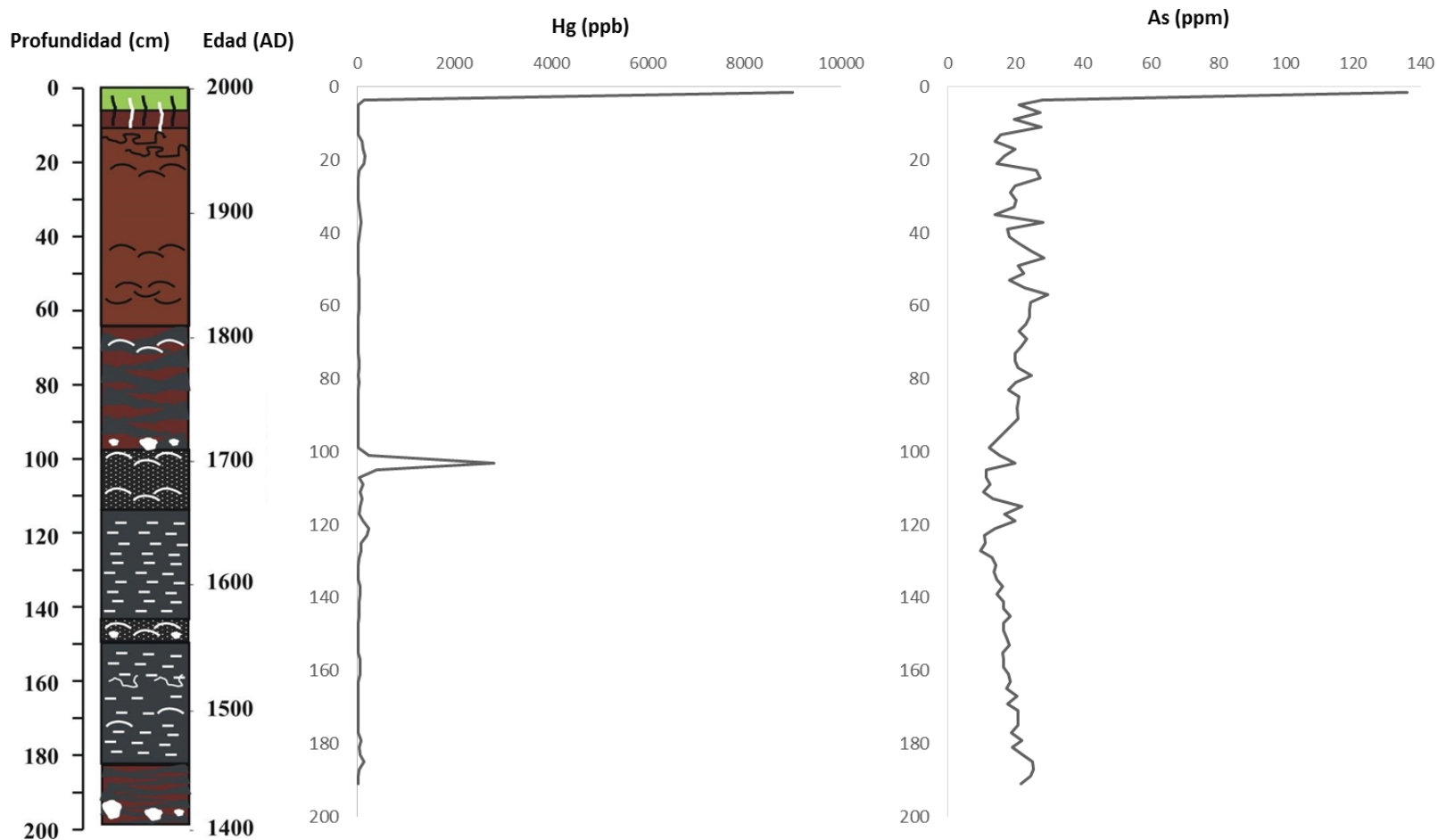


Figura 3.26 Distribución vertical de las concentraciones de Hg (ppb) y As (ppm). Obsérvese el notable aumento de las concentraciones en la zona más superficial.



