



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Variación espacio-temporal de la hidrogeoquímica
de ríos de llanura**

Autor: Rebeca Valea Casado

Tutor/es: M^a del Sol Vega Alegre (UVa) / Paola A. Suárez (CECOAL-CONICET)

RESUMEN

Los sistemas fluviales tienen un papel importante en el desarrollo de múltiples procesos que ocurren sobre la superficie terrestre. Uno de los fenómenos más importantes que ocurren en los ríos es el transporte de materiales, ya sean naturales o antrópicos. Estos materiales deben ser estudiados detenidamente para conocer su procedencia y su destino, principalmente en aquellos ambientes que presentan algún tipo de contaminación o peligro para el normal funcionamiento de un ecosistema.

La mineralogía, el tamaño de partícula, y la geoquímica de los sedimentos fluviales de los ríos proporcionan información referente a procesos de erosión, movilización y sedimentación de la cuenca, la composición de las rocas madre e incluso el efecto de la contaminación antropogénica.

En este trabajo se ha evaluado la variabilidad de la hidroquímica, geoquímica y características granulométricas de los sedimentos de dos ríos de llanura, el río Negro (provincia del Chaco, Argentina) y el río Riachuelo (provincia de Corrientes, Argentina), ambos tributarios del Río Paraná, caracterizados por estar influenciados por el régimen estacional de precipitaciones y por tener baja pendiente, que incrementa los tiempos de residencia favoreciendo los fenómenos de intercambio agua/sedimento.

Se realizaron cuatro campañas de muestreo durante un año hidrológico (junio 2014, octubre 2014, diciembre 2014 y marzo 2015), en cuatro puntos del río Negro y dos puntos del río Riachuelo, seleccionados de forma que fueran representativos de diferentes situaciones de tamaño de cauce y caudal, así como de distintos grados de influencia antrópica. Se analizaron diversos parámetros físico-químicos en los sedimentos: metales totales y metales intercambiables o disponibles, composición mineralógica, capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica, granulometría, pH y conductividad. En la columna de agua se analizaron parámetros como conductividad eléctrica, pH y concentración de sólidos en suspensión. Los resultados experimentales se analizaron mediante herramientas quimiométricas univariantes y multivariantes para una mejor visualización de las relaciones entre muestras y parámetros y para identificar las fuentes de variación que actúan sobre la

composición, tamaño de partícula y, en último término, la dinámica de transporte de los sedimentos de estos ríos de llanura.

Los resultados obtenidos indican que los elementos metálicos y metaloides están en general fuertemente retenidos en la estructura cristalina de los sedimentos, siendo difícilmente disponibles incluso ante un cambio drástico de las condiciones ambientales del agua. Los sedimentos del río Riachuelo están anormalmente enriquecidos en algunos elementos tóxicos, pero no suponen riesgo medioambiental al estar presentes en una fracción mineral difícilmente lixiviable.

La variabilidad observada en la mayoría de los parámetros analizados se debe fundamentalmente al factor espacial, es decir, a la localización del punto de muestreo; así, se han observado diferencias composicionales notables entre los sedimentos de los dos ríos, asignables a la diferente geología de sus cuencas, y diferencias significativas entre los sedimentos del río Negro tomados cerca de su desembocadura respecto a los puntos de muestreo previos, achacables a la acción humana que ha alterado su composición. Por el contrario, el factor estacional (campaña de muestreo) es el responsable de la variabilidad observada en un número reducido de parámetros entre los que destaca la conductividad eléctrica de la columna de agua, que aumenta durante los períodos de estiaje.

Este trabajo concluye que los factores espacial, antrópico y, en menor medida, estacional, influyen en la composición hidrogeoquímica de los sistemas fluviales estudiados.

ABSTRACT

Rivers play an important role in developing the surface of the continents. Fluvial systems drain the continents, and transport weathering materials to the ocean basins. They are thus a main factor in the erosion (denudation) of the continents. These materials must be carefully investigated to know their origin and fate, especially when the ecosystems could be negatively affected.

Mineralogy, particle size and geochemistry of the fluvial sediments provide information on erosion processes, mobilization and sedimentation of the river basin, bedrock composition and, eventually, on the effect of pollution of anthropogenic origin.

This research has evaluated the variability of hydrochemical and geochemical composition and granulometric characteristics of the sediments of two plain land river systems, the Negro river (Chaco province, Argentina) and the Riachuelo river (Corrientes province, Argentina). Both rivers are tributaries of River Paraná, influenced by seasonal rainfall patterns and flowing through terrains with very low slope, which increases the residence times, thus promoting sediment/water exchange processes.

Four sampling campaigns were carried in June 2014, October 2014, December 2014 and March 2015, to cover a full hydrological year, in four sampling stations located in the Negro river and two sampling stations of the Riachuelo river. Sampling points were selected as representative of different conditions of flow rate, river width and anthropic influence. A variety of physico-chemical parameters were determined in sediment samples: total and available elements, mineral phases, cationic exchange capacity, organic matter, grain size, pH and electrical conductivity. In the water column, pH, conductivity and total suspended solids were also determined. Experimental results were analyzed using univariate and multivariate statistical tools for a better interpretation of the relationships among samples and variables and to identify the sources of variation influencing chemical composition, particle size and, eventually, the sediment transport dynamics of rivers flowing through plain terrains.

The results of this study show that most metals and metalloids are strongly retained into the crystalline structure of the sediments, thus being hardly available even in the event of a drastic change of the environmental conditions of river water. Sediments of Riachuelo river are very enriched in some toxic elements, but this is not a serious environmental concern as they are present in very stable mineral phases.

The variability of most physico-chemical parameters is caused by the spatial factor (sampling point); significant compositional differences have been observed in sediments of both rivers, attributable to the differential geology of the basins. Also, differences have been observed in sediments of the Negro river sampled close to the river mouth, with respect to the sediments collected upstream, likely due to more intensive anthropic influence downstream (industrial and urban settings). On the contrary, the seasonal factor (sampling campaign) explains the variability observed in a minor number of parameters, such as the water conductivity, which increases during low flow periods coincident with in the dry season.

The final conclusion of this research is that the spatial, anthropic and, in less extent, the seasonal factors influence the hydrogeochemical composition of the studied rivers.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	13
3. ZONA DE MUESTREO	17
4. MATERIALES Y MÉTODOS	25
4.1. Obtención de las muestras	27
4.2. Procedimientos analíticos	28
4.2.1. Humedad	28
4.2.2. Concentración de sólidos suspendidos	29
4.2.3. Granulometría	29
4.2.4. Difracción de Rayos X	30
4.2.5. Fluorescencia de Rayos X	30
4.2.6. Pérdida al fuego	31
4.2.7. pH	32
4.2.8. Conductividad eléctrica	32
4.2.9. Materia Orgánica. Método Walkley-Black	32
4.2.10. Capacidad de Cambio Catiónico (CEC)	34
4.2.11. Extracción de elementos solubles en agua	35
4.2.12. Extracción de metales solubles en ácido nítrico	36
4.2.13. Determinación de elementos mayoritarios por ICP-OES	37
4.2.14. Determinación de elementos minoritarios por ICP-MS	38
4.2.15. Etiquetado de parámetros analizados	39
4.3. Estimación de la incertidumbre de medida	39
4.3.1. Concentración	39
4.3.2. Concentración de la Sal de Mohr	41
4.3.3. Materia orgánica	41
4.3.4. Humedad	42
4.4. Análisis de los datos	42
4.4.1. ANOVA	43
4.4.2. Prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis	44
4.4.3. Análisis multivariante	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1. Resumen estadístico de los resultados experimentales	51
5.2. Mineralogía de los sedimentos	58
5.3. Especiación de metales en los sedimentos	61
5.4. Abundancia relativa de los elementos en los sedimentos	66
5.5. Relaciones entre los parámetros analizados	70
5.6. Interpretación de resultados mediante análisis multivariante	71
5.6.1. Análisis Clúster	72
5.6.2. Análisis en Componentes Principales	75
6. CONCLUSIONES	85
7. BIBLIOGRAFÍA	91

1. INTRODUCCIÓN

La dinámica fluvial tiene un papel muy importante en la irrigación de los ecosistemas terrestres y en la conexión de las cuencas con la atmósfera, los mares y los océanos. La diversidad de paisajes que se pueden observar a lo largo de los continentes depende, en gran medida, de la presencia o ausencia de agua, así como de la erosión, el transporte y la sedimentación de materiales, generadas principalmente por acción de su movimiento.

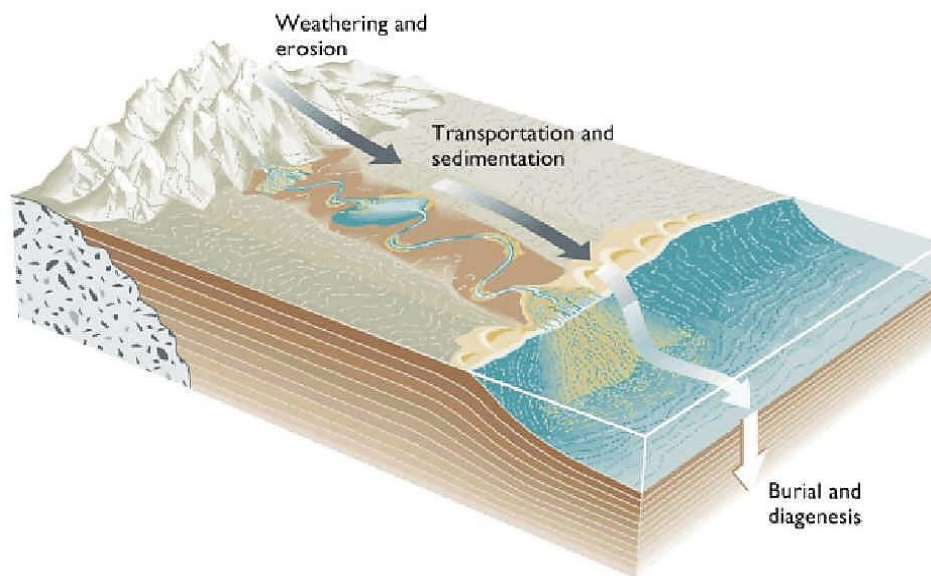


Fig. 1.1 Erosión, transporte y sedimentación en sistemas fluviales

El transporte fluvial es uno de los caminos principales para transportar a los mares y océanos los elementos que constituyen la corteza terrestre, en un período de tiempo relativamente corto (Nagano et al., 2003).

A lo largo de millones de años, los ríos han transportado gran parte de los sedimentos que afloran en las orogénias y que forman parte del sustrato litológico de las placas continentales. Así, los ríos no sólo forman parte importante del ciclo hidrológico, sino también del ciclo de la formación de las rocas, la orogénia y la denudación (meteorización, transporte y erosión) de los continentes (Sabater y Elosegi, 2009).

Las corrientes fluviales son el agente erosivo más importante de la Tierra. No sólo tienen la capacidad de excavar sus cauces, sino que también pueden transportar enormes cantidades de sedimentos producidos por fenómenos de meteorización. Aunque la erosión del cauce de una corriente aporta cantidades significativas de material para el transporte, la mayor cantidad de sedimentos transportada procede de los productos de meteorización. Las corrientes transportan su carga de sedimentos de tres maneras diferentes (Tarbuck y Lutgens, 2005):

- En disolución (*carga disuelta*). La mayor porción de la carga disuelta transportada por las corrientes es suministrada por el agua subterránea. Cuando el agua atraviesa el terreno, adquiere los componentes más solubles del mismo. A medida que profundiza más a través de grietas y poros, adquiere más materia mineral. Gran parte de esta agua, rica en minerales, llega a las corrientes fluviales. La cantidad de material transportado en disolución es muy variable y depende de factores como el clima y el contexto geológico.
- En suspensión (*carga suspendida*). Casi todos los sistemas fluviales transportan la mayor parte de su carga en suspensión. Normalmente, sólo los granos del tamaño de la arena fina, el limo y la arcilla pueden ser transportados de esta manera, pero durante la época de las inundaciones se transportan también partículas mayores. El tipo y cantidad de material transportado en suspensión están controlados por dos factores: la velocidad de sedimentación y la velocidad del flujo.
- A lo largo del fondo del cauce (*carga de fondo*). Una parte de la carga de material sólido de una corriente fluvial consiste en sedimento demasiado grande para ser transportado en suspensión. Estos granos más gruesos se mueven a lo largo del fondo del sistema fluvial y constituyen la *carga de fondo*. Estos materiales se mueven a lo largo del río mediante rodamiento, deslizamiento y saltación. A diferencia de las cargas suspendidas o disueltas, que están constantemente en movimiento, la carga de fondo está en movimiento sólo de manera intermitente, cuando la fuerza del agua es suficiente para moverla.

Los sistemas fluviales son, por tanto, los responsables de la transferencia de materiales desde los continentes hacia las cuencas oceánicas. De acuerdo a Nanson y Gibling (2004), las cuencas de los ríos ocupan cerca del 69% de la superficie de la corteza terrestre continental y transportan alrededor de 19 billones de toneladas de materiales al año.

Los sedimentos son materiales no consolidados que se generan durante los procesos de erosión de los suelos y los procesos de meteorización que sufren las rocas de la cuenca al estar expuestas a las condiciones ambientales; por ello, pueden reflejar algunas características procedentes de diversas fuentes, tanto naturales como antropogénicas, como la composición del sustrato geológico, el uso de la tierra, las emisiones industriales o los vertidos de asentamientos urbanos (Yuan et al., 2014). Algunos procesos de meteorización fragmentan físicamente la roca sin modificar su composición original, mientras que otros la modifican químicamente dando lugar a nuevos minerales y sustancias muy solubles en el agua. Estos materiales resultantes de los procesos de meteorización pueden ser transportados por el agua o el viento hasta los lugares donde sedimentan cuando la energía del medio de transporte disminuye (Tarbuck y Lutgens, 2005).

Los sedimentos pueden ser clasificados en cohesivos y no cohesivos, y aunque no existe una delimitación clara entre ellos, se considera sedimentos no cohesivos a los sedimentos con tamaño de grano $\geq 60\mu\text{m}$, mientras que aquellos con tamaño de grano $\leq 2\mu\text{m}$ (arcillas) son generalmente cohesivos. Los limos ($2\mu\text{m}$ - $60\mu\text{m}$) presentan propiedades aglutinantes debido a la presencia de las arcillas, por lo que son considerados también materiales cohesivos (Huang et al., 2006).

Los mecanismos de transporte de sedimentos dependen de la naturaleza y concentración de los minerales en el sistema fluvial. Esta dinámica de transporte de sedimentos y solutos se encuentra determinada por un conjunto de complejas variables que interactúan entre sí, tales como la litología, el clima y el relieve. Así, la composición química del agua de los ríos proporciona un reflejo de las complejas relaciones naturales e interdependientes entre las precipitaciones, la meteorización de los minerales, el ciclo de la vegetación, y la evolución o historia de su agua (Depetris y

Pasquini, 2007). Además, la composición química de los sedimentos de fondo y de los sedimentos en suspensión de los sistemas fluviales permite evaluar el reciclaje de la corteza continental (Viers et al., 2009), estimar las tasas de denudación de los continentes (Walling y Fang., 2003; Syvitski et al., 2005), restringir los principales parámetros que controlan estos tipos de denudación y estimar la influencia antrópica, puesto que los sedimentos ofrecen grandes superficies específicas para la adsorción de metales procedentes de las actividades humanas.

El flujo del agua y del aire define, por tanto, el transporte de los sedimentos; sin embargo, la forma en que se produce, así como las condiciones que definen el inicio y fin del mismo, dependen de las propiedades de los sedimentos. De acuerdo al ciclo de movilización de materiales, el agente pierde capacidad de transporte a medida que se incrementa la distancia desde la fuente de procedencia, sobreviniendo así el proceso de sedimentación, el cual está influenciado por el tipo y cantidad de carga que transporta. Esta pérdida de energía por parte del agente de transporte genera una distribución gradada en sentido horizontal de manera que el material más fino alcanza zonas muy alejadas de las áreas nacientes.

Los sedimentos de tamaño más fino tienden a unirse formando unidades de mayor tamaño, modificando así su dinámica de sedimentación respecto a las partículas individuales. El proceso de agregación depende del tipo y concentración del sedimento, de la concentración iónica en la columna de agua y de las condiciones del flujo (Huang et al., 2006).

Las aguas de los ríos contienen aniones disueltos tales como carbonato, bicarbonato, sulfato, cloruro y, en menor medida, borato, silicato y fosfato. Estos aniones regulan la alcalinidad del agua (Abarca y Suárez 2007) y suelen estar asociados con los cationes más abundantes en agua, como calcio, magnesio, sodio y potasio. Además, la presencia de algunos iones metálicos como hierro, aluminio, magnesio o calcio, y de materia orgánica, favorece procesos de aglutinación, con la consiguiente formación de agregados de partículas. Estos agregados tienden a crecer cuando colisionan con otras partículas o agregados, aunque también pueden romperse por efecto de la turbulencia.

La flora y la fauna influyen también en el transporte de los sedimentos, incluso en ambientes áridos como desiertos o altas cumbres, donde escasean los organismos vivos. Las plantas, en especial sus raíces, disminuyen el transporte de los sedimentos al actuar como barreras que disminuyen la velocidad de la corriente. Los animales, por su parte, influyen en el transporte de sedimentos al generar sustancias aglutinantes, principalmente desechos orgánicos, que se comportan como agentes aglutinantes aumentando el tamaño de las partículas (Elosegi et al., 2009).

En los ecosistemas acuáticos, los sedimentos se comportan como un reservorio y una fuente principal de metales pesados, ejerciendo un papel significativo en el transporte y almacenamiento de metales potencialmente nocivos para el medio ambiente (Zhan et al., 2014; Alonso Castillo et al., 2013).

La contaminación de sedimentos por metales tóxicos es un problema creciente (Zhan et al. 2014) ya que los metales acumulados suponen una seria amenaza para el medio acuático debido a su toxicidad, a su naturaleza no biodegradable y persistente y a su capacidad de bio-enriquecimiento en la cadena alimentaria. Dada la importancia de los ambientes acuáticos, se han realizado numerosos estudios centrados en la contaminación de metales pesados (Atkinson et al., 2007; Luoma et al., 2005; Saeedi et al., 2013; Simpson, 2005) y en las asociaciones de metales geogénicos y antropogénicos en los sedimentos.

