

(Editores)  
Rodrigo Álvarez García  
Almudena Ordóñez Alonso

# RECURSOS MINERALES Y MEDIOAMBIENTE: UNA HERENCIA QUE GESTIONAR Y UN FUTURO QUE CONSTRUIR

LIBRO JUBILAR  
DEL PROFESOR  
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

2020





# UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES



Rodrigo Álvarez García  
Almudena Ordóñez Alonso  
(editores)

*Recursos minerales y  
medioambiente: una herencia  
que gestionar y un futuro  
que construir*

LIBRO JUBILAR  
DEL PROFESOR  
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

2020



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Álvarez García, Rodrigo; Ordoñez Alonso, Almudena (editores). (2020). *Recursos minerales y medioambiente: una herencia que gestionar y un futuro que construir. Libro jubilar del profesor Jorge Loredo*. Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2020 Universidad de Oviedo

© Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

[servipub@uniovi.es](mailto:servipub@uniovi.es)

[www.publicaciones.uniovi.es](http://www.publicaciones.uniovi.es)

ISBN: 978-84-17445-95-9

DL AS 1451-2020



Jorge Loredo Pérez





## Índice

PRÓLOGO .....	13
<i>Santiago García Granda, Rector de la Universidad de Oviedo</i>	

### SEMBLANZA PERSONAL

Bosquejo a vuelapluma de Jorge Loredo Pérez, alumno, colega, colaborador y, sobre todo, amigo entrañable .....	17
<i>J. García-Iglesias.</i>	

Jorge Loredo: un compañero de viaje y un maestro de vida.....	21
<i>N. Roqueñí.</i>	

Casi un cuarto de siglo trabajando con Jorge: una experiencia de vida.	25
<i>A. Ordóñez.</i>	

Jorge Loredo: un gran hombre, un gran científico, un gran maestro y, ante todo, una gran persona.....	29
<i>M. I. Rucandío.</i>	

### ARTÍCULOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

¿Se está gestando una nueva crisis del petróleo?.....	33
<i>I. Álvarez.</i>	

Mineralogía, textura y geoquímica de depósitos minerales y residuos mineros: una herramienta de interés en estudios de contaminación de suelos.....	45
<i>R. Álvarez, J. Álvarez-Quintana y A. Ordóñez</i>	

Drenaje ácido de minas en la Faja Pirítica Ibérica: Geoquímica, tratamiento pasivo y sus residuos en una economía circular .....	59
<i>C. Ayora, S. Orden, F. Macías y J. M. Nieto</i>	

Mineralogía magnética aplicada al estudio de los yacimientos; repaso sobre el magnetismo de los minerales y ejemplos de aplicación: el metasomatismo ferrífero de la dolomía encajante de las mineralizaciones Zn-Pb-Ba de La Florida e historia de los «gossans» de la Faja Pirítica Ibérica.....	71
<i>L. Barbanson y M. Essalbi</i>	
Nuevo método de cálculo de recursos y reservas minerales para cuerpos minerales de forma tabular – Aplicación al proyecto Carlés .....	83
<i>C. Castañón, A. Martín-Izard, I. Diego y D. Arias</i>	
Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos: un enfoque metodológico avanzado .....	93
<i>E. Chacón, A. Callaba, P. Fernández-Canteli, F. Barrio-Parra, M. Izquierdo-Díaz y E. de Miguel</i>	
Historia de las aguas minerales y termales .....	105
<i>M. M. Corral, M. E. Galindo, J. Á. Díaz, C. Ontiveros y J. M. Fernández.</i>	
Mobility of Thallium and other trace elements in mine drainage waters from two carbonate-hosted Lead-Zinc ore deposits in the northeastern Italian Alps .....	115
<i>S. Covelli, E. Pavoni, N. Barago, F. Floreani, E. Petranich, M. Crosera, G. Adami &amp; D. Lenaz</i>	
Comentarios heterodoxos sobre el cambio climático .....	129
<i>J. R. Fernández</i>	
The INCHaPA project: methodology for the study of historic quarries associated with the architectural heritage.....	141
<i>J. Fernández, E. Álvarez, J. M. Baltuille &amp; J. Martínez</i>	
Metodologías de fraccionamiento secuencial como herramienta útil para la evaluación de la movilidad de mercurio y arsénico y su impacto en la cuenca minera de Asturias .....	153
<i>R. Fernández-Martínez, A. Ordóñez, R. Álvarez e I. Rucandio</i>	
Recursos geotérmicos en Asturias .....	167
<i>C. García de la Noceda</i>	
Análisis de la presencia de mercurio en diferentes compartimentos ambientales del estuario del río Nalón como consecuencia de la minería..	179
<i>E. García-Ordiales, N. Roqueñí, P. Cienfuegos, S. Covelli y L. Sanz-Prada</i>	
Contribución al conocimiento de la geología económica en la cuenca del río Esva.....	193
<i>S. González-Nistal, R. Álvarez y F. Ruíz</i>	