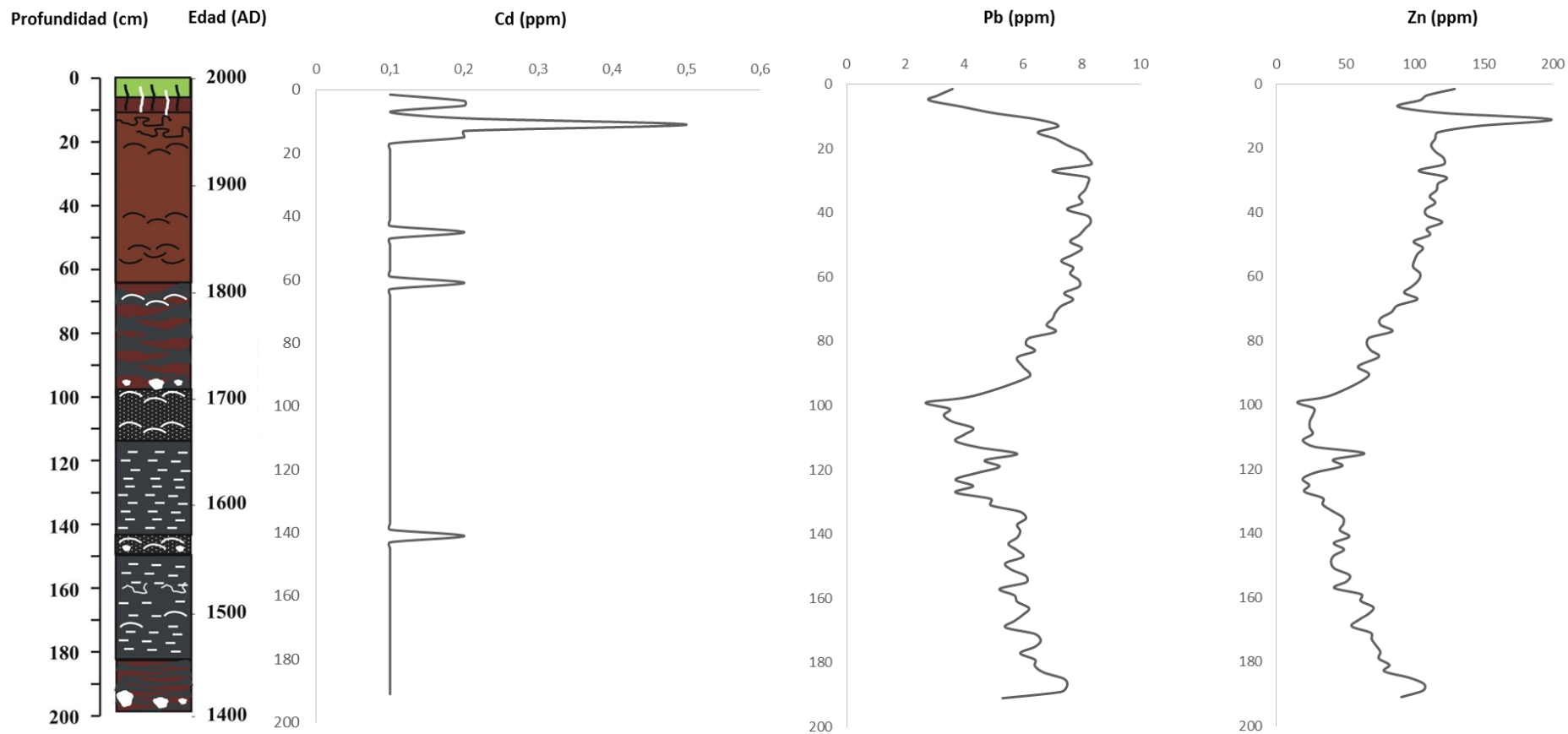


Figura 3.27 Distribución vertical de las concentraciones de Cd (ppm), Pb (ppm) y Zn (ppm). Aumento de las concentraciones en la zona subsuperficial. La linealidad existente en las concentraciones de Cd en ciertos tramos del sondeo se debe al límite inferior de detección en el equipo de medida (LD=0,1ppm).