La concentración y forma química que presentan los metales pesados en los sedimentos dependen de una variedad de factores tales como la geología de la cuenca, fisiografía, reactividad química de los materiales, litología, mineralogía, hidrología, flora y fauna, etc. Además de estos factores naturales, la contribución antropogénica en forma de vertidos líquidos y sólidos puede provocar un enriquecimiento de los sedimentos en elementos tóxicos (Rath et al., 2009).

Los elementos traza son componentes naturales de la geosfera, atmósfera, hidrosfera y biosfera, y están presentes en cantidades variables en todo el medio ambiente. Su peligrosidad radica en sus propiedades tóxicas, su naturaleza no biodegradable y su carácter acumulativo. La toxicidad de estos elementos, principalmente metales

pesados y metaloides, aparece después de exceder el nivel de indispensabilidad, cuando no son metabolizados por los seres vivos y se acumulan en sus tejidos (Suresh et al., 2012). La presencia natural de estos elementos en sedimentos deriva de los procesos de desgaste y erosión de la roca madre. Sin embargo, una proporción significativa resulta de actividades humanas tales como efluentes industriales, extracción y refinado del petróleo, minería y undición, uso de fertilizantes comerciales y pesticidas en agricultura, descargas domésticas y deposición atmosférica (Ho et al., 2013; Paramasivam et al., 2015).

Debido a la gran afinidad entre muchos metales pesados y metaloides con las partículas de los sedimentos, así como a su baja solubilidad en agua, éstos se pueden encontrar adsorbidos sobre las partículas de sedimento, especialmente sobre arcillas, estar presentes en minerales secundarios como carbonatos, sulfatos u óxidos, ocluidos en materiales amorfos, complejados con materia orgánica o presentes en minerales primarios como los silicatos (Sundaray et al., 2011).

Los sedimentos fluviales pueden ser una fuente potencial de metales que podrán ser liberados al agua por procesos naturales y antropogénicos, donde pueden tener efectos adversos en la calidad del agua potable. Además, los organismos acuáticos pueden ingerir partículas de sedimento o agua contaminada, lo cual resulta en acumulación de metales en sus tejidos y, en último término, su entrada en la cadena alimentaria. La peligrosidad de los sedimentos fluviales radica en que se comportan como un reservorio de elementos tóxicos, especialmente en aquellos sistemas fluviales con bajo flujo de agua donde el tiempo de contacto entre los sedimentos y la columna de agua es mayor. Los mecanismos de movilización de los metales ligados a los sedimentos son diversos y complejos pues dependen de multitud de parámetros físico-químicos, tales como: tamaño de partícula, que afecta a la superficie específica, relacionada con reacciones de adsorción/desorción y disolución; concentración de materia orgánica en el agua, que puede provocar la desorción de metales por reacciones competitivas de complejación; contenido de aniones y cationes en el agua que pueden actuar como iones competitivos provocando la desorción de metales; pH,

fuerza iónica y potencial eléctrico del agua, que influyen directamente en la solubilidad y propiedades adsorptivas de las partículas de sedimento (Superville et al., 2014).

En áreas de baja pendiente (frecuentes en áreas subtropicales y en cuencas sedimentarias semiáridas) es frecuente que, durante los períodos húmedos, el cauce principal de los ríos se desborde provocando inundaciones de las zonas adyacentes, donde el material transportado en suspensión se deposita en el territorio lateral, generando una acreción o depósito vertical.

En la *Fig. 1.2* se puede observar una secuencia de deposición de sedimentos en suspensión cuando se producen los desbordamientos en las zonas de llanura.

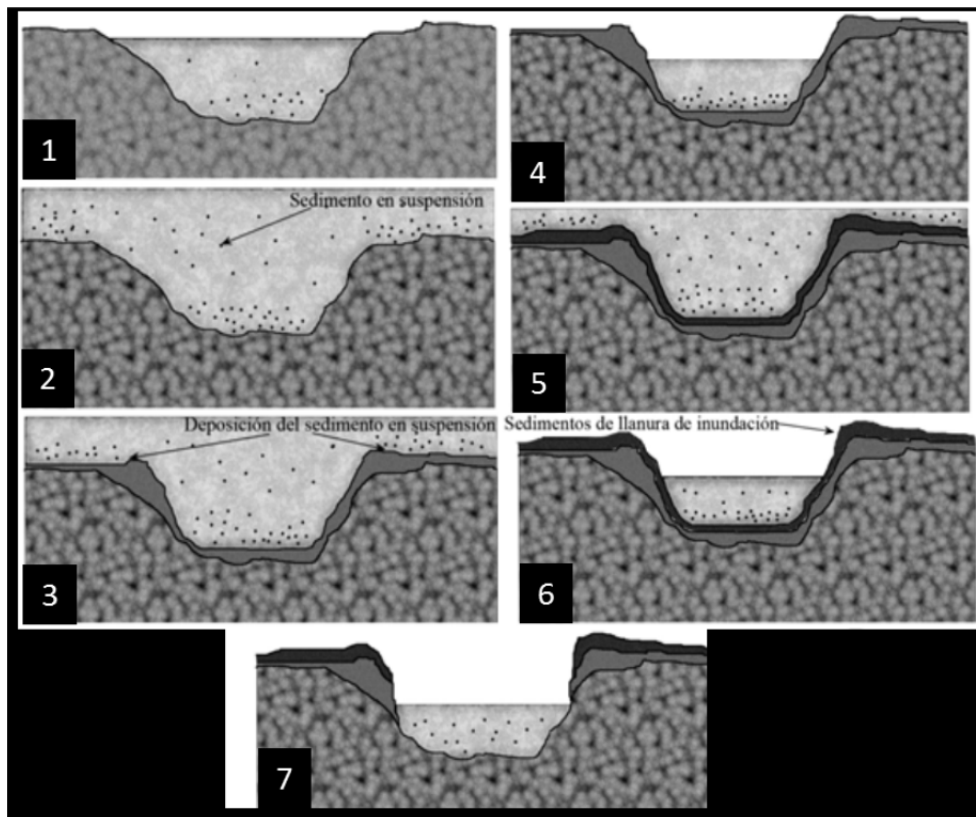


Fig. 1.2 Secuencia de deposición de sedimentos en suspensión. Adaptada de Adánez et al. (1996)

Se denomina “llanura de inundación” al territorio que ocupa el río en estos períodos húmedos. El estudio geoquímico de los sedimentos de la llanura aluvial o de inundación permite determinar niveles base de elementos, así como detectar cambios en los mismos por la actividad antrópica.

Se consideran “áreas de llanura” a aquellos territorios que presentan una pendiente del terreno de 1 a 40 cm/km. Paoli y Giacosa (1983) señalan que el 35% de la superficie continental de Argentina está conformada geomorfológicamente por llanuras, en su mayoría inundables, donde los sistemas fluviales no se comportan dentro de los parámetros establecidos para ríos típicos. Estas unidades hidrológicas reciben por ello el nombre de “Sistemas Hidrológicos No Típicos” (SHNT), caracterizados por presentar una superficie de drenaje poco definida. En ellos, la estructura de disipación se caracteriza por la amortiguación ante una entrada energética (precipitación), acumulando agua e incluso inundando gran parte del área, en lugar de generar escurrimiento.

Debido a las características tan particulares de las llanuras, el efecto de “encharcamiento” que ocurre en áreas de baja pendiente a causa del retraso en el escurrimiento superficial del agua procedente de las precipitaciones, produce un aumento en el almacenamiento, la infiltración y la evaporación, generando que los coeficientes de escorrentía sean claramente más bajos que en las cuencas con pendiente marcada. Durante los períodos húmedos se produce un aumento muy importante del nivel freático, lo que disminuye la aireación, favorece la saturación total del terreno y el afloramiento del agua en superficie. En estas áreas de llanura, los ríos desarrollan baja energía para transportar sedimentos, por lo que el mecanismo dominante de transporte de materiales es la suspensión.

De acuerdo a Neiff (1986), los paisajes de llanura subtropical donde los cursos de los ríos salen de su cauce durante las fases de grandes lluvias, generando un palco de inundación de duración altamente variable, influyen sobre la estructura y dinámica de los ecosistemas adyacentes.

En cuanto a la hidrogeoquímica de los sistemas fluviales, Schulze (2002) señala que la mayor parte de la corteza terrestre y de los suelos está compuesta sólo de unos pocos elementos. Algunos de los elementos minerales más comunes en la corteza terrestre son: oxígeno (92.88%), silicio (0.22%), aluminio (0.23%), calcio (1.15%), sodio (1.66%), potasio (2.89%), magnesio (0.41%).

En la *Tabla 1.1* se recopilan algunos datos bibliográficos de la composición química de algunos ríos sudamericanos, incluido el río Paraná, curso principal donde los ríos investigados en este estudio, río Negro y río Riachuelo, vierten sus aguas y del cual reciben influencia en los períodos de crecidas. Estos valores promedio se ven afectados por variables climáticas, geográficas, topográficas y edáficas, entre muchas otras.

Tabla 1.1 Composición química del agua de ríos sudamericanos, expresados en mg/L.

	Ríos de Sudamérica (Livingston, 1963)	Río Paraná (Livingston, 1963)	Ríos de agua dulce (Webber y Thurman, 1991)	Río Paraná (MSAN, OPS, PNA, UNLP, 2005)
Sulfato	4.8	10	12.2	7
Cloruro	4.9	15.9	7.8	13
Calcio	7.2	7.2	1.5	4
Magnesio	1.5	2.8	4.1	7.6
Sodio	4	15	6.3	3
Potasio	2	4.1	2.3	2
Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /L)	25.4	28.7		12
Sílice	11.9	20.3		
Sólidos disueltos totales	69	114		41

En definitiva, en los ciclos hidrológicos, menos del 1% de los agentes contaminadores están disueltos en el agua mientras que más del 99% son almacenados en los sedimentos (Paramasivam et al., 2015). Por ello, los análisis de sedimentos juegan un papel importante en la evaluación del estado de contaminación y en la determinación de las fuentes de las que provienen los contaminantes.

Wiens (2002) indicó que, en estudios de sistemas fluviales, es importante considerar la variabilidad espacial, tanto longitudinal como transversal, así como las variaciones temporales causadas por el estiaje y las crecidas asociadas a la estacionalidad. Las variaciones climáticas pueden ser extremas y afectar a varios factores fluviales.

Por ello, para interpretar adecuadamente los resultados de un estudio de la composición química de sedimentos, es necesario conocer la varianza asociada con los

datos ambientales obtenidos. Esta varianza incluye los componentes espaciales y temporales y los resultados de un número de factores naturales y humanos.

La varianza total en el análisis de metales en ambientes acuáticos incluye irregularidades de las concentraciones de los contaminantes en los puntos de muestreo y la discrepancia asociada con la preparación de la muestra y el proceso analítico en sí mismo. El cambio temporal en la concentración de metales incluye muchos factores, entre otros, la varianza temporal natural asociada a procesos físicos (vientos, precipitaciones, etc.), procesos biológicos (bioturbación) y procesos químicos (diagénesis de materia orgánica, flujo de agua, etc.). (Birch et al., 2000).

Las técnicas estadísticas multivariantes constituyen una herramienta muy útil para interpretar matrices de datos medioambientales en las que existen varias causas o fuentes de variación (Massart et al., 1988; Suarez, 2012; Kumarasamy et al., 2014; Pardo et al., 2004). De entre estas técnicas, destacan el análisis en componentes principales y el análisis clúster. El análisis en componentes principales permite reducir la dimensionalidad de la tabla de datos, facilitando la visualización de correlaciones entre variables y entre muestras (Vega et al., 1998; Helena et al., 2000; Rodríguez et al., 2010; Cid et al., 2011; Barranquero et al., 2014). Por su parte, el análisis clúster permite encontrar agrupamientos entre muestras y/o variables analizadas basándose en la similitud entre las muestras (Vega et al., 1998; Giménez y Vega, 2015).

2. OBJETIVOS

La mineralogía, el tamaño de partícula y la geoquímica de los sedimentos fluviales proporcionan valiosa información referente a procesos de erosión, movilización y sedimentación de la cuenca, la composición de las rocas madre, el desgaste mecánico y químico, etc., permitiendo interpretar la morfología local así como evaluar sucesos pasados o predecir comportamientos futuros.

Conocer las propiedades físicoquímicas de una cuenca, tanto de los componentes sedimentarios (materiales constituyentes y las asociaciones existentes entre ellos) como de los componentes hídricos, proporciona información sobre las características propias del sistema fluvial, como por ejemplo la procedencia de sus materiales, las interacciones que pudieran ocurrir en la interfase agua-sedimento, las alteraciones debidas a factores ambientales, la formación de minerales nuevos, los modelos de dinámica sedimentaria o la estimación de los ciclos geoquímicos. Adicionalmente, dado que los parámetros físicos, químicos y biológicos que interactúan en los cuerpos de agua controlan el complejo funcionamiento de los ecosistemas fluviales, también son aplicables estos estudios a evaluaciones ecológicas y de contaminación.

El objetivo general que se pretende alcanzar en este trabajo es estudiar las variaciones espaciales y temporales de la composición geoquímica de los sedimentos de sistemas fluviales de llanura y ver su influencia sobre la dinámica de formación y transporte de sedimentos.

El estudio se ha centrado en el río Negro, localizado en la Provincia del Chaco (Argentina) y en el vecino río Riachuelo, localizado en la Provincia de Corrientes. Ambos son cursos fluviales de llanura subtropical que, en un recorrido relativamente corto, reciben aportes de salinidad por los suelos, influencia antrópica en diferentes escalas y presenta variaciones climáticas marcadas entre los períodos de estiaje y períodos húmedos. Las cuencas de estos ríos son consideradas de importancia local por ser principales tributarios del río Paraná, y de importancia internacional en el caso de Río Negro por formar parte de humedales protegidos.

Por todo ello, se considera que el área de estudio seleccionada para la realización del trabajo es un ambiente propicio para alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar física, mineralógica y químicamente los sedimentos de ambos cauces fluviales determinando las variables químicas mayoritarias.
- Identificar las fuentes de variación, tanto espaciales como temporales, de las características físico-químicas investigadas.
- Analizar las variaciones de los sedimentos fluviales a lo largo del eje de flujo de ambos ríos y su posible relación con variaciones en la composición química del agua en el mismo sentido.
- Analizar las variaciones de los parámetros determinados mediante el uso de herramientas estadísticas univariantes y multivariantes que facilitarán la interpretación de la dinámica sedimentológica del río, obteniendo simultáneamente un modelo conceptual que explique las variaciones halladas.

Para alcanzar estos objetivos se han realizado cuatro campañas de muestreo entre junio de 2014 y marzo de 2015, de forma que se ha completado un año hidrológico. Se han muestreado cuatro puntos ubicados a lo largo del río Negro y dos puntos más en el río Riachuelo, obteniéndose un total de 24 muestras de sedimentos y de agua. Los resultados analíticos de estas muestras se han analizado mediante herramientas estadísticas multivariantes para discriminar los factores espaciales y temporales que afectan a la composición y características mineralógicas y granulométricas de los sedimentos.

3. ÁREA DE MUESTREO

Desde una visión geológica continental, el área de estudio de este trabajo se enmarca dentro de la gran región denominada “Chaco sudamericano” y la región denominada “Corrientes”, una extensa llanura cubierta por sedimentos cuaternarios que ocupa una superficie cercana a los 840.000 km² y presenta altitudes inferiores a los 200 m sobre el nivel del mar.

En Argentina, esta región abarca una importante porción en la zona norte y constituye el lugar de paso de los sedimentos hacia la plataforma atlántica. Este extenso territorio presenta características peculiares, no solo en cuanto a su conformación geológica, sino también en cuanto a su estacionalidad climática y diversidad biótica.

Para el desarrollo de este trabajo se ha seleccionado el Río Negro, localizado en la provincia del Chaco (República Argentina) y afluente del río Paraná por su margen derecha, así como el Río Riachuelo, ubicado en la provincia de Corrientes (República Argentina) y afluente del río Paraná por su margen izquierda.

Estas cuencas fluviales son ejemplos característicos de áreas con escasa pendiente, incluidos dentro de los sistemas hidrológicos no típicos, SHNT. De acuerdo a las recientes clasificaciones de Nanson (2013), ambos ríos se consideran meandrosos, con granulometría mixta, donde la migración lateral es frecuente pero no obligatoria.

Los cuatro puntos de muestreo elegidos en el curso fluvial de Río Negro (P1 a P4), así como los dos puntos de muestreo elegidos en el curso fluvial de Río Riachuelo (P5 y P6), que pueden observarse en la *Fig. 3.2*, son representativos de los siguientes tramos fluviales:

- **P1** (Colonia Elisa): área de cabeceras con bajo caudal, baja influencia antrópica y abundante vegetación.
- **P2** (La Verde) y **P3** (Laguna Blanca): tramo medio encauzado, con mayor caudal que el encontrado en el punto 1, baja ocupación humana y abundante vegetación durante la mayor parte del año.