Escombreras asociadas a minería de sulfuros: pasivo ambiental y potencial activo económico desde una perspectiva de minería circular .....	205
<i>J. A. Grande, J. M. Dávila, J. C. Fortes, M. Santisteban, A. M. Sarmiento, F. Córdoba, M. Leiva, M. L. de la Torre, A. Jiménez, J. Díaz-Curiel, B. Biosca, A. T. Luís, N. Durães, E. A. Ferreira da Silva, M. J. Rivera, J. Aroba, B. Carro, J. Borrego y J. A. Morales.</i>	
Mercurio en Almadén – datos recientes (2000-2020) sobre su presencia en el medioambiente y sus implicaciones.....	219
<i>P. L. Higuera, J. M. Esbrí, E. García-Ordiales y J. D. Peco</i>	
Evaluación medioambiental temprana de riesgos a la salud, a la seguridad y al propio medioambiente por proyectos geo-energéticos .....	245
<i>A. Hurtado y S. Eguilior</i>	
European dimension of the social license to operate in mining.....	257
<i>K. Komnitsas</i>	
El cambio climático, las tecnologías limpias y la minería .....	265
<i>J. F. Llamas</i>	
Las aguas subterráneas y los acuíferos: su carácter estratégico en escasez y periodos de sequía.....	277
<i>J. Antonio López-Geta</i>	
Comportamiento del agua de mina en instalaciones geotérmicas: Análisis de un caso particular .....	297
<i>C. Loredó</i>	
Una tecnología para reducir las emisiones: el almacenamiento geológico de CO <sub>2</sub> .....	309
<i>R. Martínez Orío y P. Fernández-Canteli</i>	
Perspectivas sobre reducción de emisiones de mercurio originadas en la producción de energía .....	321
<i>M. R. Martínez Tarazona, M. A. López Antón y R. García</i>	
Almacenamiento de energía térmica y eléctrica en minas subterráneas cerradas: situación actual y balances de energía .....	333
<i>J. Menéndez</i>	
Contribución del yacimiento de Carlés a la mineralogía española .....	345
<i>M. Mesa</i>	
La descarbonización de las industrias minerales en el Principado de Asturias .....	357
<i>A. Olay</i>	

Notas sobre liderazgo .....	367
<i>J. C. Rodríguez-Ovejero</i>	
Viabilidad económica ambiental para la recuperación o reducción del consumo de agua de plantas de procesamiento de oro .....	377
<i>J. Soto, J. Melendez y P. Cienfuegos</i>	
La explotación minera del karst fósil en la sierra del Aramo: del Calco- lítico al siglo xx .....	391
<i>M. Suárez</i>	

# DETERMINACIÓN DE NIVELES DE FONDO Y REFERENCIA DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS: UN ENFOQUE METODOLÓGICO AVANZADO

*E. Chacón,<sup>1</sup> A. Callaba,<sup>2</sup> P. Fernández-Canteli,<sup>3</sup> F. Barrio-Parra,<sup>1</sup>  
M. Izquierdo-Díaz,<sup>1</sup> y E. De Miguel<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Prospección & Medioambiente (PROMEDIAM), Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, España

<sup>2</sup> Subdirección General de Residuos, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, España

<sup>3</sup> Área de Recursos Minerales, Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España

## RESUMEN

La determinación de niveles genéricos de referencia para elementos traza con criterios de riesgo muy conservadores, lleva aparejada la necesidad de truncar dichos valores cuando se sitúan por debajo de las concentraciones regionales de fondo. Este trabajo presenta el desarrollo de una metodología alternativa para la definición de valores de fondo y de referencia naturales y su aplicación a la región de Madrid. En primer lugar, se definieron 6 unidades litológicas homogéneas, se estableció una malla de muestreo de 3 x 3 km<sup>2</sup> sobre una superficie investigada total de 8022 km<sup>2</sup> y se excluyeron las cuadrículas con afección antrópica. La validación de los 404 resultados analíticos obtenidos contempló: 1) la evaluación de la contribución de la toma de muestras (26 dúplicas) y de la de preparación y análisis de laboratorio (29 dúplicas) a la varianza total de los resultados, mediante un ANOVA anidado de cuatro niveles, y 2) la reasignación de las muestras entre unidades litológicas a partir de los resultados de un Análisis Discriminante: Las muestras con una probabilidad significativamente mayor de pertenecer a una unidad litológica diferente de la original se reasignaron a la primera, siempre que ambas fueran adyacentes. Dentro de cada unidad litológica, las muestras se clasificaron inicialmente como anómalas en función de (a) su distancia de Mahalanobis al cuadrado al centroide del grupo correspondiente a esa unidad litológica, y (b) las diferencias entre resultados consecutivos del extremo superior de la serie de datos de cada variable. Por último, para cada elemento y unidad li-

tológica, se definieron un valor de fondo y un valor de referencia como los límites superiores del intervalo de tolerancia del 95% de la mediana y del percentil 99, respectivamente. Este último se utilizó como nivel de truncamiento para los elementos con concentraciones objetivo, definidas con criterios de riesgo, inferiores a dicho valor.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el año 2005 se publicó la reglamentación española de suelos contaminados (RD 9/2005, de 14 de enero). Este reglamento fue elaborado en el contexto de la legislación en materia de residuos teniendo como objeto último la prevención de la contaminación del suelo y su descontaminación, cuando así se requiera. El elemento central del reglamento de suelos contaminados es la valoración de riesgos para la salud humana y la declaración de un suelo como contaminado se hace sobre estas premisas, siendo la evaluación de la exposición a la contaminación uno de sus elementos centrales.