- **Análisis clúster de los elementos**

Para verificar los resultados del análisis factorial, se realizó un agrupamiento de elementos. En la Figura 3.28 se observa el dendograma de conglomerados de elementos formado donde se han marcados los ramales que corresponden a los factores extraídos en el análisis factorial (Tabla 3.15). Se deben destacar dos aspectos:

- El factor 1 se encuentra dividido en dos ramales. Un ramal correspondiente al grupo biogénico (Ca y Sr) y otro al grupo litogénico (resto de elementos incluidos en el factor 1).
- El factor 3 se subdivide en dos ramas. Un grupo incluye los componentes negativos del factor 3 (Zn y Hf) y otro los componentes positivos (resto de elementos del factor 3).

Por lo tanto, se puede afirmar la existencia de una elevada correlación entre el análisis factorial y el análisis clúster, dando mayor grado de veracidad a los resultados anteriormente expuestos.



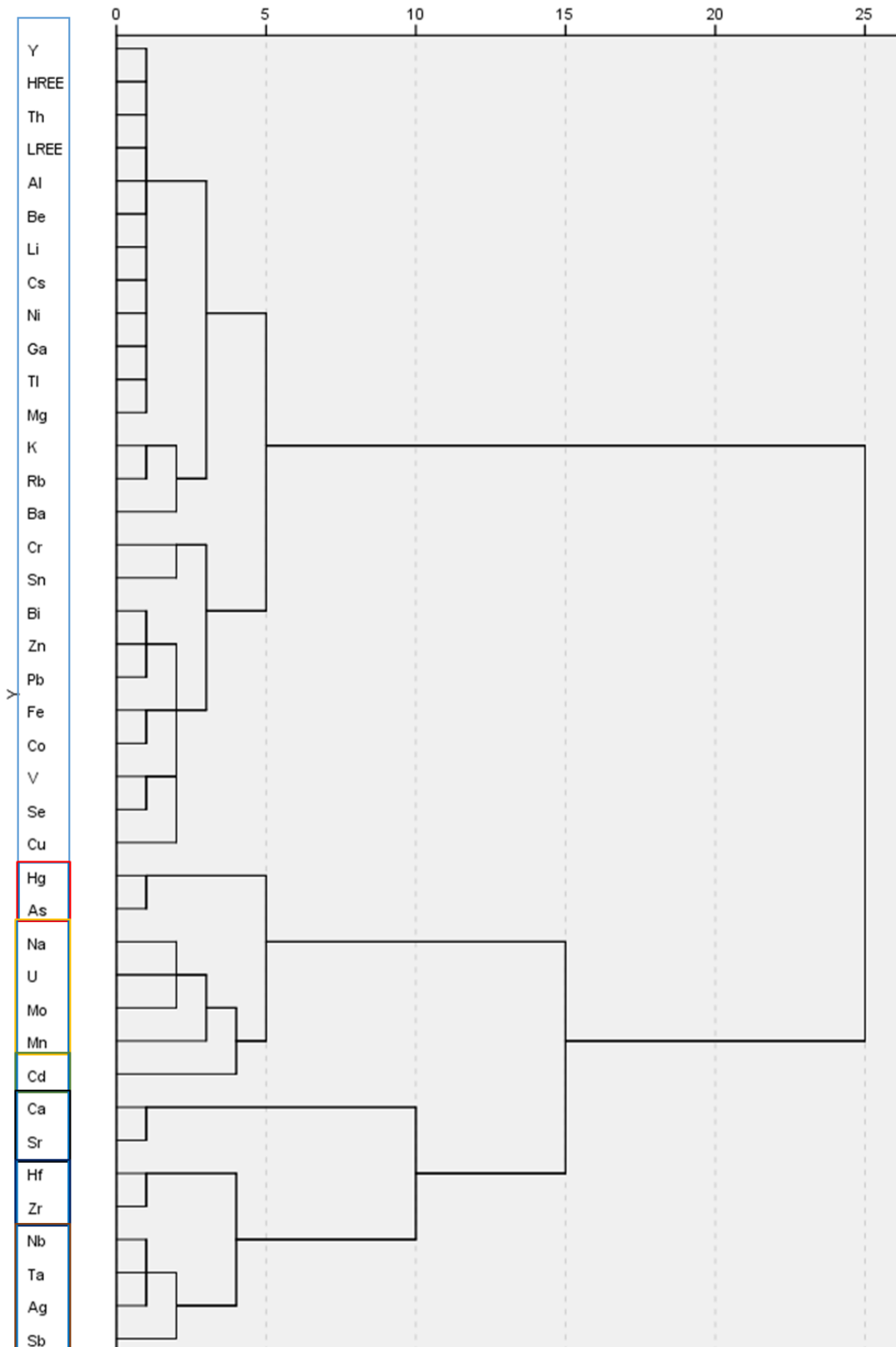


Figura 3.28 Dendrograma de elementos obtenido por el algoritmo de Ward. La distancia estadística empleada (eje horizontal) es la Euclídea al cuadrado. En el interior de recuadrados los ramales correspondientes con los factores hallados en el análisis factorial