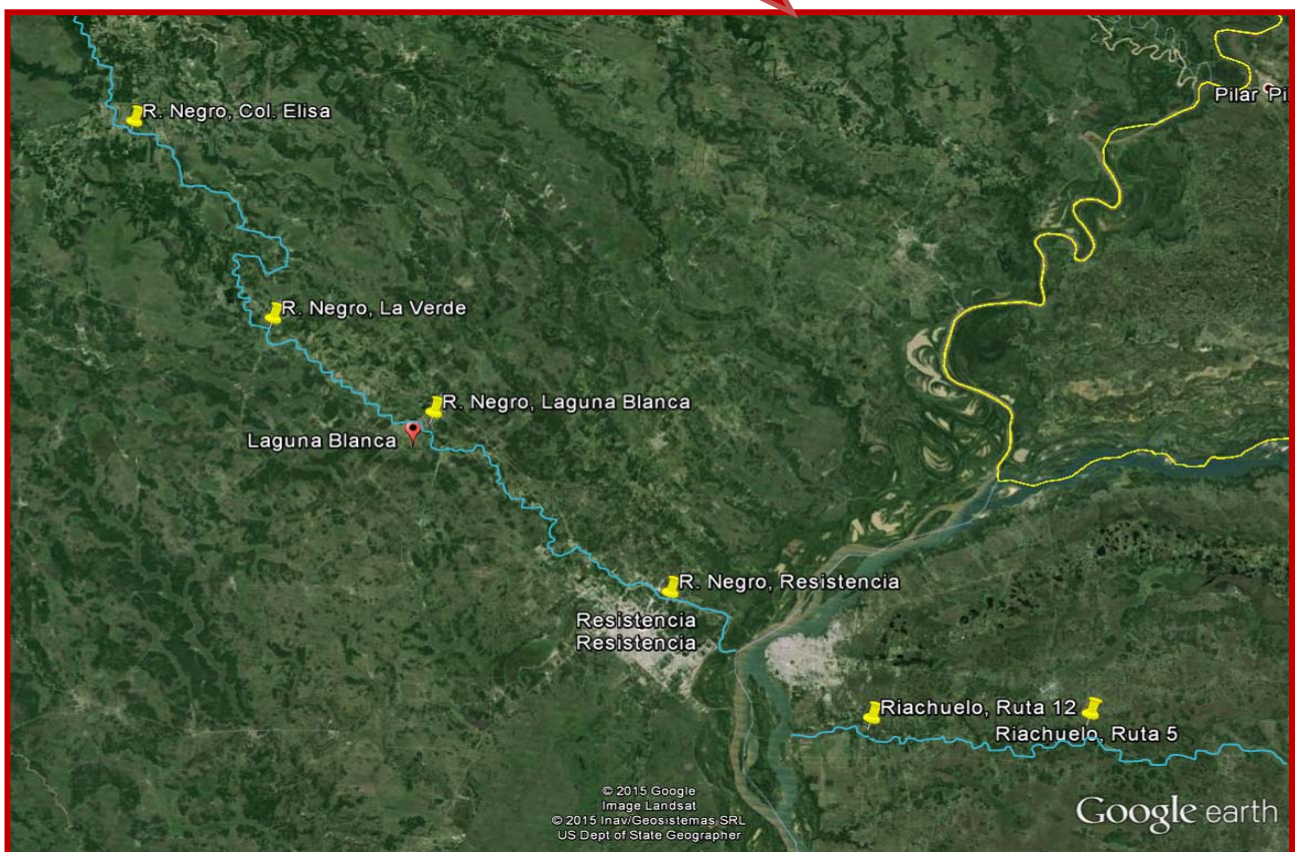
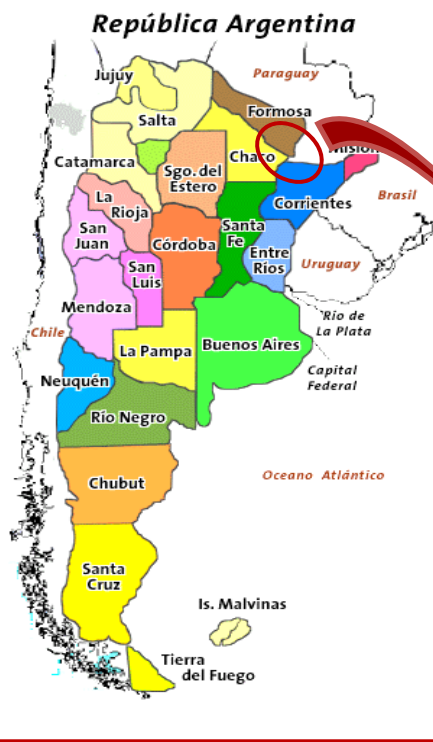


Fig. 3.1 Localización de los puntos de muestreo tomados en este trabajo

- **P4** (Resistencia): tramo cercano a la desembocadura del río Negro, ubicado aguas debajo de la zona urbana, con más de dos veces el caudal encontrado en los puntos anteriores, alto impacto antrópico por vertido de efluentes domésticos e industriales (industria frigorífica y láctea) y donde la abundancia de población vegetal varía a lo largo del año.
- **P5** (Ruta 5) y **P6** (Ruta 12): tramo distal cercano a la desembocadura del río Riachuelo. Poseen rasgos topográficos dominantes de llanura baja.



Fig. 3.2 Puntos de muestreo en el curso fluvial de los ríos Negro (1-4) y Riachuelo (5-6)

Las coordenadas geográficas correspondientes a cada punto de muestreo pueden consultarse en la *Tabla 3.1*.

Tabla 3.1 *Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo*

Punto de muestreo	Coordenadas geográficas
P1 – Colonia Elisa	26° 54' 14.75" S - 59° 32' 32.07" O
P2 – La Verde	27° 07' 0.24" S - 59° 22' 51.59" O
P3 – Laguna Blanca	27° 13' 02.10" S - 59° 12' 14.58" O
P4 – Resistencia	27° 24' 07.63" S - 58° 57' 11.50" O
P5 – Ruta 5	27° 31' 58.34" S – 58° 30' 48.85" O
P6 – Ruta 12	27° 32' 04.24" S - 58° 44' 35.18" O

Pese a su origen autóctono, en su tramo bajo ambos cursos fluviales reciben una fuerte influencia del régimen de crecidas del río Paraná, su colector final, el cual durante crecidas extremas produce un importante retardo del escurrimiento que afecta de modo directo a la dinámica hidrosedimentológica de ambos afluentes. Además, estos ríos reciben un importante aporte de las aguas subterráneas en toda su cuenca.

El área del río Negro estudiada en este trabajo está constituida por humedales de importancia internacional que representan valiosos reservorios de agua dulce que captan sedimentos, depuran las aguas, absorben contaminantes, regulan las inundaciones y son el sustento de una inmensa diversidad biológica de relevancia ecológica. La densa vegetación que se desarrolla en estos humedales, así como la materia orgánica en distintos estados de descomposición que aportan, ejercen efectos significativos en la dinámica de los ríos locales. Estas redes de drenaje proporcionan un medio efectivo a través del cual se produce un intenso intercambio de flora y fauna entre los ecosistemas que ocupan estos hábitats.

El río Negro nace en las cercanías de la localidad de Embarcación (Bolivia) y discurre por el sector este del Chaco Oriental. La cuenca del río Negro es una de las cuencas de

mayor tamaño de la región y abarca unos 8100 km². Se encuentra expuesto a un clima subtropical atlántico húmedo, con un régimen pluviométrico anual muy variable. Los picos de máximas precipitaciones, que ocurren entre los meses de noviembre y marzo, representan cerca del 80-90% de las precipitaciones anuales, mientras que los picos mínimos tienen lugar entre julio y agosto.

El río Riachuelo, por su parte, fluye por el sector noroeste de la provincia de Corrientes. Se encuentra a 45 m de altitud sobre el nivel del mar y separa las ciudades de Corrientes y Riachuelo. Llamado localmente arroyo Riachuelo, es el principal río de la provincia (exceptuando el río Paraná, que es el límite natural entre Corrientes y el Chaco), con 145 km de longitud y sus aguas se aprovechan para el abastecimiento de la zona y para el desarrollo de actividades productivas y recreativas. Esta zona se caracteriza por la existencia de abundante vegetación natural, en forma de bosques de galería que siguen los cursos de ríos y arroyos. En las zonas altas se encuentran bosques subtropicales compactos mientras que en zonas más bajas, con escaso drenaje, abundan malezales que permanecen inundadas en las épocas lluviosas y sobre las que crecen únicamente pastos duros.

El clima de esta zona, al igual que en el área chaqueña, es un clima subtropical húmedo sin estación seca, con precipitaciones abundantes, veranos cálidos e inviernos templados. La temperatura media anual es de 21°C y las precipitaciones se sitúan entre los 1000 mm anuales y disminuyen de este a oeste. De esta forma, en las proximidades al río Paraná, donde se localiza el área de estudio del río Riachuelo, llueve menos, localizándose las máximas en marzo y noviembre.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Obtención de las muestras

Durante un período de un año se han realizado muestreos estacionales en los seis puntos de muestreo mencionados anteriormente, teniendo en cuenta el ciclo hidrológico, a fin de obtener un registro de los períodos húmedos y de estiaje, coincidentes con las estaciones de verano e invierno australes, respectivamente, resultando en consecuencia cuatro muestreos en total.

Las muestras de sedimento fueron obtenidas por la Dra. Paola A. Suárez, investigadora de CECOAL-CONICET destinada en la Universidad Nacional del Nordeste, UNNE (Corrientes, Argentina). Las muestras se obtuvieron del centro del cauce, empleando una draga de arrastre, como la que se muestra en la *Fig. 4.1*, recubierta de plástico. Las muestras se colocaron en bolsas de plástico de cierre hermético, convenientemente rotuladas y refrigeradas para su traslado al laboratorio.

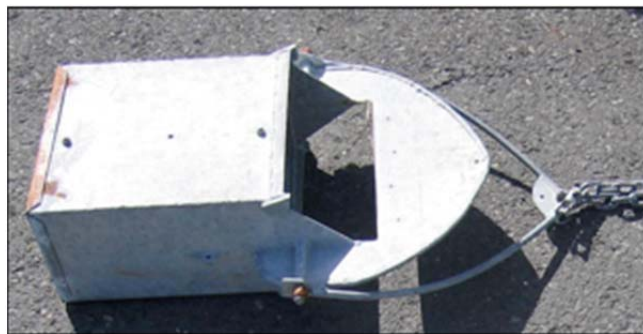


Fig. 4.1 Draga de arrastre para muestreo de sedimentos fluviales

Una vez en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrícolas de la UNNE, las muestras se secaron en la estufa a 40°C hasta peso constante, se trituraron, se guardaron en bolsas de plástico con cierre hermético, se etiquetaron y se enviaron a la Universidad de Valladolid por correo postal.

En cada punto de muestreo se determinó, in situ, la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica y el contenido de oxígeno disuelto, empleando una sonda multiparamétrica YSI. Se tomaron también muestras de agua con un captador puntual instantáneo, como el que se muestra en la *Fig. 4.2* (botella de Van Dorn), en las que se

determinaron diferentes parámetros físico-químicos. De ellos, solo la concentración de sólidos en suspensión será empleada en este trabajo.



Figura 4.2 Botella de Van Dorn para muestreo de aguas

4.2. Procedimientos analíticos

4.2.1. HUMEDAD

Se determinó gravimétricamente el contenido de agua en las muestras de sedimento recibidas, desecándolas a 110°C durante 24 horas.

Se pesó un vidrio de reloj limpio y seco en una balanza analítica *Sartorius* y se anotó su peso, m_1 . A continuación se añadieron 2 g aproximadamente de muestra pulverizada de sedimento, se anotó la masa, m_2 , y se introdujo en una estufa *P-Selecta* a 110°C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejaron enfriar las muestras en un desecador hasta temperatura ambiente y se volvió a pesar, anotándose la masa como m_3 . El porcentaje de humedad se calculó como:

$$\%H = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad [Ec 4.1]$$

Todos los resultados analíticos se corrigieron con el dato de humedad, para referir los resultados a muestra seca.

4.2.2. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS

Se determinó gravimétricamente el contenido de sólidos en suspensión (TSS, Total Suspended Solids) en muestras de agua utilizando la técnica de filtrado (APHA, 1998; Orfeo et al., 2002; Suárez et al., 2010), para lo cual se utilizaron filtros de acetato de celulosa de 0,45 µm de tamaño de poro y sistema de filtración a vacío Millipore.

Se filtraron volúmenes de muestra de agua, $V_{muestra}$, medidos con probeta, a través de los filtros previamente secados a 105°C durante una hora, enfriados en desecador durante 10 min y pesados (m_1) en una balanza analítica *Mettler-Toledo AB204-S/FAC* (precisión ±0.1 mg). Una vez separado el sólido, el filtro se secó de nuevo en una estufa a 105°C durante una hora y se pesó frío (m_2), tras permanecer en un desecador hasta alcanzar peso constante. El cálculo de concentración se realizó a partir de la diferencia de masas, como:

$$TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{sed} (mg)}{V_{muestra} (L)} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{muestra}} \quad [Ec 4.2]$$

4.2.3. GRANULOMETRÍA

Las propiedades más comunes que describen a los sedimentos son: tamaño, forma, densidad y cohesividad de los sedimentos finos, siendo el tamaño de las partículas la propiedad que influye directamente en su dinámica de transporte.

El análisis granulométrico de los sedimentos se llevó a cabo siguiendo el método de tamizado (Carver, 1971; Lafleur et al., 1980).

Las muestras de sedimentos fueron tamizadas en húmedo y en seco a través de un tamiz de 62 µm de apertura de malla que separa arenas (sand) de limos y arcillas (fine-grained materials, FGM). Para el tamizado en húmedo, se pesó la muestra y se colocó en un vaso de precipitados durante 24 horas con agua destilada. Pasado este tiempo, se pasó la muestra por un tamiz de 62 µm de apertura de malla (tamizado húmedo). Se secó el tamiz en una estufa a 50°C durante 45 min y se colocó en un tamizador eléctrico durante 10 min (tamizado seco). Los contenidos de arenas y FGM se expresaron en porcentaje respecto a la masa total de muestra tamizada.

4.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de Difracción de Rayos X se basa en el estudio de la radiación reflejada por una muestra con estructura cristalina cuando incide sobre ella la radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda λ . Este haz sale reflejado con un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando el haz reflejado. El resultado de la intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Para obtener la composición mineralógica de las muestras de sedimento se empleó un equipo de difracción de Rayos X *BRUKER D8 DISCOVER*, ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid (LTI-UVa).

Se pesaron entre 0.5-1 g aproximadamente de sedimento previamente triturado y pulverizado en un molino de bolas y se rellenó el soporte de muestra del equipo. A continuación se introdujo este soporte en el equipo y se registró el difractograma de la muestra en las siguientes condiciones experimentales: ángulo, 5° - 70° con un incremento o paso de 0.02° ; tiempo en paso, 0.5 s; voltaje, 40 kV; corriente, 30 mA.

Una vez finalizado el análisis, se compararon los difractogramas obtenidos con las bases de datos existentes para conocer así la composición mineralógica de las muestras de sedimento.

4.2.5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La técnica de fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ), por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho

ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

La determinación por Fluorescencia de Rayos X de los elementos presentes en las muestras de sedimento se llevó a cabo en un equipo de fluorescencia de Rayos X *BRUKER S8 TIGER* ubicado en el LTI-UVa.

Se pesaron 9 g aproximadamente de sedimento previamente pulverizado y triturado en un molino de bolas y se colocaron en un mortero de ágata. Con ayuda de una jeringa de plástico, se añadieron 4 mL de ELVACITE (resina acrílica de metil metacrilato y n-butil metacrilato) disuelto en acetona. Se mezcló bien hasta obtener una mezcla homogénea de polímero y sedimento. A continuación se siguió mezclando y machacando la mezcla hasta completa evaporación de la acetona, resultando un polvo muy fino que fue prensado durante 8 s en una prensa hidráulica para obtener una pastilla compacta. Se introdujo esta pastilla en el equipo, y se procedió a su determinación en las siguientes condiciones experimentales: potencia del generador, 4 kW; tubo de rodio; cristales analizadores, LiF 200, LiF 220, PET y XS-55

El análisis cuantitativo de elementos traza se realizó con el módulo *GEO-QUANT v1.3* de Bruker, mientras que el análisis semicuantitativo se llevó a cabo con *QUANT-EXPRESS* de Bruker.

4.2.6. PÉRDIDA AL FUEGO

La determinación consistió en calcular la masa perdida al calcinar una porción de muestra de sedimento. La pérdida de masa se corresponde con la cantidad de materia orgánica y humedad presente en la muestra. Este tratamiento permite corregir pequeñas variaciones en las medidas. Se pesó 1 g de muestra en un crisol y se introdujo en la mufla a una temperatura de 1000°C hasta que la masa permaneció constante. La pérdida de masa se determinó por diferencia y se expresó en porcentaje.

4.2.7. pH

Se pesaron 5 g de sedimento previamente pulverizado en un tubo de centrífuga en una balanza *PRECISA 125 A* y se añadieron 25 mL de agua desionizada medidos con pipeta. Se agitó la mezcla durante 30 min en un agitador mecánico *Vibromatic P-Selecta*. Se determinó el valor de pH directamente en la suspensión obtenida con un pHmetro *CRISON* (MAPA, 1994).

4.2.8. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Se midió la conductividad eléctrica sobre el líquido sobrenadante obtenido en la medida del pH, utilizando un conductivímetro *CRISON* (MAPA, 1994).

4.2.9. MATERIA ORGÁNICA. MÉTODO WALKLEY-BLACK

La determinación se basó en la oxidación de la materia orgánica fácilmente oxidable a CO_2 por digestión por vía húmeda con un oxidante fuerte en exceso ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en medio sulfúrico (MAPA, 1994). El exceso de oxidante no consumido se valoró con una disolución patrón de Fe (II), utilizando como indicador difenilaminosulfonato sódico (DAS).

Se preparó la disolución valorante de Fe(II) 0,05 M a partir de sal de Mohr (sulfato ferroso amónico hexahidratado). Para ello se disolvieron 19,60 g de Sal de Mohr (extrapuro, Scharlau) con agua destilada en un matraz de 1000,0 mL, se añadieron 10 mL de H_2SO_4 concentrado (95-97%, para análisis, Merck), se homogeneizó y enrasó con agua destilada. Esta disolución se normalizó frente a una disolución patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01 M preparada a partir de 0,29 g de dicromato potásico tipo primario desecado, disuelto con agua destilada en un matraz aforado de 100,0 mL. Como indicador del punto final se emplearon unas gotas de difenilaminosulfonato sódico (D.A.S). Se realizaron tres réplicas de la valoración, tomando el valor medio del volumen gastado en las tres valoraciones.