Para entender cabalmente cómo se ha incorporado el riesgo ambiental como elemento rector de la gestión de suelos contaminados, es indispensable no perder la perspectiva sobre las dimensiones que se suponen para este problema. En efecto, en el preámbulo del RD 9/2005 se menciona una publicación de la Agencia Europea del Medioambiente de 1999, en que se estimaba la existencia de entre 300000 y 1500000 espacios contaminados en Europa (cantidad revisada en años posteriores y elevada hasta 2500000 [Payá y Rodríguez, 2018]). Con una cifra de este orden de magnitud, es evidente la necesidad de contar con una estrategia de gestión de suelos contaminados eficiente, tanto en términos ambientales, como económicos. En términos ambientales, la eficiencia debe entenderse como la capacidad/eficiencia para sistematizar el orden de actuaciones, dando prioridad en la gestión a aquellos suelos que comportan mayor riesgo ambiental (Callaba y Chacón, 2002). En términos económicos, resulta evidente la necesidad de acompañar los costes de las investigaciones con la gravedad del problema.

Para estos fines se han definido unas concentraciones de referencia que se traducen en niveles de riesgo admisible para escenarios estándar de exposición que se han denominado Niveles Genéricos de Referencia. De este modo, los niveles genéricos de referencia son contemplados como concentraciones límite de contaminantes en el suelo por debajo de las que, en estos escenarios estándar de exposición, no es previsible exceder los límites de riesgo señalados en la reglamentación.

Los niveles genéricos de referencia han sido definidos para los contaminantes de síntesis, que, con mayor frecuencia, son encontrados en suelos contaminados. Es de destacar, no obstante, que estos niveles no se han explicitado, en primera instancia y a nivel estatal, para un grupo importante de sustancias como son los metales y metaloides. La razón de esta exclusión radica en el origen geogénico de los mismos, que hace que su presencia en el suelo pueda atender, tanto a razones de naturaleza geoquímica, como a fenómenos de contaminación.

En consecuencia, la valoración de las concentraciones para este tipo de sustancias, desde la perspectiva de la contaminación del suelo, requiere de una particular consideración de los fondos geoquímicos de los mismos y de

cómo estos son formulados. A este respecto, no existe una metodología consensuada para establecer valores de fondo y niveles de referencia de elementos traza comparables entre regiones (Galán *et al.*, 2008; Horckmans *et al.*, 2005; Reimann *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2007). Las aproximaciones más comúnmente empleadas abordan la determinación de los niveles de fondo y de referencia a través del uso de medidas muestrales empíricas (calculadas) como estimadores estadísticos de parámetros poblacionales. Es frecuente recurrir a parámetros muestrales de centramiento para caracterizar los valores de fondo (Bini *et al.*, 2011; Pérez-Sirvent *et al.*, 2009) y a un percentil elevado de la población muestral (percentiles 90, 95 o 99) (Van der Gaast *et al.*, 1998; Galán *et al.*, 2008) o al valor resultante de añadir un número de desviaciones típicas muestrales (o desviaciones absolutas de la mediana) a la media aritmética/geométrica (o a la mediana) de dichos datos (Herselman *et al.*, 2005; Sanei *et al.*, 2007) para determinar los valores de referencia.

Dada la aleatoriedad intrínseca a los procesos de muestreo y adquisición de datos, y la dependencia espacial y litológica de la muestra, parece más razonable proponer un método de determinación de valores de fondo y referencia basado en la inferencia sobre la distribución poblacional de los datos y que relaje los supuestos sobre la distribución de los datos muestrales (De Miguel *et al.*, 2002; Reimann *et al.*, 2005). Simultáneamente, es necesario identificar los datos anormalmente elevados en la distribución de valores de fondo y discriminar aquellos que constituyen datos extremos de la población natural, de aquellos que, por ser resultado de procesos de contaminación antrópica o de contaminación cruzada en la toma, preparación y análisis de las muestras, deben ser eliminados de la base de datos de trabajo (Tobías, *et al.*, 1997).

En consecuencia con lo expuesto, el objeto de este trabajo es la definición de dos métodos alternativos de estimación de niveles de fondo y de referencia basados en la distribución poblacional de los datos muestrales y su aplicación a la región de Madrid para diecinueve elementos traza (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V y Zn) en seis unidades litológicas distintas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El supuesto de partida de este trabajo es que el contenido natural en elementos traza de un suelo depende, esencialmente, de la litología precursora del mismo, por lo que los valores de fondo y referencia han de definirse para unidades espaciales homogéneas, en el sentido señalado, y significativamente diferentes entre sí.

### 2.1. Área de estudio y diseño del muestreo

La metodología que se describe en los siguientes apartados fue aplicada a la definición de valores de fondo y referencia de elementos traza en suelos en la región de Madrid. Este territorio se compone de 179 municipios con una extensión total de 8022 km<sup>2</sup>. El muestreo de los suelos de dicho territorio se llevó a cabo a partir de una malla con celdas cuadradas de 3 km de lado, extendida a toda la región. En cada una de ellas, se recogió una muestra de cam-



po compuesta por cinco testigos (incrementos muestrales) de los 20 cm más superficiales del perfil del suelo, tomados en el centro y los extremos de una cruz griega de 1 m de brazo, mediante una sonda tipo Edelman.