3.3.4.3.1 Conclusiones

El análisis clúster de las muestras ha detectado dos regiones influenciadas por la actividad humana:

- Zona superficial (0 a 3 cm): franja del terreno con notables concentraciones de Hg, As, Zn y Pb en comparación con las registradas en la zona intermedia-profunda (Tabla 3.18).
- Zona subsuperficial (3 a 54 cm): zona con concentraciones elevadas de Cd, Pb y Zn en comparación con las registradas en la zona intermedia-profunda (Tabla 3.18).

Tabla 3.18 Resumen de concentraciones medias de Cd, Hg, Zn, As y Pb en las 3 regiones obtenidas en el análisis clúster de muestras. En rojo las concentraciones relevantes en cada región.

		Cd (ppm)	Hg (ppb)	Zn (ppm)	As (ppm)	Pb (ppm)
Zona superficial	Clúster C (0-3cm)	0,10	9010,00	129,00	136,00	30,90
Zona subsuperficial	Clúster B1 (3-16cm)	0,23	33,33	127,97	23,22	68,75
	Clúster B2 (16-54 cm)	0,11	37,00	110,74	21,18	47,02
Zona intermedia-profunda	Clúster A (54-188 cm)	0,10	90,63	58,29	18,24	23,75

Asimismo, el análisis clúster de elementos ha permitido dar validez a los resultados obtenidos en el análisis factorial.



4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis estadístico multivariante de las muestras del registro vertical revela la existencia de dos asociaciones geoquímicas antropogénicas:

- Asociación geoquímica de Hg y As presente en las muestras de la parte superficial. Esta asociación sugiere que la zona ha sido afectada por la contaminación generada por la minería y metalurgia del Hg y las actividades industriales existentes en la región durante años.
- Asociación geoquímica de Cd, Zn, Pb predominante en la zona subsuperficial del suelo. Se deduce que el medio ha podido ser afectado por las emisiones procedentes de la industria productora de Zn presente en la región.

A su vez, se observa que las concentraciones de elementos químicos vinculados con las actividades humanas disminuyen con la profundidad. No obstante, se plantean algunas incógnitas:

- Se debe comprobar que la concentración elevada de Hg de la muestra V 0-3 —que permite agrupar el Hg con el As— se repite en muestras superficiales del entorno, o por el contrario, es un hecho puntual que pone en tela de juicio todo lo anteriormente expuesto.
- Se desconoce exactamente el medio de propagación de la contaminación: marítima, atmosférica, o fluvial (poco probable a causa del pequeño tamaño del arroyo Fumpalaín).
- Se desconoce la granulometría de los sedimentos a lo largo del sondeo. Esto permitiría saber la relación existente entre la granulometría y la concentración de elementos traza.

Por este motivo se proponen una serie de trabajos futuros a desarrollar para completar el presente estudio:

- Realización de análisis granulométrico del sondeo.
- Ejecución de una campaña de muestreo superficial con un doble propósito: (a) verificar los resultados obtenidos, y (b) conocer el medio principal de propagación de la contaminación.

El muestreo constaría de un total de 64 puntos (Figura 4.1):

- 20 puntos se situarían de manera aleatoria en los terrenos aledaños de la ensenada. Si la contaminación en estos puntos es similar a los recogidos en la ensenada se podría afirmar que la contaminación se propaga vía atmosférica y viceversa.



- El resto de puntos (48) se distribuirían en dos mallas cuadradas: 20 puntos localizados en la parte externa de la ensenada y 24 en la parte interna de la ensenada. Mediante el empleo de la geoestadística, se conseguiría conocer cómo se distribuye la contaminación a nivel superficial dentro de la ensenada.