Una vez normalizada la disolución valorante de Fe(II), se procedió a valorar el carbono orgánico de las muestras por retroceso. Para ello, se pesaron, con precisión de $\pm 0,1$ mg, 0,5 g de muestra de sedimento seco y se transfirieron a un matraz aforado de 100,0 mL. Se añadieron 20 mL del H_2SO_4 concentrado medidos con probeta y 10,0 mL, tomados con pipeta, de la disolución digestora de $K_2Cr_2O_7$ 0.1 M, preparada disolviendo 2,94 g de $K_2Cr_2O_7$ tipo primario, previamente desecado, con agua destilada, y enrasando a 100,0 mL. Se agitó cuidadosamente la mezcla y se dejó reposar durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo, se homogeneizó y enrasó la mezcla con agua destilada.

Por último, se tomaron con pipeta alícuotas de 10,00 mL de la disolución sobrenadante y se valoraron con la disolución valorada de Fe(II) 0,05M, usando unas gotas de indicador DAS como indicador del punto final. La valoración se realizó por duplicado, tomando el valor medio del volumen gastado en las dos valoraciones.

El porcentaje de materia orgánica se calculó como:

$$\%C_{oxidable} = \frac{mmol\ C_{oxid}}{1000} \cdot P_{at\ C} \cdot \frac{100}{m_{sed}(g)} \quad [Ec\ 4.3]$$

$$\%C_{oxidable} = \left(6 \cdot V_{dig} \cdot M_{dig} - V_{Fe(II)} \cdot M_{Fe(II)} \cdot \frac{100,0}{10,00} \right) \cdot \frac{12,011}{4 \cdot m_{sed}} \cdot 100 \quad [Ec\ 4.4]$$

Donde V_{dig} y M_{dig} son el volumen (10,00 mL) y la concentración molar exacta de la disolución digestora ($K_2Cr_2O_7$ 0,1 M), $V_{Fe(II)}$ y $M_{Fe(II)}$ son el volumen medio y la concentración molar de la disolución valorante consumida en la valoración del exceso de dicromato, y m_{sed} es la masa de sedimento sometida a digestión.

Tradicionalmente se ha admitido que la materia orgánica oxidable del suelo contiene por término medio un 58% de C, y que esa materia orgánica oxidable solo supone un 77% de la materia orgánica total del suelo. Por tanto, a partir del $\%C_{oxidable}$ se puede hacer una estimación del contenido total de materia orgánica:

$$\%M.O. = \%C_{oxidable} \cdot \frac{100}{77} \cdot \frac{100}{58} \quad [Ec\ 4.5]$$

4.2.10. CAPACIDAD DE CAMBIO CATIONICO (CEC)

La determinación consistió en la sustitución de los cationes adsorbidos por iones amonio, y posterior saturación del sedimento con cationes sodio mediante lavados sucesivos con acetato sódico 1M a pH 8.2. El exceso de sal se eliminó del sedimento y el sodio adsorbido se desplazó con acetato amónico 1M a pH 7, en cuya solución se determinó el sodio (Chapman, 1965).

Para preparar una disolución de acetato sódico 1M a pH 8.2, se pesaron 83.19 g de acetato sódico (NaAcO para análisis, Panreac) en una balanza *PRECISA 310C*, se disolvieron con agua desionizada y se ajustó el pH de la disolución a 8.2 mediante la adición de unas gotas de ácido acético diluido. Por último, se homogenizó y enrasó la disolución con agua desionizada en un matraz de 1L.

De igual manera, se preparó una disolución de acetato amónico 1M a pH 7. En este caso, se pesaron 77,74 g de acetato amónico (NH₄AcO para análisis, Panreac), se disolvieron con agua desionizada y se ajustó el pH a un valor de 7 con la adición de unas gotas de amoníaco diluido. Se homogenizó y enrasó la disolución con agua desionizada.

Se pesaron 4 g de sedimento tamizado en un tubo de centrifuga, con precisión de $\pm 0,1$ mg, y se saturó de cationes amonio mediante la adición de 25 mL de acetato amónico 1M medidos con probeta. Se agitó durante 5 min en un agitador mecánico *Vibromatic P-Selecta*, se centrifugó la disolución resultante en una centrifuga *ALC PK 120* durante 15 min a 4500 rpm, hasta que el líquido sobrenadante fue claro y se filtró este con papel de filtro a un matraz aforado de 100,0 mL. Se volvió a repetir el mismo procedimiento dos veces más. Se homogenizó y enrasó el matraz con agua desionizada. Los extractos obtenidos se conservaron refrigerados hasta el momento de su análisis por ICP-OES e ICP-MS, determinándose en esta fracción los elementos extraíbles con acetato amónico, etiquetados como *Me-Ac* y expresados en mg/kg.

Las muestras de sedimento, saturadas con amonio, se trataron a continuación con 25 mL de acetato sódico 1M, se agitó durante 5 min, se centrifugó hasta que el sobrenadante fue claro y se desechó. Se repitió el procedimiento por triplicado.

Una vez saturado el suelo de sodio, se lavó por triplicado con porciones de 10 mL de etanol medidos con probeta y se siguió la misma metodología que en las extracciones anteriores (agitación, centrifugación y desecho del líquido sobrenadante).

Por último, se desplazaron los iones sodio adsorbidos con la adición de 25 ml de acetato amónico 1M. Se agitó, centrifugó y filtró la disolución a un matraz aforado de 100,0 mL. Se realizó el desplazamiento por triplicado, recogiendo los extractos en el mismo matraz aforado. Se homogenizó y enrasó la disolución con agua desionizada. Los extractos obtenidos se conservaron refrigerados hasta el momento de su análisis. En dichos extractos se determinó sodio por ICP-OES.

La CEC, expresada como miliequivalentes de Na por 100 g de muestra, se calcula finalmente como:

$$CEC = \frac{C_{ext} \cdot V}{m_{sedim}} \cdot \frac{0,1}{M_{at,Na}} \quad [Ec 4.6]$$

donde C_{ext} es la concentración de sodio en el extracto de acetato amónico, en mg/L, V es el volumen del extracto (100,0 mL), m_{sed} es la masa de muestra analizada, en g, y $M_{at,Na}$ es la masa atómica del sodio, en g/mol.

4.2.11. EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS SOLUBLES EN AGUA

En un tubo de centrífuga se pesaron, con precisión de ± 0.1 mg, 5 g de sedimento previamente pulverizado y se añadieron 25 mL de agua desionizada tomados con pipeta. Se agitó la mezcla durante 18-20 horas aproximadamente y se centrifugó en una centrífuga *ALC PK 120* durante 80 min a 5000 rpm, hasta que se observó que el líquido sobrenadante era totalmente claro. Se recogió dicho líquido en un matraz aforado de 50 mL filtrándolo a través de papel de filtro. Se añadieron 10 mL de agua desionizada al tubo de centrífuga y se agitó de nuevo durante 7-8 min. Se centrifugó la mezcla y se decantó el líquido sobrenadante en el mismo matraz aforado (sin cambiar de papel de filtro). Se enrasó el matraz con agua desionizada. Por último, se filtró la disolución resultante con filtros de jeringa de nylon de 0.45 μ m de tamaño de poro y 25 mm de diámetro a tubos de policarbonato *Deltalab*.

Los elementos extraídos se determinaron por ICP-OES o por ICP-MS, dependiendo de su nivel de concentración. Se han etiquetado como *Me* (símbolo del elemento) y se expresan en mg/kg.

4.2.12. EXTRACCIÓN DE METALES SOLUBLES EN ÁCIDO NÍTRICO

Los metales (pseudo)totales se extrajeron sometiendo las muestras de sedimento a una digestión ácida asistida por microondas, siguiendo el método EPA 3051 (USEPA, 1994). En vasos de PTFE del digestor se pesaron, con precisión de ± 0.1 mg, 0.5 g de sedimento previamente tamizado y pulverizado y se añadieron 10 mL de HNO₃ (al 65%, de grado reactivo, Scharlau), medidos con probeta. Una vez encamisados los vasos de reacción, se cerraron herméticamente y se colocaron en el rotor de un digestor de microondas *ETHOS PLUS MILESTONE*.

El vaso de control, en el que se introdujo una de las muestras, lleva una sonda de temperatura que permitió el control de la potencia de microondas para mantener la temperatura de digestión en los valores deseados. El programa de digestión se inicia irradiando la cavidad del horno con microondas de forma que la temperatura aumenta a velocidad constante hasta alcanzar 180 ± 2 °C, lo que se consigue en 5,5 min. A continuación se mantiene la temperatura constante a ese valor durante 10 min. Una vez transcurrido ese periodo, se detiene la irradiación y se deja que las muestras se enfríen a una temperatura inferior a 40°C, lo que se consigue al cabo de aproximadamente 1 h. A continuación se abrieron los reactores en la campana extractora y se trasvasó cuantitativamente el contenido de los mismos a matraces aforados de 50 mL, enrasando finalmente con agua desionizada.

Posteriormente, las disoluciones obtenidas se filtraron mediante filtros de jeringa de nylon de 0.45 μ m de tamaño de poro y se guardaron refrigeradas en botes de policarbonato (*Deltalab*) hasta el momento de su análisis.

Se determinaron los metales (pseudo)totales en los extractos filtrados, por ICP-OES e ICP-MS, utilizando los equipos ubicados en el LTI-UVa. Los elementos pseudototales determinados han sido etiquetados con *Me-dig* y se han expresado en mg/kg.

4.2.13. DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MAYORITARIOS POR ICP-OES

Los elementos mayoritarios contenidos en los diferentes extractos, *Me*, *Me-Ac* y *Me-dig*, fueron analizados en un ICP-OES *Agilent 725-ES* ubicado en el LTI-UVa. (Fig. 4.3)

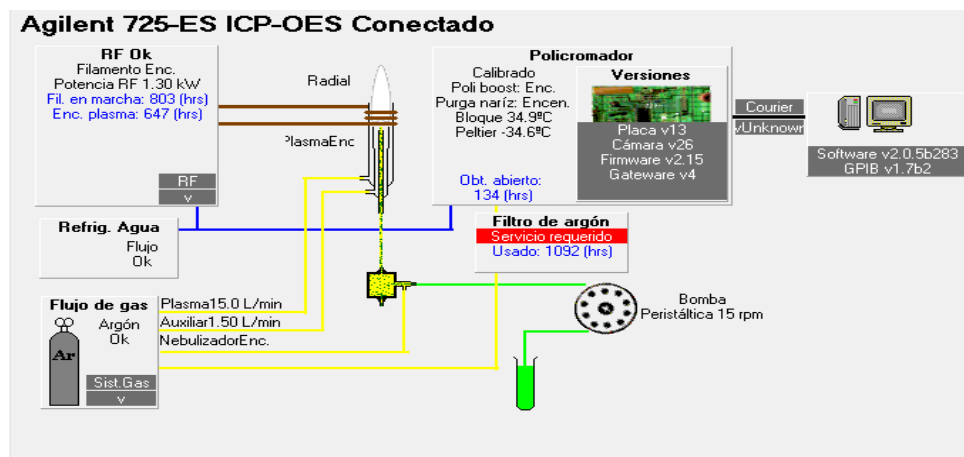


Figura 4.3 Esquema del equipo de ICP-OES

El equipo se calibró con patrones multielementales preparados, por dilución con agua desionizada, a partir de un patrón comercial de 1000 mg/L (ICP-multielement calibration standard solution X, Scharlau). El flujo de plasma utilizado fue 15.0 L Ar/min y de 1.50 L Ar/min como gas auxiliar. La presión del nebulizador fue 180 kPa y el tiempo de lavado, 10 s. Las lecturas fueron tomadas como promedio de 3 medidas replicadas.

La *Tabla 4.1* recoge las longitudes de onda de los elementos empleadas para la cuantificación (en nm):

Tabla 4.1 Longitudes de onda (nm) para la determinación de cationes por ICP-OES

Elemento	λ (nm)	Elemento	λ (nm)
Na	588.995	Fe	238.204
K	766.491	Mn	257.610
Ca	393.336	Sr	421.552
Mg	285.213	Ti	334.941
Ba	493.408	Zn	202.548
Al	396.152		

4.2.14. DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MINORITARIOS POR ICP-MS

Los elementos traza extraídos con agua, acetato amónico y ácido nítrico, se determinaron por ICP-MS en el LTI-Uva en un equipo *Agilent 7500c* (Fig. 4.4) equipado con un detector de masas cuadrupolo y con celda de colisión. Al igual que en el ICP-OES, el equipo fue calibrado con patrones preparados por dilución del multipatrón comercial.

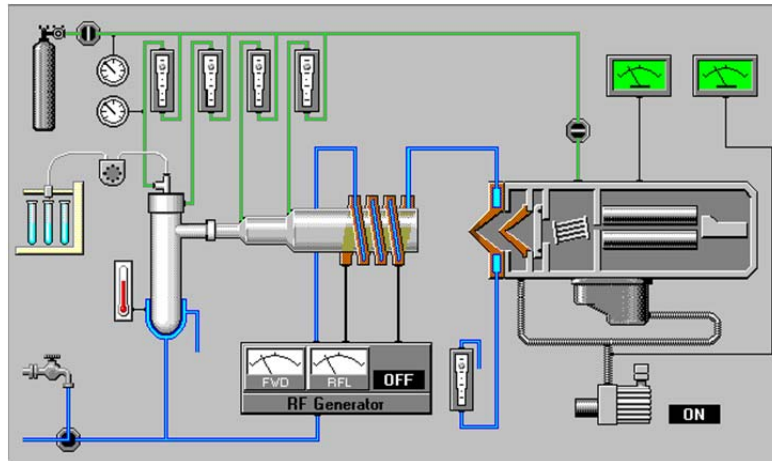


Figura 4.4 Esquema del equipo de ICP-MS

El flujo del gas portador fue de 1.05 L Ar/min y de 0.15 L Ar/min para el gas auxiliar. La bomba del nebulizador tenía una velocidad de 0.15 rps y en la celda de colisión el flujo de gas fue 3.5 mL He/min. En la *Tabla 4.2* se muestran los valores de las relaciones m/z de las especies determinadas mediante este método.

Tabla 4.2 Relaciones m/z empleadas para la cuantificación de elementos traza por ICP-MS

Elemento	m/z	Elemento	m/z
Li	7	As	75
B	11	Se	82
Al	27	Sr	88
V	51	Mo	95
Cr	53	Cd	111
Mn	55	Ba	137
Fe	56	W	182
Co	59	Tl	205
Ni	60	Pb	208
Cu	63	U	238
Zn	66		

4.2.15. ETIQUETADO DE PARÁMETROS ANALIZADOS

Todos los parámetros analizados han sido etiquetados como sigue:

En la columna de agua se han cuantificado: pH, (*pH-w*), conductividad eléctrica (*EC-w*) expresada en $\mu\text{S/cm}$, oxígeno disuelto (*DO-w*) y sólidos en suspensión (*TSS*), ambos expresados en mg/L

En las muestras de sedimentos se han determinado los siguientes parámetros: tamaño de partícula del sedimento (partículas $>62 \mu\text{m}$, expresadas como %arena y etiquetadas como *Sand* y partículas $<62 \mu\text{m}$, asimiladas a %(arcillas+limos) y etiquetadas como materiales de grano fino, *FGM*); conductividad eléctrica (*EC*), expresada en $\mu\text{S/cm}$, pH (*pH*) del extracto acuoso del sedimento; capacidad de intercambio catiónico (*CEC*), asumida como meq Na/100g; porcentaje de materia orgánica (*MO*); elementos mayoritarios totales, expresados como % del correspondiente óxido ($\text{Me}_x\text{O}_y\text{-X}$); metales totales (*Me-X*); metales extraíbles con agua (etiquetados con el símbolo del elemento, *Me*) y con acetato amónico (*Me-Ac*), expresados en mg/kg; metales pseudototales extraídos con ácido fuerte oxidante (*Me-dig*), expresados en mg/kg.

4.3. Estimación de la incertidumbre de medida

Para la estimación de la incertidumbre de medida se ha utilizado el método de propagación de errores. A continuación aparecen desarrolladas los diferentes cálculos de incertidumbres usados en este trabajo:

4.3.1. CONCENTRACIÓN:

El cálculo de la concentración de una sustancia que se prepara por pesada viene dado por la siguiente expresión: $C = \frac{m \cdot P}{V \cdot M_m}$, siendo *m* la masa de reactivo pesada, *P* la pureza del reactivo, *V* el volumen de enrase y *M_m* la masa molecular de la especie.

Teniendo en cuenta esta expresión, la incertidumbre asociada a la concentración será:

$$\left(\frac{U_c}{C}\right)^2 = \left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{U_v}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_M}{M}\right)^2$$

Las contribuciones a la incertidumbre total de la pureza y de las masas atómicas y moleculares son de menor magnitud, por lo que fueron despreciadas frente al resto de contribuciones. Por tanto, la incertidumbre de la concentración se calculó como:

$$U_C = C \sqrt{\left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_v}{V}\right)^2}$$

Sin embargo, el valor de la concentración de los diferentes elementos en las muestras de suelo se ha obtenido por interpolación en la correspondiente curva de calibrado. De esta forma, la concentración viene dada por la expresión: $C = \frac{(R-R_b)-b_0}{b_1}$, siendo R la respuesta obtenida para cada muestra, R_b la respuesta del blanco, b_0 la ordenada en el origen de la línea de calibrado y b_1 la pendiente de dicha recta. En este caso, la incertidumbre asociada a la concentración será:

$$U_c = \frac{S_e}{b_1} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \left[\frac{((R - R_b) - R_m)^2}{b_1^2 \cdot \sum (C_i - C_m)^2} \right]}$$

Donde S_e simboliza la desviación estándar de los residuales, b_1 es la pendiente, n es el número de patrones de calibración, R_m es la respuesta media de los patrones, R y R_b son las respuestas o señales analíticas de la muestra y del blanco, respectivamente, C_i es la concentración de cada patrón y C_m es la concentración media de los patrones.