De la relación inicial de celdas de muestreo, se excluyeron todas las que, según las correspondientes capas de información geográfica, intersectaban zonas urbanas e industriales, vertederos y otros puntos potencialmente contaminados, así como las que constituían vecinos de primer o segundo orden de aquellas. Con ello se aseguró, en una primera aproximación, que los valores de fondo se establecen a partir de muestras recogidas a una distancia superior o igual a 1000 m del punto potencialmente afectado más próximo. Tras este proceso, la malla de muestreo definitiva quedó constituida por 349 estaciones.

De acuerdo con los propósitos del trabajo, se definieron seis unidades litológicas (LU) en esta región: rocas metamórficas (LU-1), rocas graníticas (LU-2), arcosas (LU-3), caliza del páramo (LU-4), yesos y margas yesíferas (LU-5) y depósitos aluviales (LU-6). Las principales características de las unidades litológicas y su localización están representadas en la Figura 1.

## 2.2. Preparación y análisis de las muestras

Los cinco incrementos muestrales representativos de cada uno de los puntos definidos en la malla de muestreo fueron, inicialmente, homogeneizados en campo. De esta muestra compuesta homogeneizada, se separaron 0,5 L para determinaciones de materia orgánica, textura, color y pH, y el resto se almacenó para llevar a cabo las determinaciones analíticas de contenidos elementales. A su llegada al laboratorio, las muestras se secaron a temperatura ambiente hasta peso constante, se desagregaron manualmente y se cribaron a 2 mm con un tamiz de malla plástica. Previamente al tamizado de las muestras dedicadas a analíticas elementales, se procedió a una homogeneización y cuarteo, y dos cuartos opuestos se almacenaron como muestra de contraste. La fracción menor de 2 mm se homogeneizó y cuarteó. Dos cuartos opuestos se molieron en mortero de ágata hasta un tamaño de grano inferior a 150  $\mu\text{m}$ , del cual, por sucesivos cuarteos, se obtuvo la muestra para análisis. La fracción menor de 150  $\mu\text{m}$  desechada en los sucesivos cuarteos se almacenó, también, como muestra de contraste.

Las muestras de análisis se digirieron con agua regia según una modificación de la norma ISO 11466 (De Miguel *et al.*, 2002) y las concentraciones de Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V y Zn (para los que se definieron valores de fondo y referencia), así como de Al, Ca, Fe, Ga, K, La, Mg, Sc, Sr, Th, Ti y U, se determinaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

## 2.3. Controles de calidad

Con el objeto de cuantificar la precisión de los resultados obtenidos y de detectar posibles anomalías a lo largo de todo el proceso de toma, preparación y análisis de muestras, se procedió a implementar dos niveles de muestras duplicadas: En primer lugar, se duplicó la toma de 26 muestras en el campo, desplazándose la estación de muestreo de la réplica respecto a la