Si la contaminación se concentra en las zonas próximas al arroyo, el medio de propagación predominante será el arroyo. Sin embargo, si la contaminación se tiende a concentrar en la zona norte y en las zonas alejadas del arroyo la contaminación tendrá origen marino.



Figura 4.1 Puntos de muestreo superficial de 64 puntos (en amarillo). 20 puntos dispuestos de manera aleatoria en los terrenos colindantes a la ensenada. 44 puntos situados de acuerdo a dos mallas cuadradas.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Actlabs. (2015). *2015 Euro Schedule of Services* *2015 Euro Schedule of Services*

Adger, W. N., Hughes, T. P., Folke, C., Carpenter, S. R. y Rockstrom, J. (2005). Social-ecological resilience to coastal disasters. *Science (New York, N.Y.)*, 309(5737), 1036-1039.

Allen, J. y Pye, K. (1992). Coastal saltmarshes: their nature and importance. *Salt Marshes, Morphodynamics, Conservation and Engineering Significance*. Cambridge University Press, Cambridge, 1-18.

Arce, L. M. (1997). *Guía de espacios naturales de Asturias*. Ediciones TREA S.L.

Brils, J. (2004). Sediment monitoring under the EU water framework directive. *J Soils Sediments*, 4(2), 72-73.

Caccia, V. G., Millero, F. J. y Palanques, A. (2003). The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Marine pollution bulletin*, 46(11), 1420-1433.

Cearreta, A., Irabien, M., Leorri, E., Yusta, I., Quintanilla, A. y Zabaleta, A. (2002). Environmental transformation of the Bilbao estuary, N. Spain: microfaunal and geochemical proxies in the recent sedimentary record. *Marine pollution bulletin*, 44(6), 487-503.

Cuadras, C. M. (1981). *Métodos de análisis multivariate*. Barcelona. Eunibar.

Cundy, A. B., Croudace, I. W., Cearreta, A. y Irabien, M. J. (2003). Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminated estuaries: studies from Bilbao, Southampton Water and Sicily. *Applied Geochemistry*, 18(2), 311-325.

Di Gregorio, D., Niello, J. F., Huck, H., Somacal, H. y Curutchet, G. (2007). 210 Pb dating of sediments in a heavily contaminated drainage channel to the La Plata estuary in Buenos Aires, Argentina. *Applied radiation and isotopes*, 65(1), 126-130.

Eggleton, J. y Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, 30(7), 973-980.

Farmer, J. G. (1991). The perturbation of historical pollution records in aquatic sediments. *Environmental Geochemistry and Health*, 13(2), 76-83.



Fernández, P., Rose, N. L., Vilanova, R. M. y Grimalt, J. O. (2002). Spatial and temporal comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and spheroidal carbonaceous particles in remote European lakes. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 2(2), 261-274.

Flor Blanco, G. y Flor, G. (2009). Aspectos geomorfológicos del tramo inferior del estuario de Villaviciosa (Asturias) en relación con su evolución histórica. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 22(1-2), 123-136.

Frey, R. W. y Basan, P. B. (1985). *Coastal Sedimentary Environments*. New York. Springer.

Fung, Y. y Lo, C. (1997). Determination of heavy metal profiles in dated sediment cores from Sai Kung Bay, Hong Kong. *Environment international*, 23(3), 317-335.

Gallego, J. L., Ordóñez, A. y Loredó, J. (2002). Investigation of trace element sources from an industrialized area (Aviles, northern Spain) using multivariate statistical methods. *Environment international*, 27(7), 589-596.

Gallego, J. L. R., Ortiz, J. E., Sierra, C., Torres, T. y Llamas, J. (2013). Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000calyr BP. *Science of the Total Environment*, 454, 16-29.

Gibbs, R. J. (1977). Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society of America Bulletin*, 88(6), 829-843.

Goldberg, E. D., Hodge, V., Koide, M., Griffin, J., Gamble, E., Bricker, O. P., ... Braun, R. (1978). A pollution history of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(9), 1413-1425.

Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I. y Moatar, F. (2012). Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the total environment*, 435, 290-305.

Hair, J. F. (2010). *Multivariate data analysis*. Pearson College Division.