Por otro lado, teniendo en cuenta la dilución (masa inicial y masa final) así como la masa tomada de sedimento, el volumen de enrase y la humedad de la muestra en cada caso, la incertidumbre total asociada a la concentración del elemento correspondiente en la muestra se expresa como:

$$U_{C_{dil}} = C_{dil} \cdot \sqrt{\left(\frac{U_c}{C}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{m_{inicial}}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{m_{final}}\right)^2}$$

$$U_{C_{final}} = C_{final} \cdot \sqrt{\left(\frac{U_{C_{dil}}}{C_{dil}}\right)^2 + \left(\frac{0.06/\sqrt{6}}{V_{ext}}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{m_{sed}}\right)^2}$$

4.3.2. CONCENTRACIÓN DE LA SAL DE MOHR

La concentración de la disolución de Sal de Mohr viene dada por la siguiente expresión: $C_{Fe} = \frac{6 \cdot V_{Cr} \cdot M_{Cr}}{V_{Fe}}$, siendo V_{Cr} el volumen de disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.01M tomado (10,00 mL), M_{Cr} la concentración molar exacta de dicha disolución y V_{Fe} el volumen medio de disolución de Sal de Mohr gastado en la valoración.

Aplicando el método de propagación de errores, la incertidumbre asociada al cálculo de la concentración de Sal de Mohr será:

$$\left(\frac{u_{C_{Fe}}}{C_{Fe}}\right)^2 = \left(\frac{u_{V_{Cr}}}{V_{Cr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{Cr}}}{M_{Cr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{Fe}}}{V_{Fe}}\right)^2$$

$$U_c = C_{Fe} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_{Cr}}}{V_{Cr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{Fe}}}{V_{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{Cr}}}{M_{Cr}}\right)^2}$$

4.3.3. MATERIA ORGÁNICA

Teniendo en cuenta las expresiones [Ec 4.3], [Ec 4.4] y [Ec 4.5], la incertidumbre asociada a la determinación de la materia orgánica presente en una muestra de sedimento se calcula:

$$\text{mmol } C_{\text{oxid}} = X - Y$$

$$u_{\text{mmolC}} = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$$

$$u_x = X \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_{Cr}}}{V_{Cr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{Cr}}}{M_{Cr}}\right)^2}$$

$$u_y = Y \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_{Fe}}}{V_{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{Fe}}}{M_{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{u_{100}}{100}\right)^2 + \left(\frac{u_{10}}{10}\right)^2}$$

$$u_{\%C_{\text{ox}}} = \%C_{\text{ox}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\text{mmolC}}}{\text{mmolC}}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{\text{suelo}}}\right)^2}$$

$$u_{\%MO} = \%MO \cdot \frac{u_{\%C}}{\%C}$$

4.3.4. HUMEDAD

Teniendo en cuenta la expresión [Ec 4.1] para el cálculo de la humedad, la incertidumbre asociada a la determinación del porcentaje de humedad, teniendo en cuenta el método de propagación de errores, se calcula como se detalla a continuación:

$$\%Humedad = \frac{x}{y} \cdot 100$$

$$u_x^2 = u_{m2}^2 + u_{S^2 m3} \quad u_y^2 = u_{m2}^2 + u_{m1}^2$$

$$u_x^2 = 2 u_{balanza}^2 \quad u_y^2 = 2 u_{balanza}^2$$



$$\left(\frac{u_{\%H}}{\%H}\right)^2 = \left(\frac{u_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{y}\right)^2$$

$$\left(\frac{u_{\%H}}{\%H}\right)^2 = \frac{2u_{Balanza}^2}{(m_2 - m_3)^2} + \frac{2u_{Balanza}^2}{(m_2 - m_1)^2} = 2u_{balanza}^2 \left[\frac{1}{(m_2 - m_3)^2} + \frac{1}{(m_2 - m_1)^2} \right]$$

$$u_{\%H} = \%H \cdot u_{balanza} \cdot \sqrt{2 \left[\frac{1}{(m_2 - m_3)^2} + \frac{1}{(m_2 - m_1)^2} \right]}$$

4.4. Análisis de los datos

Para el análisis de los datos obtenidos se han usado herramientas estadísticas univariantes y multivariantes, de uso indispensable para la interpretación y visualización de datos analíticos medioambientales, donde existe una gran variedad y cantidad de datos que deben ser relacionados.

Además de los análisis univariantes habituales, se han aplicado herramientas de análisis multivariante, que permitirán encontrar relaciones entre los parámetros

estudiados y las muestras analizadas. Estas herramientas de análisis se describen de forma detallada más adelante. Los cálculos y análisis estadísticos necesarios en este trabajo se han llevado a cabo con el software Microsoft Excel 2010 y el paquete estadístico IBM SPSS Statistics v. 20.

4.4.1. ANOVA

El análisis de varianza es una técnica estadística para el análisis de medidas que dependen de varios tipos de efectos que operan simultáneamente, para decidir qué tipo de efectos son importantes y para estimar dichos efectos.

Esta herramienta estadística usa pruebas basadas en ratios de varianza para determinar si existen diferencias significativas entre varios grupos de observaciones, donde cada grupo sigue una distribución normal.

Según el estadístico R. A. Fisher (1920) el Análisis de Varianza (ANOVA, Analysis Of Variance) puede definirse como “la separación de la varianza atribuible a un grupo de causas, de la varianza atribuible a los otros grupos” (*“The separation of variance ascribable to one group of causes from the variance ascribable to the other groups”*).

El objetivo principal del ANOVA es contrastar si existen diferencias entre las diferentes medias de los niveles de las variables (factores). Cuando sólo hay dos medias, el ANOVA es equivalente a la prueba t-Student para el contraste de dos medias.

La variación observada en la respuesta se asume que es debida al efecto de las variables categóricas, aunque también se asume que existe cierto error aleatorio independiente que explica la variación residual. Dicho error aleatorio sigue una distribución normal con media 0 y varianza constante.

Para estudiar la validez del modelo, es necesario confirmar estas hipótesis mediante el estudio de los residuos (valores predichos-valores observados): normalidad, tendencias, etc. y la realización de un contraste de homocedasticidad (homogeneidad de varianzas entre los grupos).

Para el estudio de la normalidad de los errores se utiliza el gráfico de dispersión entre los residuos y los valores predichos.

Uno de los posibles contrastes para la homocedasticidad es hacer una inspección visual de los datos antes del ANOVA por medio de gráficos boxplots.

4.4.2. Prueba no paramétrica de KRUSKAL-WALLIS

La prueba de Kruskal-Wallis para el contraste de k medianas, que generaliza a la prueba de Mann-Whitney-Wilcoxon para dos medianas, fue propuesta por William Henry Kruskal y W. Allen Wallis en el artículo "Use of ranks in one-criterion variance analysis" publicado en el "Journal of American Statistics Association" en 1952.

La prueba de K-W es una técnica no paramétrica adecuada para comparar poblaciones cuyas distribuciones no son normales. También es adecuada cuando las desviaciones típicas de los diferentes grupos no son iguales entre sí. Esta prueba es idéntica al análisis de varianza (ANOVA), con los datos reemplazados por categorías.

Las hipótesis de esta prueba son: H_0 , las k medianas son todas iguales; H_1 , al menos una de las medianas es diferente.

Con esta prueba no paramétrica se obtienen los valores de p *a posteriori*. Cuando $p < 0,05$ se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa de que existe una fuente de variación que explica las diferencias observadas en los parámetros analizados.

4.4.3. Análisis multivariante

El análisis multivariante incluye un conjunto de métodos estadísticos aplicables cuando se analizan un conjunto de variables en muestras diferentes. A través de los procedimientos multivariantes, que por lo general tienen como objetivo reducir la dimensionalidad de la matriz de datos, se visualizan con mayor facilidad las relaciones existentes entre las variables y/o entre las muestras. Los análisis multivariantes que

han sido utilizados en este trabajo son el Análisis en Componentes Principales (ACP) y el Análisis de Conglomerados o Análisis Clúster (AC).

En muchas ocasiones, las variables que se determinan son de naturaleza muy diferente, lo cual implica diferencias en el tipo de escala así como en el orden de magnitud de los elementos correspondientes a cada objeto. En ese caso se pueden producir efectos no deseables, ya que las variables de mayor magnitud tendrán un peso superior y en muchos casos injustificado, en el resultado final. Por ello, es conveniente normalizar las variables antes de llevar a cabo el ACP o el AC para compensar esos efectos.

4.4.3.1. Análisis en componentes principales (ACP)

El Análisis en Componentes Principales o ACP es uno de los procedimientos más utilizados para reducir la dimensionalidad de una tabla de datos, bien procedente de una técnica analítica multivariante, o bien de la combinación de una serie de análisis independientes llevados a cabo sobre muestras idénticas.

Una tabla de estas características siempre corresponde a la determinación de diferentes variables pertenecientes a distintos objetos. En estos casos, la información puede ponerse en forma matricial:

Objeto	Variable			
	1	2	p
1	y_{11}	y_{12}	y_{1p}
2	y_{21}	y_{22}	y_{2p}
...
n	y_{n1}	y_{n2}	y_{np}

Es decir, cada uno de los n objetos está caracterizado por un vector línea.

Los objetos son entidades o muestras independientes de las que se conocen diferentes propiedades o variables. Para poder ser analizados mediante ACP debe haber alguna relación entre ellos que se pondrá de manifiesto en la existencia de correlaciones entre las variables.

El objetivo principal del ACP, como se ha dicho anteriormente, es reducir la dimensionalidad de la matriz de datos, de forma que al disminuir el número de variables la visualización sea posible. Para ello se parte de la hipótesis de que (1) no todas las variables contienen información relevante sobre los objetos, y (2) algunas variables están correlacionadas entre sí por lo que la reducción en su número no implica una pérdida significativa de información. Esto último se calcula con una matriz de correlación. Esta matriz es simétrica, ya que contiene los coeficientes de correlación entre las posibles parejas de variables. Se puede hacer la correspondiente prueba t para comprobar si los r son significativamente diferentes de cero, o bien buscar en la adecuada tabla el valor de r_{crit} (con $n-2$ g.d.l.) para que r resulte significativo. Si dos variables están correlacionadas entre sí, una de ellas puede sustituirse por una función de la otra, lo cual permite reducir la dimensionalidad de la tabla de datos. La reducción será tanto mayor cuanto mayor sea el número de coeficientes de correlación significativos.

El ACP tiene entidad suficiente por sí mismo, y a veces se emplea solo para encontrar estructuras ocultas entre variables y así reducir la dimensionalidad, pero en muchas ocasiones es un paso previo al reconocimiento de pautas, ya que la reducción de la dimensionalidad permite visualizar estructuras y relaciones entre objetos que permitirán su diferenciación entre clases.

En definitiva, el ACP trata de reducir la dimensionalidad de manera que los objetos sigan separados entre sí en un nuevo espacio de menos dimensiones.

4.4.3.2. Análisis de conglomerados

El análisis de conglomerados o análisis clúster es un método multivariante de reconocimiento de pautas no supervisado (Non-Supervised Pattern Recognition) que permite clasificar objetos en clases con características similares cuando no se conocen las clases a priori, e incluso cuando no se sabe si los objetos van a poder ser diferenciados entre sí.

El objetivo de este método es conocer la existencia de clases o agrupaciones en un conjunto de objetos relacionados entre sí de alguna manera, y de los que se conoce una serie de propiedades o variables. Se parte, por tanto, de una matriz similar a la del ACP. De esta forma, se debe encontrar una magnitud que permita cuantificar la similitud entre los objetos, ya que dos objetos similares pertenecerán a la misma clase y serán agrupados.

En este trabajo se ha empleado un modo jerárquico de agrupamiento, de modo que no se especifica a priori el número de grupos, sino que los objetos se agrupan de forma jerárquica formando un diagrama de árbol o dendrograma, de acuerdo con su similitud.

La interpretación de estos métodos consiste en la inspección visual del dendrograma: los objetos y/o variables que aparecen agrupados en la misma zona del árbol se parecen más que aquellos que se sitúan en ramas más lejanas entre sí.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han determinado 109 variables en total: 4 variables en la columna de agua (pH, conductividad eléctrica, *EC-w*, oxígeno disuelto, *DO-w*, y sólidos en suspensión, *TSS*); tamaño de partícula del sedimento (partículas >62 µm, expresadas como %arena y etiquetadas como *Sand* y partículas <62 µm, asimiladas a %(arcillas+limos) y etiquetadas como materiales de grano fino, *FGM*); conductividad eléctrica (*EC*) y pH (*pH*) del extracto acuoso del sedimento; capacidad de intercambio catiónico (*CEC*) y contenido de materia orgánica (*MO*); elementos mayoritarios totales, expresados como % del correspondiente óxido (Me_xO_y-X); metales totales (*Me-X*); metales extraíbles con agua (etiquetados con el símbolo del elemento, *Me*) y con acetato amónico (*Me-Ac*); metales pseudototales extraídos con ácido fuerte oxidante (*Me-dig*).

Los resultados obtenidos en las determinaciones analíticas mencionadas en el punto 4 de este trabajo, se encuentran en la tabla original de datos, que puede consultarse en el Anexo I.

5.1. Resumen estadístico de los resultados experimentales

Se han determinado algunos parámetros estadísticos básicos (*Tabla 5.1*), con el objetivo de resumir el gran volumen de información recolectada durante la fase experimental.

Se ha utilizado la información obtenida en las cuatro campañas de muestreo para obtener los parámetros estadísticos de las variables correspondientes a los principales parámetros físico-químicos del agua y la composición mayoritaria y minoritaria de los sedimentos del cauce, sometidos a diferentes técnicas de extracción.

Tabla 5.1 Estadística descriptiva de las variables estudiadas

	Unidades	Media	Mediana	Desviación estándar	Curtosis	Coef. Asimetría	Mínimo	Máximo
EC-w	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	372,67	226,50	471,76	11,54	3,08	30,00	2270,00
pH-w	Unid. pH	6,75	6,88	0,50	0,43	-0,96	5,50	7,44
DO-w	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3,95	4,04	2,07	-0,52	0,15	0,64	8,47
TSS	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	214,26	100,43	198,90	-0,11	0,96	20,89	686,00
FGM	%	41,62	54,48	29,39	-1,56	-0,49	0,24	76,16
Sand	%	58,38	45,52	29,39	-1,56	0,49	23,84	99,76
EC	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	430,78	208,75	653,08	4,93	2,30	20,30	2570,00
pH	Unid. pH	6,80	7,04	1,27	-0,19	-0,33	4,21	9,16
CEC	meq Na/100 g	13,81	15,35	8,92	-1,06	0,14	1,12	30,00
MO	%	1,23	0,90	1,10	0,52	0,97	0,00	4,13
Al	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	98,05	15,30	194,85	4,87	2,38	0,05	708,94
Ca	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	178,08	110,92	224,15	2,24	1,76	4,81	820,62
Fe	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	68,89	12,29	135,48	4,82	2,38	0,08	492,15
K	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	78,98	65,94	70,79	2,31	1,33	4,65	295,63
Mg	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	75,26	33,69	100,33	3,95	2,01	1,92	397,94
Mn	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4,75	1,42	10,34	13,45	3,53	0,00	47,44
Na	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	295,54	192,80	358,52	8,38	2,70	1,92	1632,83
B	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,79	0,48	0,89	1,40	1,48	0,00	3,21
Ba	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,58	0,38	0,67	5,99	2,44	0,06	2,83
Co	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,06	0,01	0,13	8,71	2,97	0,00	0,55
Cr	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,07	0,02	0,15	7,63	2,76	0,00	0,60
Cu	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,13	0,03	0,20	3,07	1,84	0,00	0,75
Li	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,26	0,15	0,32	2,22	1,68	0,01	1,13
Ni	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,07	0,02	0,09	2,11	1,81	0,00	0,32
Pb	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,03	0,01	0,05	8,32	2,85	0,00	0,22
Se	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,00	0,00	0,01	7,13	2,33	0,00	0,02
Sr	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1,75	1,08	2,04	3,66	1,90	0,07	8,29
Ti	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2,09	0,43	4,38	6,01	2,59	0,00	16,39
U	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	9,47	2,92	0,00	0,02
V	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,15	0,05	0,29	10,65	3,08	0,00	1,29
W	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,02	0,01	0,02	5,86	2,23	0,00	0,10
Zn	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,48	0,03	0,91	4,21	2,21	0,00	3,24
Al-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,03	0,00	0,05	5,57	2,37	0,00	0,18
Ba-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	20,43	17,71	14,68	-0,64	0,47	1,58	50,35
Ca-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1508,18	1802,06	1004,02	-1,19	-0,10	133,55	3364,92
Fe-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,55	0,08	1,04	2,27	1,94	-0,02	3,36
K-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	215,99	236,43	166,38	-1,27	0,18	2,09	499,80
Mg-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	310,43	304,75	262,41	2,46	1,35	26,45	1095,36
Mn-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	21,63	13,08	26,96	8,32	2,48	0,00	123,36
Na-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	427,90	299,49	399,12	9,80	2,96	149,17	1964,22
Sr-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	15,53	17,41	10,08	-1,21	-0,12	1,39	32,31
Zn-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,36	0,00	0,93	14,58	3,63	0,00	4,29
As-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,03	0,01	0,05	4,15	2,05	0,00	0,19
B-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,22	0,15	0,29	1,83	1,62	0,00	1,01
Co-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,08	0,02	0,18	13,11	3,50	0,00	0,83
Cr-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,03	0,01	0,06	21,58	4,55	0,00	0,32
Cu-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,33	0,05	0,49	-0,30	1,27	0,01	1,34
Li-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,23	0,18	0,26	7,39	2,35	0,01	1,18
Mo-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,04	0,01	0,07	10,41	3,08	0,00	0,30
Ni-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,06	0,04	0,08	6,18	2,42	0,00	0,33
Pb-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,13	0,05	0,20	5,48	2,35	0,00	0,80
Se-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,01	0,00	0,01	13,52	3,43	0,00	0,05
U-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,01	0,01	0,01	0,11	0,75	0,00	0,03
V-Ac	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,01	0,01	0,01	1,51	1,56	0,00	0,04
Ba-dig	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	95,14	95,27	78,50	-0,36	0,55	0,00	276,57
Ca-dig	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4601,81	2669,14	7907,33	16,73	3,86	27,97	38940,4