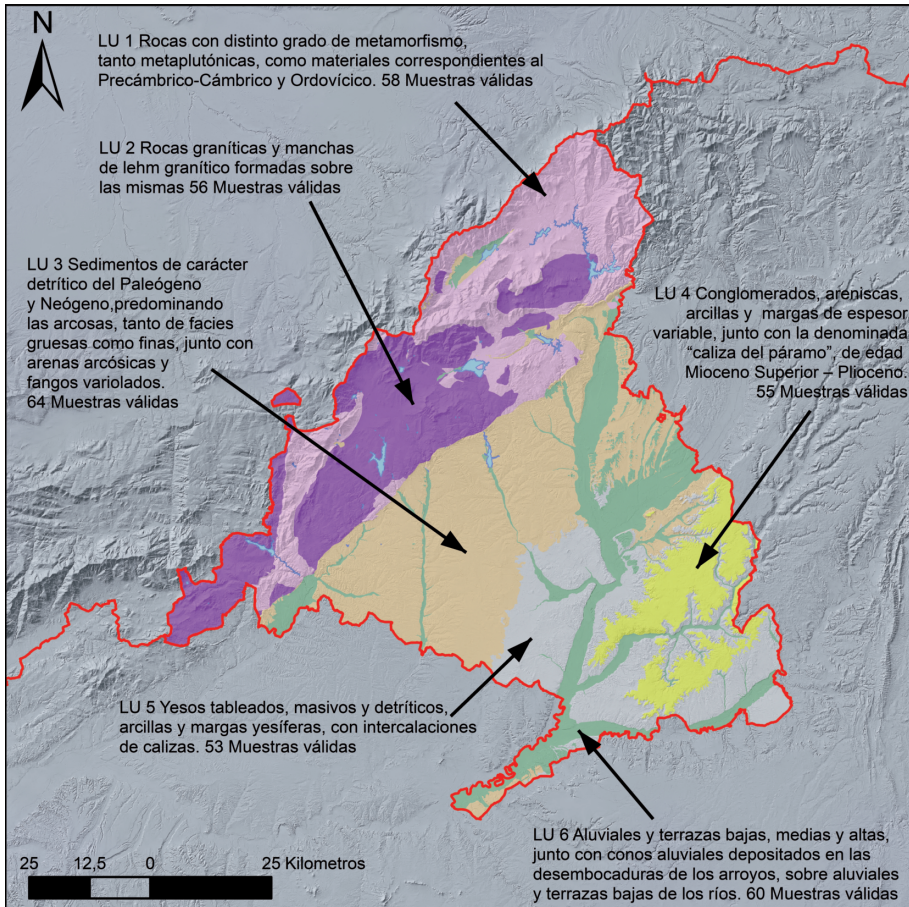


Fig. 1. Unidades Litológicas y sus propiedades

original una distancia aleatoria en longitud y latitud entre 1 y 50 m. En segundo lugar, se procedió a la preparación de 29 dúPLICAS de preparación y análisis, para lo cual se recogieron de cada uno de los extremos y centro de la cruz griega marcada sobre el terreno, dos incrementos muestrales. Los diez incrementos muestrales tomados fueron homogeneizados en el campo y separados en dos mitades, cada una de las cuales se almacenó y etiquetó independientemente. El análisis de los resultados se llevó a cabo mediante un ANOVA desequilibrado de cuatro niveles, en el que, cada uno de ellos representa las contribuciones a la varianza total de, respectivamente, la pertenencia a las distintas unidades litológicas, la localización de la muestra dentro de la unidad litológica, el procedimiento de muestreo, y las operaciones de preparación y análisis en laboratorio.

Como controles de calidad en laboratorio, para cada serie de 34 muestras, se analizaron una dúplica de una de ellas, un patrón certificado DS2 y un blanco de método.

## 2.4. Control estadístico de resultados

La validación de los resultados analíticos, previamente a su utilización en la definición de los correspondientes valores de fondo y referencia, contempló la detección y valoración de dos posibles fuentes de error: La asignación incorrecta de muestras a las unidades litológicas y la inclusión, en la base de datos de resultados, de valores anómalos asociados a la presencia de contaminación no detectada en el punto de muestreo o a contaminación cruzada durante la toma, preparación y análisis de las muestras.

### 2.4.1. Reasignación de muestras entre unidades litológicas

La asignación de una muestra a una unidad litológica, a partir, exclusivamente, de información cartográfica, puede no ser siempre certera, especialmente cuando dos unidades son contiguas y el punto de muestreo está próximo al límite cartográfico asumido entre ambas. A fin de detectar estos posibles errores de asignación, se realizó un análisis discriminante, utilizando, como variables independientes, las concentraciones de los elementos que mejor reflejan la naturaleza no alterada del terreno: Al, Ca, Fe, Ga, K, La, Mg, Sc, Sr, Th, Ti y U. Los resultados del análisis discriminante fueron utilizados para identificar las muestras cuya clasificación en una unidad litológica fue objeto de duda por presentar una probabilidad de pertenencia significativamente mayor a la unidad litológica predicha en el análisis que a la unidad original. En caso de producirse esta circunstancia, se procedió al cambio de asignación siempre que las unidades original y predicha fueran contiguas. En caso contrario (*i. e.* no contigüidad), se clasificó la muestra como posible dato anómalo.

### 2.4.2. Detección de valores anómalos

Tras la reclasificación de muestras, el segundo paso en el control estadístico de los resultados consistió en la detección de datos anómalos. Con el objetivo de identificar valores de concentraciones elementales elevados que pudieran no tener un origen natural, debido a la afección por actividades antrópicas difícilmente reconocibles en campo o a potenciales fenómenos de contaminación cruzada a lo largo del procedimiento experimental de campo y laboratorio, se llevó a cabo un doble análisis: multivariante y univariante. Para el primero, se calculó la distancia de Mahalanobis al cuadrado al centroide de la unidad litológica en que quedó asignada cada muestra según el proceso descrito en el apartado anterior. Los datos con una distancia de Mahalanobis tal que la probabilidad de pertenencia a dicha unidad fuese inferior al 5% fueron señalados como anómalos para su posterior análisis. Adicionalmente, y para cada una de las variables constituidas por las concentraciones químicas elementales analizadas (análisis univariante), se identificó e investigó la serie de valores máximos para el último de los cuales se producía una separación, respecto al siguiente resultado, superior al 25% del valor de este último («interrupciones» en los extremos superiores de la distribución).

## 2.5. Definición de valores de fondo y valores de referencia

Conceptualmente, se entiende por fondo natural una población de valores de concentración de los diferentes elementos químicos en los suelos de una región que no han sido afectados por actividades antrópicas. La manera natural de describir esta población es mediante la distribución de frecuencias de valores en la población real, la cual queda expresada, de la mejor manera posible, mediante un histograma obtenido a partir de un muestreo adecuado. Sin embargo, el histograma ofrece una información demasiado detallada y, por tanto, difícil de utilizar, y se modificaría si la muestra tomada para caracterizar la población de fondo natural fuese otra. Por ello, en este trabajo se optó por resumir la información obtenida acerca de la población de fondo natural mediante valores estables de centramiento (*i. e.* media, mediana y moda) y de dispersión / ordenación (*i. e.* recorrido, desviación típica/varianza y percentiles) de la distribución.