Indurot. (2006). *Restauración de la Ensenada de la Enciema de Selorio (Ría de Villaviciosa, Asturias)*. Asesoramiento científico-técnico a la Demarcación de Costas en Asturias, de la Dirección General de Costas.



Lopez-Dias, V., Urbanczyk, J., Blanco, C. y Borrego, A. (2013). Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain. *International Journal of Coal Geology*, 116, 270-280.

Luque, C. (1985). *Las mineralizaciones de mercurio de la Cordillera Cantábrica*, Doct. Universidad de Oviedo. España.

Macklin, M., Ridgway, J., Passmore, D. y Rumsby, B. (1994). The use of overbank sediment for geochemical mapping and contamination assessment: results from selected English and Welsh floodplains. *Applied Geochemistry*, 9(6), 689-700.

Martín Gila, A. (2015). *Reconstrucción paleoclimática de la zona norte de la Península Ibérica durante los últimos 600 años a partir del estudio del registro de Villaviciosa (Asturias)*. Universidad de Politécnica de Madrid. España

Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Muñoz, J. N. y García-Rodeja, E. (1997). Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (Northwestern Spain). *Water, air, and soil pollution*, 100(3-4), 387-403.

Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Novoa-Munoz, J. C. y Shotyk, W. (1999). Mercury in a spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science (New York, N.Y.)*, 284(5416), 939-942.

Miller, J. R. (2013). Forensic assessment of metal contaminated rivers in the 21st century using geochemical and isotopic tracers. *Minerals*, 3(2), 192-246.

Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49.

Nriagu, J. O. (1996). A history of global metal pollution. *Science*, 272(5259), 223.

Ortiz, J. E., Gallego, J. L. R., Torres, T., Díaz-Bautista, A. y Sierra, C. (2010). Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000calyr BP based on the biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias). *Organic Geochemistry*, 41(5), 454-466.

Pacyna, J. M., Breivik, K., Münch, J. y Fudala, J. (2003). European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmospheric Environment*, 37, 119-131.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., ... Friedrich, R. (2007). Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 41(38), 8557-8566.



Perillo, G. M., Wolanski, E., Cahoon, D. R. y Brinson, M. M. (2009). *Coastal wetlands: an integrated ecosystem approach*. Elsevier.

Ridgway, J. y Shimmiel, G. (2002a). Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(6), 903-928.

Ridgway, J. y Shimmiel, G. (2002b). Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(6), 903-928.

Roos-Barraclough, F., Givelet, N., Martínez-Cortizas, A., Goodsite, M. E., Biester, H. y Shotyk, W. (2002). An analytical protocol for the determination of total mercury concentrations in solid peat samples. *Science of the total environment*, 292(1), 129-139.

Roy, P. y Crawford, E. (1984). Heavy metals in a contaminated Australian estuary—dispersion and accumulation trend. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 19(3), 341-358.

Sierra, C., Boado, C., Saavedra, A., Ordóñez, C. y Gallego, J. R. (2014). Origin, patterns and anthropogenic accumulation of potentially toxic elements (PTEs) in surface sediments of the Avilés estuary (Asturias, northern Spain). *Marine pollution bulletin*, 86(1–2), 530-538.

Swennen, R. y Van der Sluys, J. (2002). Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg. *Journal of Geochemical Exploration*, 75(1), 93-105.

Valette-Silver, N. J. (1993). The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 16(3), 577-588.

Viles, H. y Spencer, T. (Eds.). (1995). *Coastal problems: Geomorphology, Ecology and Society at the Coast*

Weiss, D., Shotyk, W., Cheburkin, A., Gloor, M. y Reese, S. (1997). Atmospheric lead deposition from 12,400 to ca. 2,000 yrs BP in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Water, air, and soil pollution*, 100(3-4), 311-324.

Yang, H. y Rose, N. (2005). Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. *Environment international*, 31(1), 63-75.

Yang, H. y Rose, N. L. (2003). Distribution of mercury in six lake sediment cores across the UK. *Science of the Total Environment*, 304(1), 391-404.



Zhang, E., Liu, E., Shen, J., Cao, Y. y Li, Y. (2012). One century sedimentary record of lead and zinc pollution in Yangzong Lake, a highland lake in southwestern China. *Journal of Environmental Sciences*, 24(7), 1189-1196.