Tabla 5.1 Continuación

	Unidades	Media	Mediana	Desviación estándar	Curtosis	Coef. Asimetría	Mínimo	Máximo
<i>Fe-dig</i>	mg·kg ⁻¹	12686,7	11249,7	12186,82	2,62	1,39	275,08	50476,8
<i>K-dig</i>	mg·kg ⁻¹	2839,32	2821,57	2072,81	-1,05	0,13	0,00	6884,05
<i>Mg-dig</i>	mg·kg ⁻¹	2563,67	3048,43	2008,43	-0,85	0,12	23,04	6837,01
<i>Mn-dig</i>	mg·kg ⁻¹	264,60	280,03	227,79	-0,42	0,64	0,00	782,99
<i>Na-dig</i>	mg·kg ⁻¹	436,67	210,53	572,81	8,09	2,55	3,70	2584,06
<i>Sr-dig</i>	mg·kg ⁻¹	29,72	21,24	28,04	-1,58	0,37	0,00	75,90
<i>Ti-dig</i>	mg·kg ⁻¹	52,05	31,33	53,53	0,08	1,14	1,09	171,43
<i>Zn-dig</i>	mg·kg ⁻¹	25,35	23,73	24,15	-0,05	0,85	0,00	79,01
<i>As-dig</i>	mg·kg ⁻¹	3,25	2,93	3,10	1,96	1,33	0,09	12,34
<i>B-dig</i>	mg·kg ⁻¹	3,42	2,13	3,77	0,19	0,97	0,00	13,13
<i>Co-dig</i>	mg·kg ⁻¹	5,20	5,69	3,78	-1,29	-0,01	0,21	11,83
<i>Cr-dig</i>	mg·kg ⁻¹	9,39	10,09	6,87	-0,93	0,21	0,20	23,99
<i>Cu-dig</i>	mg·kg ⁻¹	9,57	8,61	8,25	0,63	0,88	0,00	30,99
<i>Li-dig</i>	mg·kg ⁻¹	14,53	16,00	11,52	-0,61	0,26	-0,08	40,83
<i>Ni-dig</i>	mg·kg ⁻¹	8,48	9,84	6,41	-1,26	-0,01	0,01	20,11
<i>Pb-dig</i>	mg·kg ⁻¹	8,33	9,71	5,65	-1,08	0,00	0,26	18,92
<i>Se-dig</i>	mg·kg ⁻¹	1,00	0,95	0,76	-1,02	0,37	0,00	2,48
<i>U-dig</i>	mg·kg ⁻¹	0,48	0,60	0,30	-1,35	-0,56	0,01	0,83
<i>V-dig</i>	mg·kg ⁻¹	12,13	12,10	8,88	-1,01	0,18	0,48	29,50
<i>SiO₂-X</i>	%	1029,38	69,48	15,15	-1,49	0,46	54,33	98,14
<i>Al₂O₃-X</i>	%	9,32	11,74	5,96	-1,51	-0,59	0,52	16,08
<i>Fe₂O₃-X</i>	%	3,16	3,40	2,46	0,31	0,62	0,17	9,50
<i>K₂O-X</i>	%	1,91	2,53	1,23	-1,55	-0,63	0,12	3,24
<i>MgO-X</i>	%	1,26	1,64	0,82	-1,55	-0,44	0,04	2,35
<i>Na₂O-X</i>	%	0,80	1,10	0,53	-1,55	-0,68	0,03	1,31
<i>SO₃-X</i>	%	0,33	0,14	0,50	4,68	2,27	0,02	1,90
<i>CaO-X</i>	%	0,78	0,74	0,67	0,96	1,03	0,03	2,54
<i>TiO₂-X</i>	%	0,44	0,53	0,25	-1,30	-0,63	0,05	0,71
<i>MnO-X</i>	%	0,05	0,05	0,03	-1,30	0,29	0,01	0,11
<i>Sc-X</i>	mg·kg ⁻¹	6,08	7,00	5,01	-1,47	-0,08	0,00	15,00
<i>V-X</i>	mg·kg ⁻¹	45,46	52,50	28,31	-1,48	-0,32	3,00	89,00
<i>Cr-X</i>	mg·kg ⁻¹	24,83	25,50	13,65	-0,77	-0,28	1,00	48,00
<i>Co-X</i>	mg·kg ⁻¹	93,04	60,50	66,54	0,79	1,31	27,00	266,00
<i>Ni-X</i>	mg·kg ⁻¹	22,00	23,50	13,04	-1,05	0,05	4,00	48,00
<i>Cu-X</i>	mg·kg ⁻¹	20,21	21,50	13,35	-1,17	0,06	2,00	44,00
<i>Zn-X</i>	mg·kg ⁻¹	57,38	65,50	39,27	-0,12	0,42	7,00	154,00
<i>Ga-X</i>	mg·kg ⁻¹	11,54	14,00	6,84	-1,40	-0,32	2,00	23,00
<i>As-X</i>	mg·kg ⁻¹	20,83	16,50	10,76	0,96	1,23	9,00	50,00
<i>Rb-X</i>	mg·kg ⁻¹	92,08	118,00	61,39	-1,45	-0,43	5,00	186,00
<i>Sr-X</i>	mg·kg ⁻¹	113,00	153,50	68,50	-1,54	-0,64	12,00	185,00
<i>Y-X</i>	mg·kg ⁻¹	21,67	29,00	13,01	-1,57	-0,63	3,00	35,00
<i>Zr-X</i>	mg·kg ⁻¹	250,50	294,00	119,46	-0,99	-0,53	49,00	425,00
<i>Nb-X</i>	mg·kg ⁻¹	12,25	14,00	6,74	0,50	0,32	2,00	30,00
<i>Mo-X</i>	mg·kg ⁻¹	1,13	1,00	0,45	2,08	0,64	0,00	2,00
<i>Sn-X</i>	mg·kg ⁻¹	3,42	3,00	1,79	7,54	2,03	1,00	10,00
<i>Sb-X</i>	mg·kg ⁻¹	5,92	6,00	1,14	-0,46	-0,02	4,00	8,00
<i>Cs-X</i>	mg·kg ⁻¹	7,25	8,00	5,46	-1,46	-0,17	0,00	15,00
<i>Ba-X</i>	mg·kg ⁻¹	384,25	458,00	227,73	-1,16	-0,23	58,00	813,00
<i>La-X</i>	mg·kg ⁻¹	14,08	15,00	11,52	-1,09	0,03	0,00	37,00
<i>Ce-X</i>	mg·kg ⁻¹	51,67	60,50	24,73	-1,40	-0,49	12,00	83,00
<i>Pb-X</i>	mg·kg ⁻¹	20,96	23,50	15,70	6,87	1,96	3,00	78,00
<i>Th-X</i>	mg·kg ⁻¹	10,38	13,50	5,93	-1,48	-0,55	1,00	18,00
<i>U-X</i>	mg·kg ⁻¹	2,83	4,00	1,58	-1,25	-0,64	0,00	5,00

De la observación de la tabla de estadísticos por variable (*Tabla 5.1*) pueden extraerse algunas conclusiones preliminares: (a) la acidez de la columna de agua así como la de los sedimentos del cauce, expresada como pH en ambos casos, tuvo un comportamiento homogéneo a lo largo de toda la cuenca, con valores que oscilaron alrededor de un valor cercano a la neutralidad; (b) la conductividad eléctrica de la columna de agua y de los sedimentos del cauce poseen valores similares y varían entre los diferentes puntos de muestreo; (c) los metales extraídos con agua (*Me*) y con acetato amónico (*Me-Ac*) representan solo una fracción muy pequeña de los contenidos totales (*Me-X*); (d) el sodio es el elemento más abundante en los extractos acuosos, seguido del Ca, Al, K, Mg y Fe; (e) en los extractos digeridos el elemento en mayor concentración es el Fe, seguido de Ca, K, Mg y Na; (f) en el caso de los elementos determinados por Fluorescencia de Rayos X, los óxidos de los elementos mayoritarios son los que se encuentran en mayor proporción, siendo el más abundante el Al seguido de Fe, K, Mg, Na y Ca.

Se observan diferencias notables entre la media y la mediana de algunas variables, y que las desviaciones estándar son en general elevadas, indicando una gran dispersión de valores; además, los coeficientes de asimetría y curtosis se alejan en muchos casos del valor cero, que corresponde a una distribución normal. Todos estos estadísticos indican que muchas variables analizadas no siguen una distribución normal, lo que apuntaría a la existencia de variaciones en estos parámetros debidas a los puntos de muestreo y/o a las campañas de muestreo.

Como la elección de las herramientas estadísticas para el análisis de datos está condicionada por la forma de la distribución de los valores que toma la variable, se ha procedido a aplicar un test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov (*K-S*). Si el valor *p a posteriori* es menor de 0.05 (nivel de significación $\alpha = 0.05$) se rechaza la hipótesis nula y se concluye que la variable no sigue una distribución normal. En la *Tabla 5.2* pueden visualizarse los valores de *p* obtenidos en la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov. Se han resaltado los valores $p < 0.05$ que indican variables no normales. Como puede observarse, las variables que no siguen una distribución normal se corresponden mayoritariamente con los elementos extraídos con agua y con acetato

amónico, mientras que los elementos totales determinados por FRX y los metales extraídos mediante digestión ácida siguen en general una distribución normal.

Para comprobar la ubicación del punto de muestreo (variación espacial) o la campaña de muestreo (variación temporal o estacional) han tenido algún efecto en las variaciones composicionales observadas, tanto en agua como en sedimentos, puede realizarse un ANOVA (Análisis de Varianza) o la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis (K-W). La condición necesaria para la realización de un ANOVA es que la variable siga una distribución normal y que las varianzas dentro de los diferentes niveles de cada factor considerado sean homogéneas; este último criterio no se cumple en la mayoría de parámetros investigados, por lo que se ha optado por aplicar la prueba de Kruskal-Wallis a todas las variables. Esta prueba trata de contrastar si las diferencias entre los valores que toma la variable son aleatorias o, por el contrario, existe una fuente de variación que explicaría las diferencias observadas entre los valores de cada parámetro. Como variables de agrupación (fuentes de variación) se han empleado la campaña de muestreo y la localización del punto de muestreo. Los valores del estadístico *p a posteriori* obtenidos se recogen en la *Tabla 5.2*.

Tabla 5.2 Valores del valor *p* del test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y valores de *p* de la prueba de Kruskal-Wallis para campaña y localización.

Variable	test de K-S	Campana	Localizacion
	<i>p a posteriori</i>	<i>p a posteriori</i>	<i>p a posteriori</i>
EC-w	0,055	0,029	0,054
pH-w	0,852	0,071	0,698
DO-w	0,946	0,004	0,212
TSS	0,089	0,218	0,013
FGM	0,205	0,919	0,001
Sand	0,205	0,919	0,001
CEC	0,871	0,420	0,007
MO	0,682	0,563	0,125
pH	0,844	0,643	0,006
EC	0,025	0,955	0,001
Al	0,001	0,387	0,028
Ca	0,113	0,563	0,002
Fe	0,001	0,336	0,039
K	0,607	0,649	0,003
Mg	0,063	0,567	0,002
Mn	0,003	0,087	0,068
Na	0,051	0,004	0,252
B	0,280	0,101	0,017
Ba	0,047	0,259	0,063

Tabla 5.2 Continuación

Variable	Prueba de Kruskal-Wallis (K-S)		
	Test de K-S	Campaña	Localización
	p a posteriori	p a posteriori	p a posteriori
Co	0,015	0,068	0,065
Cr	0,000	0,253	0,054
Cu	0,006	0,002	0,571
Li	0,121	0,449	0,011
Ni	0,006	0,304	0,068
Pb	0,000	0,016	0,498
Se	0,203	0,002	0,485
Sr	0,149	0,502	0,002
Ti	0,001	0,580	0,013
U	0,032	0,058	0,050
V	0,007	0,593	0,006
W	0,123	0,742	0,011
Zn	0,015	0,038	0,099
Al-Ac	0,010	0,001	0,633
Ba-Ac	0,951	0,952	0,001
Ca-Ac	0,608	0,682	0,006
Fe-Ac	0,003	0,000	0,632
K-Ac	0,485	0,926	0,004
Mg-Ac	0,547	0,922	0,002
Mn-Ac	0,235	0,062	0,099
Na-Ac	0,041	0,010	0,128
Sr-Ac	0,717	0,605	0,006
Zn-Ac	0,002	0,119	0,028
As-Ac	0,059	0,076	0,067
B-Ac	0,117	0,086	0,187
Co-Ac	0,002	0,122	0,021
Cr-Ac	0,005	0,055	0,843
Cu-Ac	0,003	0,002	0,541
Li-Ac	0,320	0,819	0,001
Mo-Ac	0,028	0,001	0,702
Ni-Ac	0,061	0,494	0,002
Pb-Ac	0,046	0,044	0,064
Se-Ac	0,016	0,036	0,110
U-Ac	0,875	0,685	0,016
V-Ac	0,196	0,575	0,004
Al-dig	0,778	0,591	0,005
Ba-dig	0,790	0,528	0,004
Ca-dig	0,039	0,867	0,005
Fe-dig	0,618	0,748	0,002
K-dig	0,894	0,452	0,004
Mg-dig	0,495	0,667	0,004
Mn-dig	0,631	0,855	0,050
Na-dig	0,130	0,006	0,167
Sr-dig	0,230	0,060	0,027
Ti-dig	0,137	0,086	0,027
Zn-dig	0,601	0,554	0,004
As-dig	0,620	0,628	0,003
B-dig	0,336	0,298	0,012
Co-dig	0,474	0,761	0,002
Cr-dig	0,661	0,751	0,002
Cu-dig	0,862	0,864	0,002

Tabla 5.2 Continuación

Variable	Prueba de Kruskal-Wallis (K-W)		
	Test de K-S	Campaña	Localización
	p a posteriori	p a posteriori	p a posteriori
Li-dig	0,573	0,511	0,005
Ni-dig	0,473	0,892	0,002
Pb-dig	0,572	0,950	0,003
Se-dig	0,463	0,226	0,007
U-dig	0,281	0,829	0,002
V-dig	0,747	0,563	0,003
SiO ₂ -X	0,307	0,910	0,003
Al ₂ O ₃ -X	0,097	0,977	0,003
Fe ₂ O ₃ -X	0,720	0,981	0,002
K ₂ O-X	0,056	0,894	0,002
MgO-X	0,296	0,359	0,006
Na ₂ O-X	0,021	0,994	0,001
SO ₃ -X	0,064	0,936	0,001
CaO-X	0,708	0,599	0,004
TiO ₂ -X	0,196	0,860	0,003
MnO-X	0,631	0,928	0,001
Sc-X	0,192	0,943	0,003
V-X	0,400	0,992	0,003
Cr-X	0,918	0,994	0,004
Co-X	0,114	0,294	0,006
Ni-X	0,518	0,975	0,002
Cu-X	0,476	0,896	0,002
Zn-X	0,641	0,994	0,001
Ga-X	0,302	0,977	0,003
As-X	0,185	0,722	0,006
Rb-X	0,296	0,964	0,002
Sr-X	0,055	0,694	0,004
Y-X	0,060	0,902	0,001
Zr-X	0,243	0,994	0,002
Nb-X	0,637	0,867	0,003
Mo-X	0,000	0,520	0,531
Sn-X	0,106	0,089	0,018
Sb-X	0,316	0,209	0,243
Cs-X	0,528	0,976	0,002
Ba-X	0,455	0,972	0,004
La-X	0,185	0,850	0,003
Ce-X	0,555	0,980	0,003
Pb-X	0,296	0,962	0,001
Th-X	0,159	0,823	0,004
U-X	0,019	0,788	0,002

De los resultados de la prueba K-W puede extraerse que el factor responsable de la variabilidad observada en la mayoría de parámetros analizados es la localización o factor espacial ($p < 0.05$), mientras que el factor campaña (variabilidad estacional) explica la variación observada en un reducido número de parámetros, entre los que cabe destacar la conductividad eléctrica y el oxígeno disuelto en la columna de agua

(*EC-w*, *DO-w*). Estos dos parámetros tienen una relación muy directa con el caudal y la temperatura del agua, por lo que están fuertemente condicionadas por el estiaje que se produce en la estación seca (campañas de muestreo 3 y 4).

5.2. Mineralogía de los sedimentos

En la *Fig. 5.1* se presentan dos difractogramas correspondientes a dos muestras tomadas en dos puntos de muestreo diferentes durante el muestreo realizado en junio de 2014 (campaña 1). El primer difractograma se corresponde con la muestra de sedimentos tomada en el punto de muestreo 3 (Laguna Blanca), que está localizado sobre el cauce de río Negro. En él, el mineral más abundante es el cuarzo (destacado en rojo), pero también se identifican otros minerales que aparecen en concentraciones apreciables, como son las arcillas moscovita (destacado en rosa) y albita (destacado en azul). El segundo difractograma corresponde a la muestra de sedimentos tomada en el punto de muestreo 5 (Ruta 5), ubicado en el cauce del río Riachuelo. En este punto sólo se identifica de forma mayoritaria el cuarzo (señalado en rojo). Estos puntos elegidos son representativos de ambos cauces fluviales, por lo que no se incluyen los demás difractogramas obtenidos para los restantes puntos de muestreo en las diferentes campañas de muestreo.

Los resultados cualitativos obtenidos del análisis por difracción de Rayos X de los sedimentos de fondo del cauce se encuentran tabulados en la *Tabla 5.3*. Como puede observarse en dicha tabla, se ha identificado al cuarzo como el mineral más abundante en todos los puntos de muestreo y durante los cuatro muestreos realizados, indicando la abundancia de arenas. De acuerdo a Scasso y Limarino (1997), el cuarzo y los feldespatos son los constituyentes más abundantes en la fracción limo, siendo el cuarzo de origen detrítico el que se encuentra asociado a este tamaño granulométrico. Además, en las muestras procedentes del río Riachuelo el cuarzo es prácticamente el único mineral identificado.