Para su expresión, se puede recurrir a una estimación puntual de dichos parámetros o a un intervalo de valores entre los cuales se puede afirmar que, excepto para ocurrencias de fenómenos poco frecuentes en el muestreo realizado, está incluido el valor verdadero del estimador en estudio. Este segundo es el enfoque que se adoptó en este estudio y, consecuentemente con él, se definió como *valor de fondo* la cota superior del intervalo que incluye la mediana con un grado de confianza del 95%. Por su parte, se denominó *valor de referencia* a un valor tal que su superación por una unidad muestral de la población actual caracterizada sea poco probable y que, por tanto, si no ha habido modificaciones de las condiciones de muestreo, sea también poco probable su superación por una unidad muestral obtenida posteriormente. En concreto, a efectos de este estudio, se consideró como valor de referencia la cota superior del percentil 95% con un 95% de confianza.

Para una distribución Normal, las expresiones que permiten calcular las cotas mencionadas son las siguientes:

$$C_M = \bar{x} + t_{(1-\alpha;n-1)} \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$C_p = \bar{x} + g_{(1-\alpha;p,n)} \times s \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde:

$C_M$ : Cota superior de la media (y de la moda y la mediana en una distribución Normal).

$C_p$ : Cota superior del percentil p-ésimo.

n: tamaño de la muestra.

$\bar{x}$ : Media aritmética de la muestra de n datos.

$t_{(1-\alpha;n-1)}$ : Percentil  $100 \times (1-\alpha)$ -ésimo de la distribución t-Student de n-1 grados de libertad.

s: desviación típica de la muestra de n datos.

$g_{(1-\alpha;p,n)}$ : Factor de Odeh y Owen para la determinación de la cota superior del percentil p-ésimo, a partir de una muestra de n datos, con un grado de confianza de  $1-\alpha$ , basada en la distribución t-Student descentrada.

Bajo el supuesto de normalidad de la distribución, los parámetros de media, mediana y moda son coincidentes, y la Ecuación 1 permite, por tanto, obtener el valor la cota superior de la mediana, propuesto como valor de fondo.

### **3. RESULTADOS**

El análisis de la varianza de los resultados, la reasignación de muestras, la detección y análisis de datos anómalos, y la definición de valores de fondo y de referencia se llevó a cabo, finalmente, a partir de 404 resultados de concentraciones químicas de 31 elementos, incluidas dúplicas, y de 368 determinaciones de pH, materia orgánica y textura.

#### **3.1. Análisis de la varianza, reasignación de muestras y evaluación de resultados anómalos**

Los resultados del ANOVA de cuatro niveles revelaron que la mayor fuente de variabilidad de los datos de concentraciones elementales, entre el 55% y el 90% del total, estaba asociada al cambio de posición de la estación de muestreo dentro de cada unidad litológica. Por el contrario, la varianza asociada a los procesos de toma de muestras y de preparación y análisis rara vez superó el 10% del total. Este resultado permitió validar los protocolos experimentales seguidos en campo y laboratorio.

A su vez, la aplicación del conjunto de criterios expuestos en el apartado anterior condujo a la reasignación de 16 de los 349 valores medios de concentraciones elementales representativos de las cuadrículas incluidas en el estudio (4,6%). Todas ellas, a excepción de una muestra catalogada por error mecanográfico como perteneciente a una unidad distinta de la suya real, son muestras situadas en la zona de transición de una unidad litológica a la contigua.

Por último, a pesar de la presencia de un número considerable de valores anómalamente altos, tan solo tres muestras fueron eliminadas de la base de datos geoquímica para la definición de valores de fondo y referencia: dos en las que existían indicios razonables de adición de materiales compostados o de aplicación directa de aguas residuales en dotaciones de riego, y una tercera que se localizaba en las proximidades de una vía de comunicación ya existente y de las obras de preparación de otra nueva. Para el resto de los resultados señalados como anómalos según los criterios antes expuestos, no se detectó ninguna evidencia que permitiera asignar la concentración química determinada a un proceso no natural o a un error en la aplicación de los métodos de campo y laboratorio por lo que se mantuvieron en la base de datos de trabajo. Tras la eliminación de los 3 resultados anómalos, el número total de datos empleados para la definición de valores de fondo y referencia quedó fijado en 346.

#### **3.2. Definición de valores de fondo y de referencia**

Las Ecuaciones 1 y 2 son válidas bajo el supuesto de distribución Normal de los datos. Para la práctica totalidad de los elementos analizados, este supuesto se cumplió en mayor medida tras una transformación logarítmica (T) de los datos originales. En este caso, las expresiones anteriormente indicadas

de las cotas superiores,  $C_M$  y  $C_p$ , se aplicaron a los datos transformados, y las cotas superiores correspondientes para los datos originales se calcularon mediante la transformación inversa de las obtenidas,  $T^{-1}(C_M)$  y  $T^{-1}(C_p)$ . La correspondencia entre cotas de datos transformados y de datos originales es válida, en general, para valores característicos de ordenación en transformaciones monótonas, como son los percentiles y, entre ellos, la mediana. En las ocasiones excepcionales en que los datos originales, según el Test de Normalidad de Kolmogorov-Smirnov, se ajustaron a la normalidad más que sus correspondientes transformados, el cálculo de las cotas se realizó, directamente, con dichos datos originales.