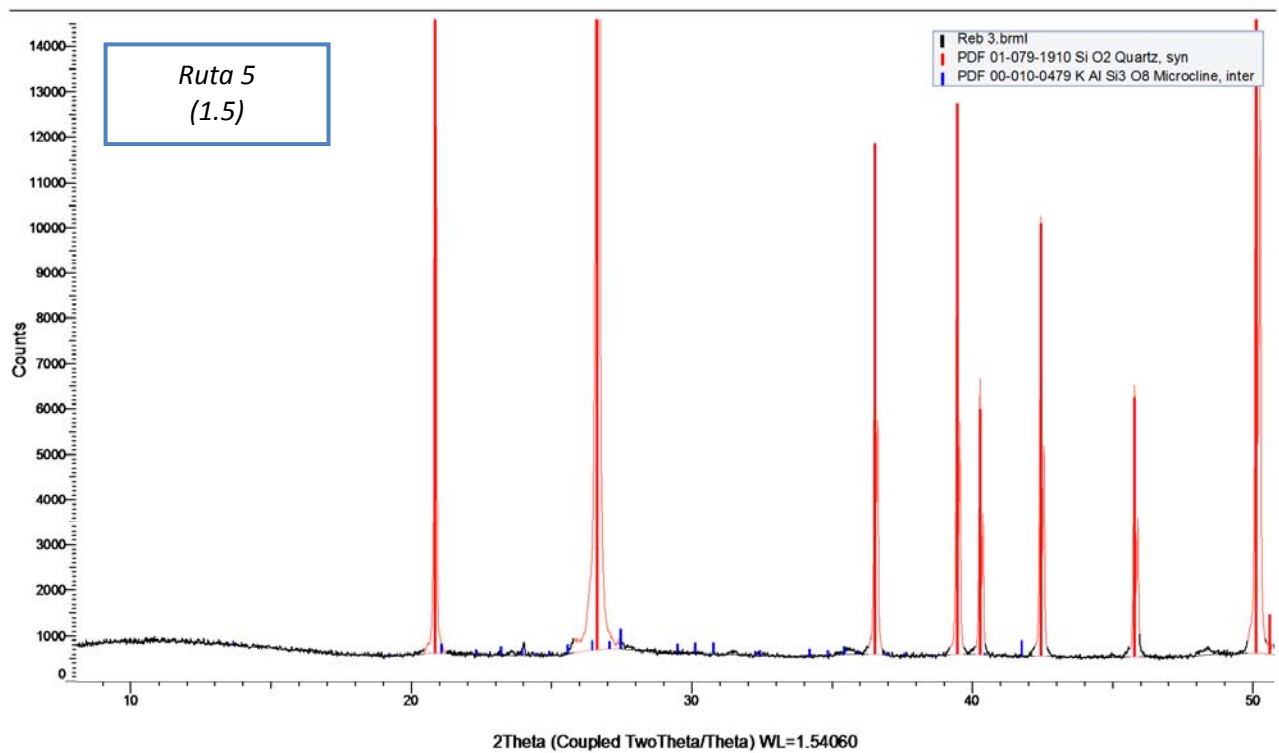
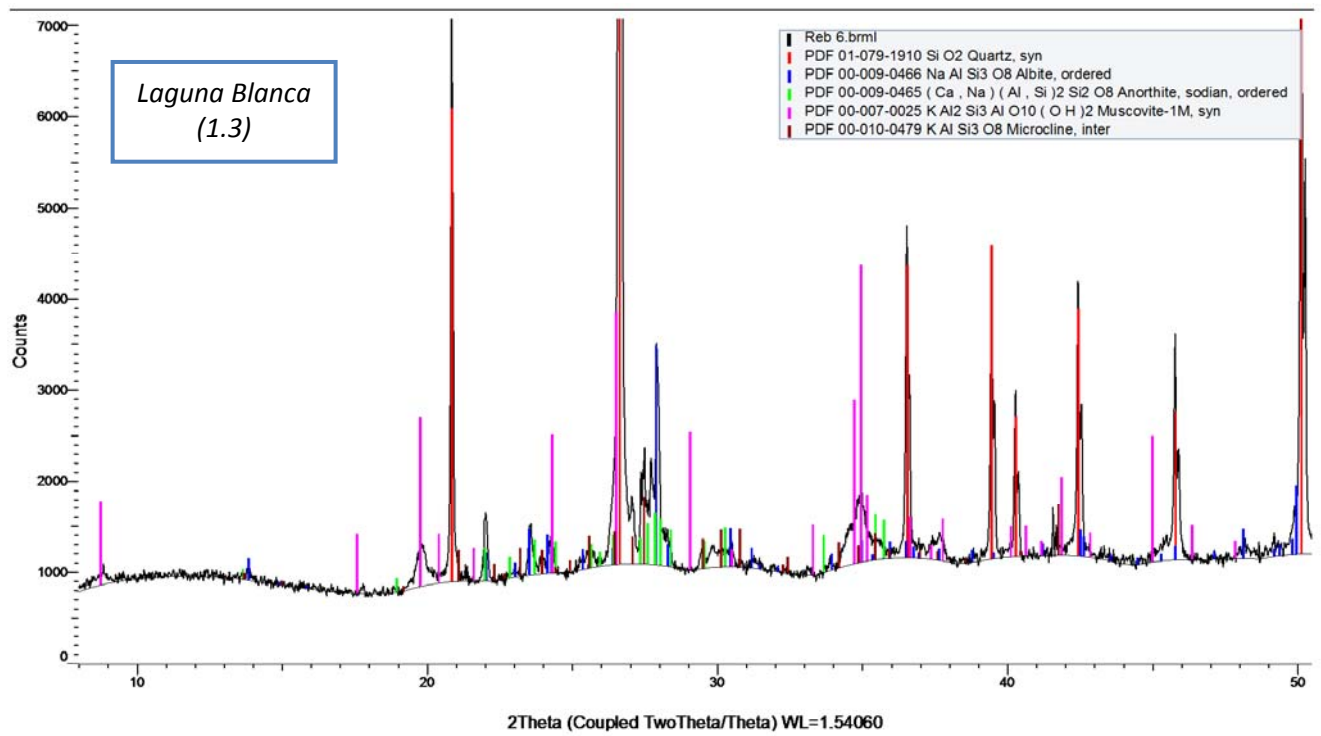


Fig. 5.1 Difractogramas obtenidos en el primer muestreo para los puntos de muestreo Laguna Blanca y Ruta 5.

Tabla 5.3 *Minerales presentes en los sedimentos analizados. A: abundante; B: concentración baja; I: trazas.*

Punto muestreo	Cuarzo (SiO ₂)	Plagioclasas [(CaNa)AlSi ₃ O ₈]	Feldespatos (KAlSi ₃ O ₈)	Moscovita (H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂)	Calcita (CaCO ₃)	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	Hematite (Fe ₂ O ₃)
Colonia Elisa	A	B	B	B			
La Verde	A	B	B	B			
Laguna Blanca	A	B	B	B	I		
Resistencia	A	B	B	B			
Ruta 5	A		I				
Ruta 12	A		I				
Colonia Elisa	A	B	B	B			
La Verde	A	B	B	B			
Laguna Blanca	A	B	B	B			
Resistencia	A	B	B	B		B	
Ruta 5	A	I	I				
Ruta 12	A	I	I				
Colonia Elisa	A	B	B	B	I		
La Verde	A	B	B	B	I		
Laguna Blanca	A	B	B	B	I		
Resistencia	A	B	B	B		B	
Ruta 5	A						
Ruta 12	A	I	I				
Colonia Elisa	A	B	B	B	I		I
La Verde	A	B	B	B	I		I
Laguna Blanca	A	B	B	B	I		
Resistencia	A	B	B	B		I	I
Ruta 5	A	I					
Ruta 12	A	I	I				

Al cuarzo sigue en orden de abundancia la moscovita, un aluminosilicato de potasio que puede contener magnesio, cromo y una gran variedad de otros elementos. Este mineral aparece únicamente en el río Negro, se presenta en concentraciones bajas a lo largo del eje longitudinal del río y no se aprecian variaciones estacionales en su concentración.

La albita y la anortita, ambas pertenecientes a la serie de las plagioclasas, son las siguientes en orden decreciente de abundancia en los sedimentos fluviales del río Negro. La albita es un aluminosilicato de sodio, el cual puede estar sustituido en un 10% por calcio y potasio, mientras que la anortita es un aluminosilicato de calcio. La abundancia mineralógica de estos minerales se ha mantenido aproximadamente constante a lo largo del eje longitudinal. Aparecen trazas de estos minerales en las

muestras del río Riachuelo. Del mismo modo, tampoco se han observado variaciones estacionales significativas, ya que en los cuatro muestreos realizados se mantiene la abundancia de estos minerales.

Además, se han encontrado cantidades relativamente bajas de yeso, un mineral compuesto por sulfato de calcio hidratado, en un único punto de muestreo (Resistencia) en los muestreos realizados en octubre y diciembre, ambos pertenecientes al período húmedo (verano austral). También se han encontrado indicios de este mineral en la muestra tomada en marzo (muestreo 4).

Por último, se han identificado trazas (I, indicios) de calcita en algunas muestras procedentes del río Negro. No obstante, un análisis químico del contenido de carbonatos mediante el método volumétrico del calcímetro de Bernard, no identificó carbonatos en las muestras de sedimentos.

También se han encontrado indicios de hematites en las muestras tomadas en el río Negro en marzo. La hematites es un mineral compuesto de óxido férrico que se encuentra en rocas de todas las edades, forma y tipo. Aparece en sedimentos de medios oxigenados y cálidos asociado a algunas arenas y arcillas continentales, en calizas karstificadas, en antiguas zonas pantanosas, etc.

5.3. Especiación de metales en los sedimentos

La especiación de metales en sedimentos o fraccionamiento químico es una metodología operativa que consiste en extracciones químicas, simples o secuenciales, con reactivos con propiedades adecuadas para disolver ciertas especies metálicas. La finalidad que se persigue en estos estudios es determinar la distribución de los elementos existentes en una muestra de sedimento entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. Se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales (López y Mandado, 2002).

Los esquemas de extracción simple desarrollados se pueden clasificar agrupándolos en cuatro grandes grupos atendiendo a la naturaleza del extractante empleado: extracción ácida, agentes complejantes, disoluciones tampón y disoluciones salinas no tamponadas (Rauret, 1998).

La porción de metal lixiviada dependerá de la fuerza o agresividad del extractante, pudiéndose considerar el grupo de disoluciones salinas el menos agresivo ya que el único efecto competitivo es el de la fuerza iónica, y el grupo más agresivo es el de los disolventes ácidos, que atacan un mayor número de fracciones minerales del suelo liberando por tanto mayor cantidad de metal. Para una extracción del metal total contenido en el sedimento sería necesario un tratamiento con una mezcla de ácido oxidante y ácido fluorhídrico para disolver los silicatos que pueden contener cantidades significativas de metales. Los contenidos totales de metales también pueden ser determinados mediante FRX.

En este trabajo, se han cuantificado cuatro fracciones de metales mediante cuatro tratamientos diferentes: (a) **Fracción metálica soluble** en agua ultra-pura; en esta fracción se extraen los metales débilmente adsorbidos y los compuestos solubles en agua. (b) Metales extraídos con una disolución de acetato amónico 1M o **fracción intercambiable**; se extraen de esta manera los compuestos solubles en agua y los metales fuertemente adsorbidos a las partículas, debido al efecto competitivo de la elevada concentración iónica que provoca la desorción de metales. La fracción intercambiable se obtiene restando ($Me-Ac - Me$). (c) Metales extraídos mediante digestión ácida oxidante asistida por microondas empleando ácido nítrico concentrado; mediante este tratamiento se disuelven todos los compuestos metálicos excepto algunos sulfuros, algunos sulfatos y la mayor parte de silicatos; puede ser interpretada como **fracción disponible**, que podría solubilizarse si las condiciones del medio cambiasen drásticamente (acidificación del agua o cambios en el potencial redox); la fracción disponible se ha calculado restando ($Me-Dig - Me-Ac$). (d) Metales totales, determinados por FRX; la **fracción residual** o inaccesible, insoluble en ácido nítrico, se obtiene restando ($Me-X - Me-Dig$).

Los gráficos de fraccionamiento para elementos mayoritarios (*Fig. 5.2*) y elementos traza (*Fig. 5.3*) se han construido representando las concentraciones medias ($n=24$) de cada elemento en las cuatro fracciones:

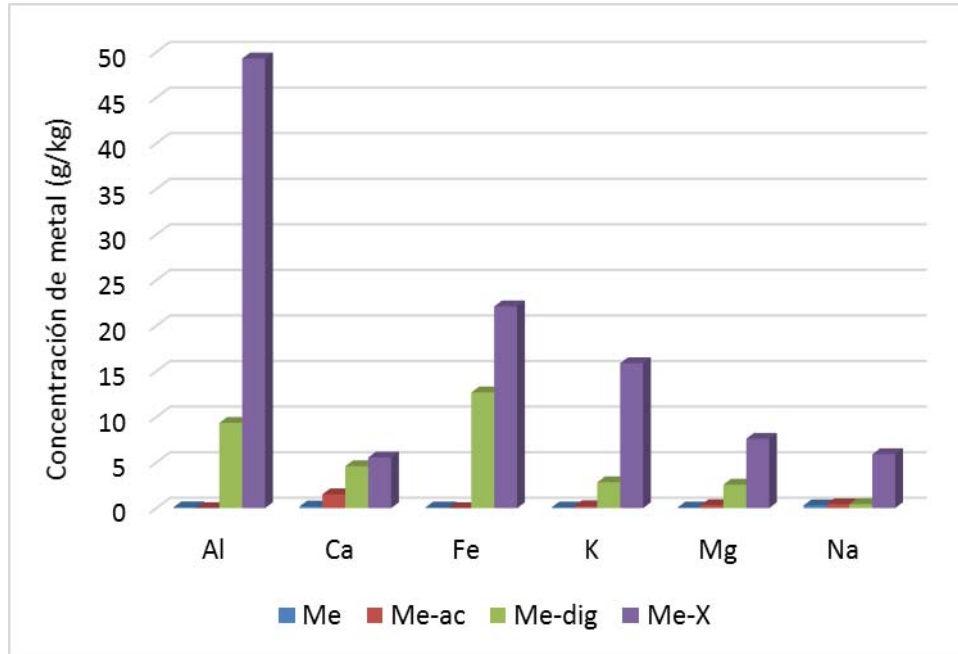


Fig. 5.2 Concentración media de metales mayoritarios en las diferentes fracciones determinadas.

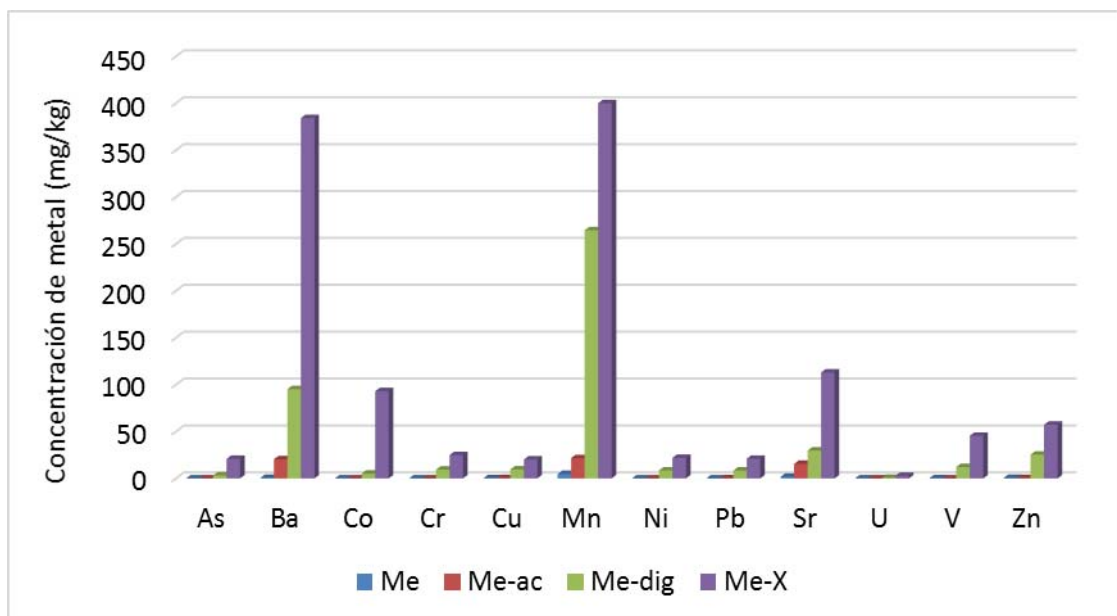


Fig. 5.3 Concentración media de elementos traza en las diferentes fracciones determinadas.

La Fig. 5.4. muestra la distribución porcentual de elementos metálicos y metaloides en las diferentes fracciones, obtenidas por diferencia.