En algunos casos se presentó la aparente paradoja de que la cota superior de la mediana de la población original obtenida a partir de la transformación inversa,  $T^{-1}(C_M)$ , resultó inferior al valor de la mediana obtenida con los datos originales. Ello es debido a la desviación respecto al supuesto de normalidad de los datos transformados. En estos casos, se realizó el cálculo de la cota superior de la mediana de forma no paramétrica, directamente a partir de los datos originales. El mismo criterio se adoptó para aquellos casos en los que, sin llegar a producirse la paradoja anteriormente descrita, la desviación respecto a la normalidad fue lo suficientemente importante como para no poder considerar la distribución como normal según el Test de Normalidad de Kolmogorov-Smirnov ( $p$ -valor  $< 0,001$ ).

De forma general, en estos casos no paramétricos, la cota superior del percentil  $p$  para un nivel de confianza de  $(1-\alpha)$  puede calcularse como el valor correspondiente a la muestra que ocupa la posición  $C$ -ésima mayor, en la serie ordenada de mayor a menor de resultados, despejando de la expresión:

$$1 - B(C-1, n, p) \geq 1-\alpha \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde:

B: Valor de la función de distribución acumulada binomial de parámetros  $n$  y  $p$ .

$n$ : Número de datos.

La Figura 2 presenta tres ejemplos de aplicación de la Ecuación 3 para el cálculo de la cota superior de la mediana (valor de fondo). Esta estimación no paramétrica de la cota superior es perfectamente válida para la mediana ( $p_{50}$ ) pero, al aplicarse a los percentiles superiores, como el  $p_{99}$ , en la mayoría de las ocasiones se obtiene como resultado el valor máximo de la serie de datos, lo cual corresponde, en general, a niveles de confianza muy inferiores al 95%. Por ello, la estimación no paramétrica de las cotas superiores se ha empleado, únicamente, para la definición de los valores de fondo, pero no para la de los valores de referencia.

A partir del conjunto de criterios expuestos y de la aplicación correspondiente de las Ecuaciones 1, 2 o 3, se obtuvieron los Valores de Fondo (cota superior de la mediana) y los Valores de Referencia (cota superior del  $p_{99}$ ) que se presentan en la Tabla 1. Los Valores de Referencia se emplearon como valores de truncamiento para la modificación de aquellos Niveles Genéricos de Referencia, definidos con criterios de riesgo para la salud humana, cuyo valor numérico resultó inferior al correspondiente Valor de Referencia.

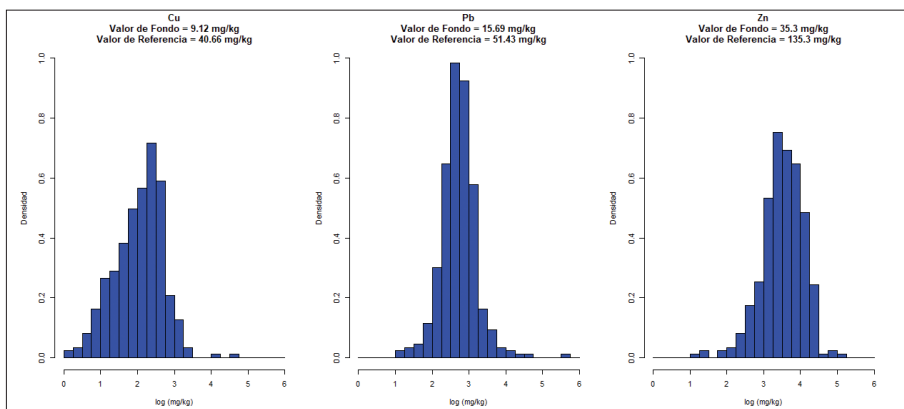


Fig.2. Valores de fondo y referencia para el conjunto total de datos de Cu, Pb y Zn (cota no paramétrica)

Tabla 1: Valores de Fondo (VF) y Valores de Referencia (VR) para cada Unidad Litológica (en mg/kg)

	U. L. 1 (Metam.)		U. L. 2 (Granit.)		U. L. 3 (Arcosas)		U. L. 4 (Caliza)		U. L. 5 (Yesos)		U. L. 6 (Vegas)	
	VF	VR	VF	VR	VF	VR	VF	VR	VF	VR	VF	VR
<b>Ag</b>	0,04	0,38	0,02 <sup>(1)</sup>	0,49	0,02	0,11	0,04	0,10	0,07	0,78	0,06	0,56
<b>As</b>	14	184	3 <sup>(1)</sup>	22	4 <sup>(1)</sup>	50	10	31	10	89	9	56
<b>Cd</b>	0,09	0,32	0,08	0,82	0,05	0,28	0,10	0,29	0,14	1,28	0,10	0,72
<b>Co</b>	9 <sup>(1)</sup>	52	4	20	4	12	7	15	5 <sup>(1)</sup>	40	6	18
<b>Cr</b>	26 <sup>(1)</sup>	175	10	52	10	44	20	47	13 <sup>(1)</sup>	86	15 <sup>(1)</sup>	56
<b>Cu</b>	12	64	6	54	6	27	10	20	9	51	11	42
<b>Hg</b>	0,028	0,108	0,022	0,107	0,018	0,066	0,027	0,086	0,032	0,245	0,049	0,459
<b>Mn</b>	530	2000	460	1340	210	720	280	780	240 <sup>(1)</sup>	1950	300	920
<b>Mo</b>	0,30	1,1	0,20	1,1	0,09	0,5	0,26 <sup>(1)</sup>	1,3	0,46	6,8	0,29	2,3
<b>Ni</b>	17 <sup>(2)</sup>	41 <sup>(2)</sup>	4	13	5	29	12	29	9 <sup>(2)</sup>	22 <sup>(2)</sup>	10	40
<b>Pb</b>	19	41	17 <sup>(1)</sup>	79	13	33	18	50	15	87	18	62
<b>Sb</b>	0,2	1,02	0,1 <sup>(1)</sup>	0,51	0,1	0,62	0,3	0,68	0,3	1,26	0,3	1,48
<b>Tl</b>	0,26	0,95	0,28	0,89	0,18 <sup>(2)</sup>	0,33 <sup>(2)</sup>	0,20 <sup>(2)</sup>	0,35 <sup>(2)</sup>	0,17	1,39	0,19 <sup>(2)</sup>	0,37 <sup>(2)</sup>
<b>V</b>	29 <sup>(2)</sup>	69 <sup>(2)</sup>	24 <sup>(2)</sup>	62 <sup>(2)</sup>	14 <sup>(2)</sup>	33 <sup>(2)</sup>	27 <sup>(2)</sup>	47 <sup>(2)</sup>	22 <sup>(2)</sup>	50 <sup>(2)</sup>	21 <sup>(2)</sup>	45 <sup>(2)</sup>
<b>Zn</b>	56	152	53 <sup>(1)</sup>	119	28	89	32	82	29	207	36	132

<sup>1</sup> Cotas no paramétricas

<sup>2</sup> Sin transformación logarítmica

#### 4. CONCLUSIONES

La metodología desarrollada en este trabajo, junto con su validación a partir de los resultados obtenidos de su aplicación en una región de más de 8000 km<sup>2</sup> de extensión y compuesta por seis unidades diferentes desde el punto de vista de su naturaleza lito-geoquímica, permite solventar dos de los principales problemas encontrados en la definición de valores de fondo y re-

ferencia en suelos: En primer lugar, desarrolla una estrategia eficaz, que combina enfoques uni- y multivariantes, para la detección y análisis de datos anómalos en las poblaciones de datos muestrales. En segundo lugar, plantea una definición de valores de fondo y referencia acorde con la naturaleza conceptual de ambos términos y basada en la inferencia sobre la distribución poblacional de los datos, que permite soslayar las incertidumbres asociadas a las definiciones construidas, directamente, sobre datos muestrales.

Por último, desde el punto de vista administrativo y legal, la definición de los niveles de fondo y referencia para elementos traza, en los términos en que se plantea en este estudio, resuelve, en buena medida, las lagunas legales existentes en la legislación española en materia de suelos contaminados, al tiempo que se ajusta a lo señalado en dicha reglamentación.

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro más sincero y emocionado agradecimiento al profesor Enrique Chacón, amigo y maestro del que aprendimos *lo poco* que sabemos.

Este proyecto se realizó gracias a la financiación de la Comunidad de Madrid y del Instituto Geológico y Minero de España.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bini, C., Sartori, G., Wahsha, M., Fontana, S., 2011. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 125-133.
- Callaba, A., Chacón, E., 2002. Análisis probabilístico de la eficiencia de los niveles de referencia para la evaluación de la contaminación de suelos. *Revista de Salud Ambiental*, 2: 63-69.
- De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J. C., Cala, V., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Fernández-Canteli, P., Iribarren, I., Palacios, H., 2002. *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 172 p.
- España. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*, 18 de enero de 2005, 15: 1833-1843.
- Galán, E., Fernández-Caliani, J. C., González, I., Aparicio, P., Romero, A., 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98: 89-106
- Herselman, J. E., Steyn, C. E., Fey, M. V., 2005. Baseline concentration of Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni and Zn in surface soils of South Africa. *South African Journal of Science*, 101: 509-512.
- Horckmans, L., Swennen, R., Deckers, J., Maquil, R., 2005. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59: 279-304.
- Payá, A., Rodríguez, N., 2018. *Status of local soil contamination in Europe*. European Commission Joint Research Centre. Disponible online: [https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC107508/jrc107508\\_2018.1264\\_src\\_final\\_progress\\_in\\_the\\_management\\_contaminated\\_sites\\_in\\_europe\\_eur\\_29124\\_en\\_online-final\\_1.pdf](https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC107508/jrc107508_2018.1264_src_final_progress_in_the_management_contaminated_sites_in_europe_eur_29124_en_online-final_1.pdf)



- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Molina, J., Tudela, M. L., 2009. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropical influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). *Geoderma*, 148: 307 – 317.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. G., 2005. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *The Science of the Total Environment*, 346: 1–16.
- Sanei, H., Goodarzi, F., Hiltz, S., 2007. Site-specific natural background concentrations of metals in topsoil from the Trail region, British Columbia, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 7: 41-48.
- Tobías, F. J., Bech, J., Sánchez, P., 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *The Science of the Total Environment*: 206, 255-265.
- Van der Gaast, N., Leenaers, H., Zegwaard, J., 1998. The grey areas in soil pollution risk mapping: The distinction between cases of soil pollution and increased background levels. *Journal of Hazardous Materials*, 61: 249-255.
- Zhao, F. J., McGrath, S. P., Merrington, G., 2007. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. *Environmental Pollution*, 148: 221-229.