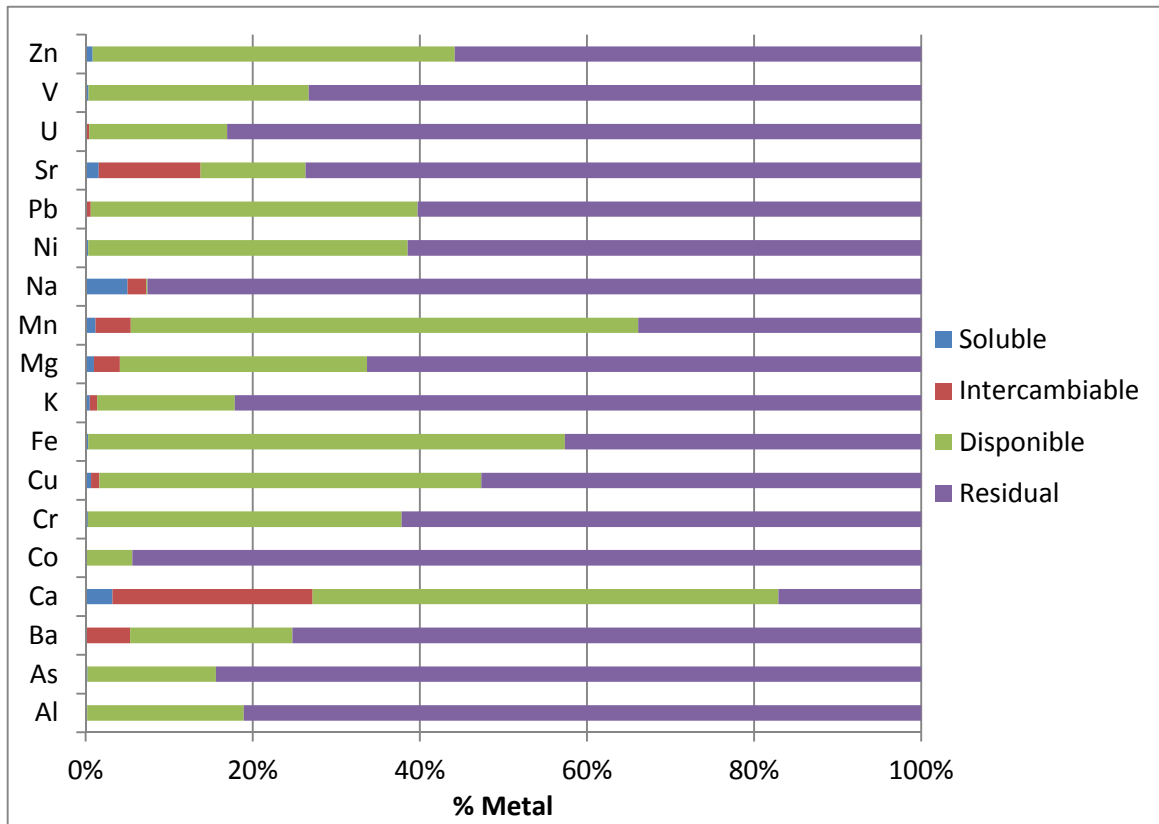


Fig. 5.4 Distribución porcentual de los metales en las diferentes fracciones extraídas

Se aprecia que la digestión ácida solo ha solubilizado una fracción del metal total, lo que indica que, en general, los elementos están unidos mayoritariamente a silicatos, insolubles en ácido nítrico. Los elementos Ca, Mn o Fe se encuentran mayoritariamente en la fracción disponible, soluble en ácido nítrico, por lo que puede deducirse que estarán presentes preferentemente en forma de carbonatos u óxidos. También se observan porcentajes significativos de Al, Cr, Cu, Ni, Pb o Zn en esta fracción soluble en ácido nítrico.

Los contenidos extraídos en agua y en acetato amónico son similares entre sí y representan una fracción pequeña del contenido total de metal. Únicamente algunos elementos mayoritarios como sodio y calcio se extraen en una porción más elevada,

indicando que se encuentran adsorbidos a la superficie de las partículas o formando compuestos relativamente solubles (bicarbonatos, carbonatos, sulfatos...).

Para comprobar si el agua y el acetato amónico solubilizan la misma fracción de metal, se ha procedido a comparar los contenidos en estos extractos mediante una prueba de significación estadística. Como se ha visto que los extractos acuosos y los extractos en acetato amónico no siguen una distribución normal, se han comparado los resultados obtenidos en ambos procedimientos utilizando la prueba de los rangos con signo de Wilcoxon, que proporciona valores de *p a posteriori* que se muestran en la *Tabla 5.4*.

Tabla 5.4 Valores de *p* obtenidos mediante la prueba de los rangos con signo de Wilcoxon para las variables analizadas en los extractos acuosos y en acetato amónico.

Variable	<i>p a posteriori</i>	Variable	<i>p a posteriori</i>	Variable	<i>p a posteriori</i>
Al	0,000	B	0,001	Pb	0,013
Ca	0,000	Ba	0,000	Se	0,469
Fe	0,000	Co	0,040	Sr	0,000
K	0,000	Cr	0,145	U	0,000
Mg	0,000	Cu	0,001	Zn	0,687
Mn	0,000	Li	0,753		
Na	0,000	Ni	0,710		

Se observan diferencias significativas entre los contenidos de elemento lixiviados con ambos extractantes ($p < 0.05$) para casi todos los elementos analizados. No obstante, como la fuerza iónica de la disolución extractante de acetato amónico es mucho más elevada que la del agua del río, se ha optado por emplear los datos correspondientes a los metales solubles en agua pura en posteriores análisis, dado que su fuerza iónica es comparativamente más próxima a la del río.

Los contenidos totales de metales en los sedimentos han sido en todos los casos notablemente superiores a los contenidos en la fracción soluble por digestión ácida. En el posterior análisis de datos mediante técnicas estadísticas multivariantes se han empleado solo los datos de contenidos totales (*Me-X*), por dos razones: expresan mejor la composición elemental de los sedimentos, y es preciso reducir el número de variables para disminuir la dimensionalidad de la matriz de datos, a fin de que los

resultados del análisis multivariante permitan visualizar similitudes y relaciones entre las muestras analizadas.

5.4. Abundancia relativa de los elementos en los sedimentos

El factor de enriquecimiento (*EF*) es una técnica de normalización basada en la estandarización de un elemento metálico a partir de un elemento de referencia (Loska et al., 2004). Este elemento de referencia se caracteriza por poseer una baja variabilidad. Los elementos más comunes usados como referencia para calcular factores de enriquecimiento son Sc (Shumilin et al., 2002), Mn, Ti, Al (Yuan et al., 2014) y Fe (Del Águila Juárez et al., 2005; Bergues, 2011).

Estos factores de enriquecimiento se han utilizado en numerosos estudios de ecotoxicología y química ambiental como marco de referencia; por ello, se usan con el fin de investigar el alcance que tiene la influencia de las actividades humanas sobre la concentración de los elementos metálicos en los sedimentos.

En este trabajo, se ha utilizado aluminio como elemento de referencia. El aluminio es uno de los componentes mayoritarios de la corteza terrestre; es altamente utilizado para normalizar concentraciones de elementos en sedimentos debido a que permite compensar las variaciones tanto en el tamaño de grano como en la composición del mismo, ya que representa la cantidad media de aluminosilicatos presentes en la corteza terrestre (Yuan et al., 2014).

El factor de enriquecimiento se expresa de la siguiente forma:

$$EF = \frac{([Me]/[Al])_{\text{sediment}}}{([Me]/[Al])_{\text{Crust}}}$$

Donde $[Me]_{\text{sediment}}$ y $[Al]_{\text{sediment}}$ son las concentraciones del elemento metálico y del aluminio respectivamente determinadas en los sedimentos analizados y $[Me]_{\text{Crust}}$ y $[Al]_{\text{Crust}}$ son los niveles fondo del elemento metálico y del aluminio, respectivamente, en la corteza terrestre.

Están reconocidas cinco categorías de contaminación en base al factor de enriquecimiento (Shutherland, 2000; Loska, 2004): un $EF < 2$ indica que existe una deficiencia de enriquecimiento mientras que cuando se cumple $2 < EF < 5$ el enriquecimiento es moderado; por otra parte, cuando $5 < EF < 20$, el enriquecimiento es significativo y cuando $20 < EF < 40$ el enriquecimiento producido es muy alto. Por último, un valor de EF mayor de 40 indica que se ha producido un enriquecimiento extremadamente elevado.

Los niveles fondo de los metales en la corteza terrestre utilizados para el cálculo de los EF se muestran en la *Tabla 5.5* y han sido adaptados de diversos autores (Clarke, 1889; Clarke y Washington, 1924; Taylor y McLennan, 1985; Condie, 1993; Gao et al., 1998; Taylor y McLennan, 1995).

Tabla 5.5 Niveles fondo de los elementos metálicos en la corteza terrestre (en mg/Kg exceptuando los óxidos de los elementos mayoritarios que aparecen en %wt).

Elemento	Nivel fondo	Elemento	Nivel fondo	Elemento	Nivel fondo
Al ₂ O ₃	15,40	Co	17	Mo	1
CaO	3,59	Ni	47	Sn	2
Fe ₂ O ₃	5,04	Cu	28	Sb	0,4
K ₂ O	2,80	Zn	67	Cs	5
Na ₂ O	3,27	Ga	18	Ba	628
MgO	2,48	As	5	La	31
MnO	0,10	Rb	84	Ce	63
SiO ₂	66,60	Sr	320	Pb	17
TiO ₂	0,64	Y	21	Th	11
V	97	Zr	193	U	3
Cr	92	Nb	12	Sc	14

La *Fig. 5.5* muestra los factores de enriquecimiento medios calculados para cada elemento. Se observa un enriquecimiento extremadamente alto ($EF > 40$) de los sedimentos para As, Co y Sb. Hay un enriquecimiento significativo ($5 < EF < 20$) de los elementos Mo y Sn, y un enriquecimiento medio moderado ($2 < EF < 5$) de elementos como Nb, Pb, U o Zr. Para el resto de elementos se observa una deficiencia en el contenido medio del sedimento respecto al aluminio ($EF < 2$).

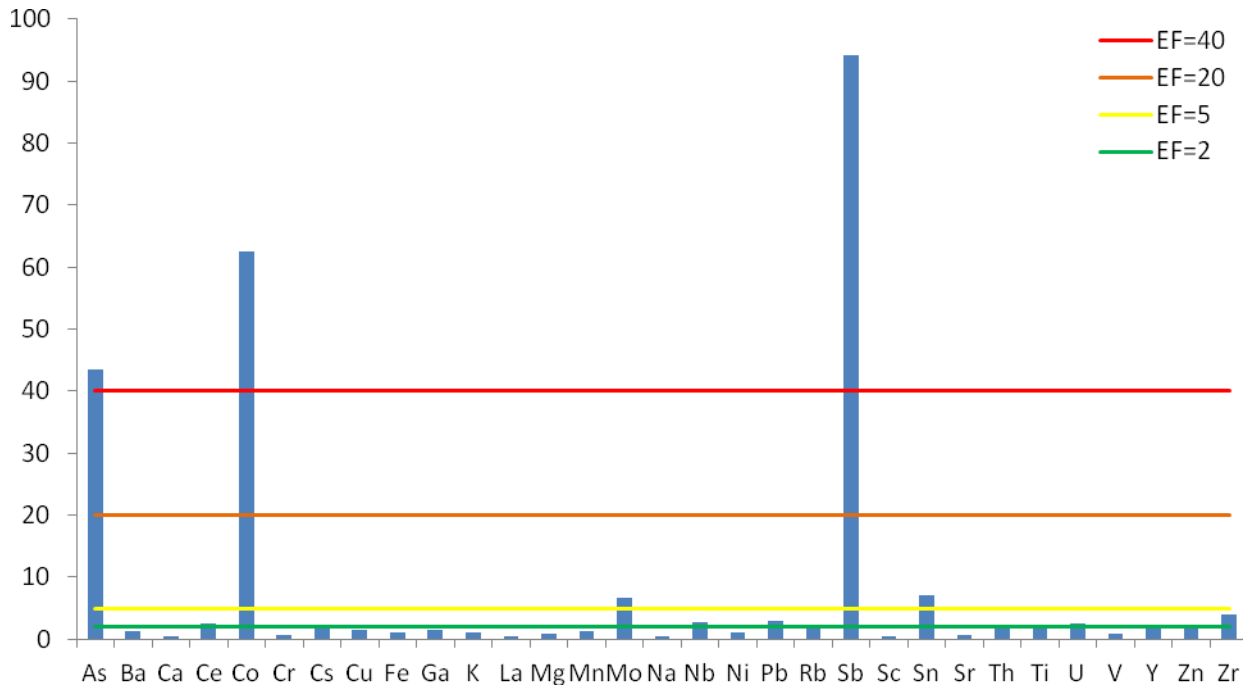


Figura 5.5 Factores de enriquecimiento medios para cada elemento

Para ver si hay variación estacional o espacial de los factores de enriquecimiento, se han representado los EF medios por campaña de muestreo (*Fig. 5.6*) y por punto de muestreo (*Fig. 5.7*). Para simplificar las figuras se han representado únicamente aquellos elementos con EF medio superior a 2. A la vista de los resultados, se puede concluir que la localización espacial del sedimento en el río tiene un efecto mucho más acusado en su composición elemental que la estacionalidad. Los sedimentos recogidos en Ruta 5 y Ruta 12, las dos estaciones de muestreo localizadas en el río Riachuelo, muestran los mayores factores de enriquecimiento para todos los elementos más abundantes, siendo en el caso de As, Co y Sb un enriquecimiento extremadamente alto que puede traducirse en un riesgo potencial para la vida acuática. Los sedimentos recogidos en Colonia Elisa, La Verde, Laguna Blanca y Resistencia también muestran factores de enriquecimiento significativos para el caso del Sb.

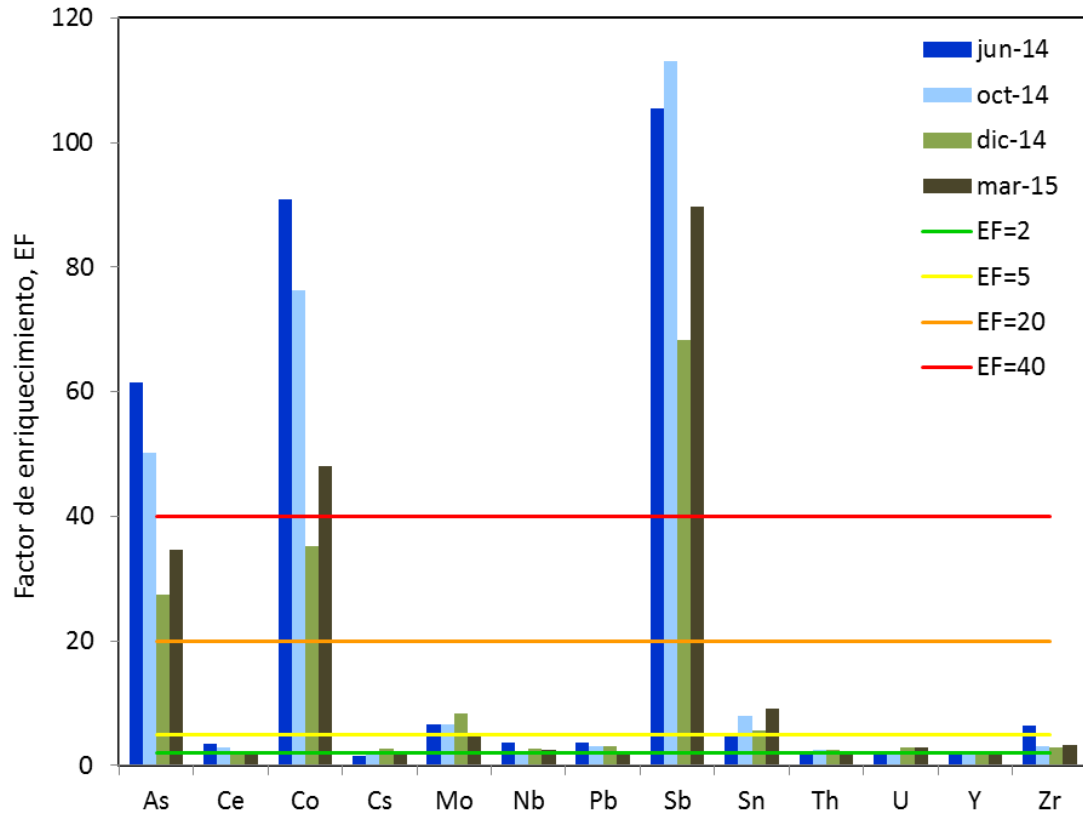


Figura 5.6 Factores de enriquecimiento medios por campaña de muestreo

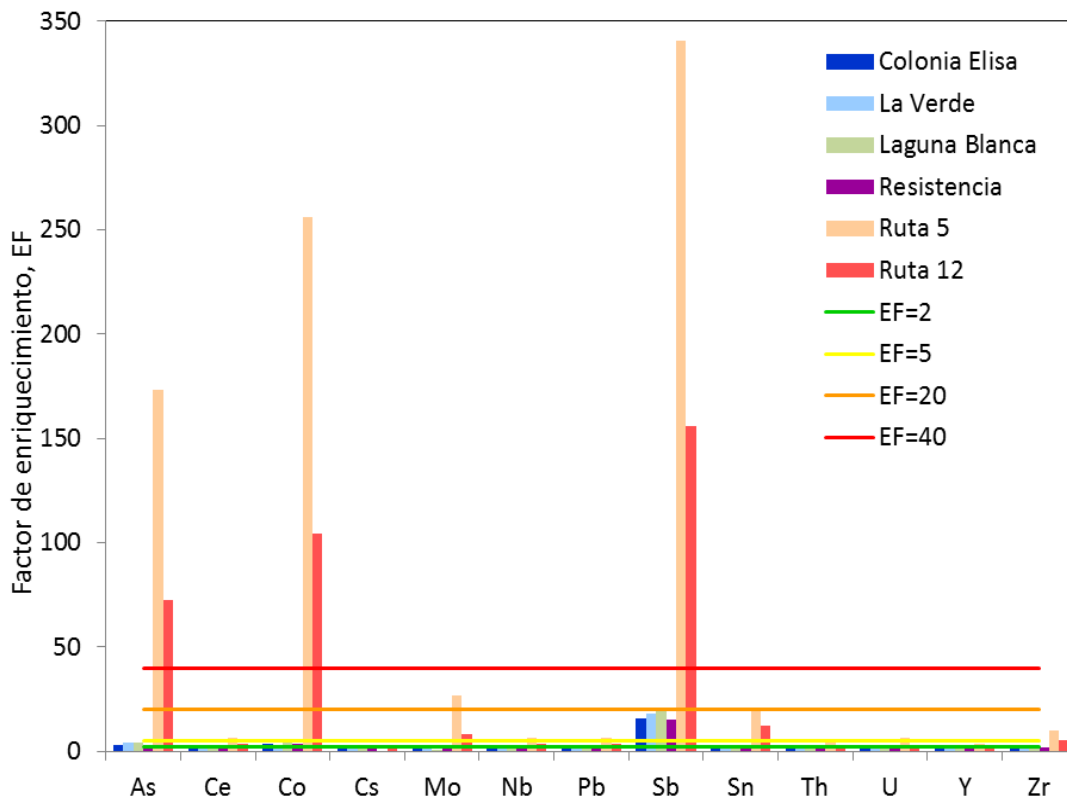


Figura 5.7 Factores de enriquecimiento medios por punto de muestreo

5.5. Relaciones entre los parámetros analizados

Para identificar las correlaciones entre pares de variables se ha empleado el coeficiente de correlación bivariada de Pearson, r , que mide el grado de relación lineal entre dos variables cuantitativas.

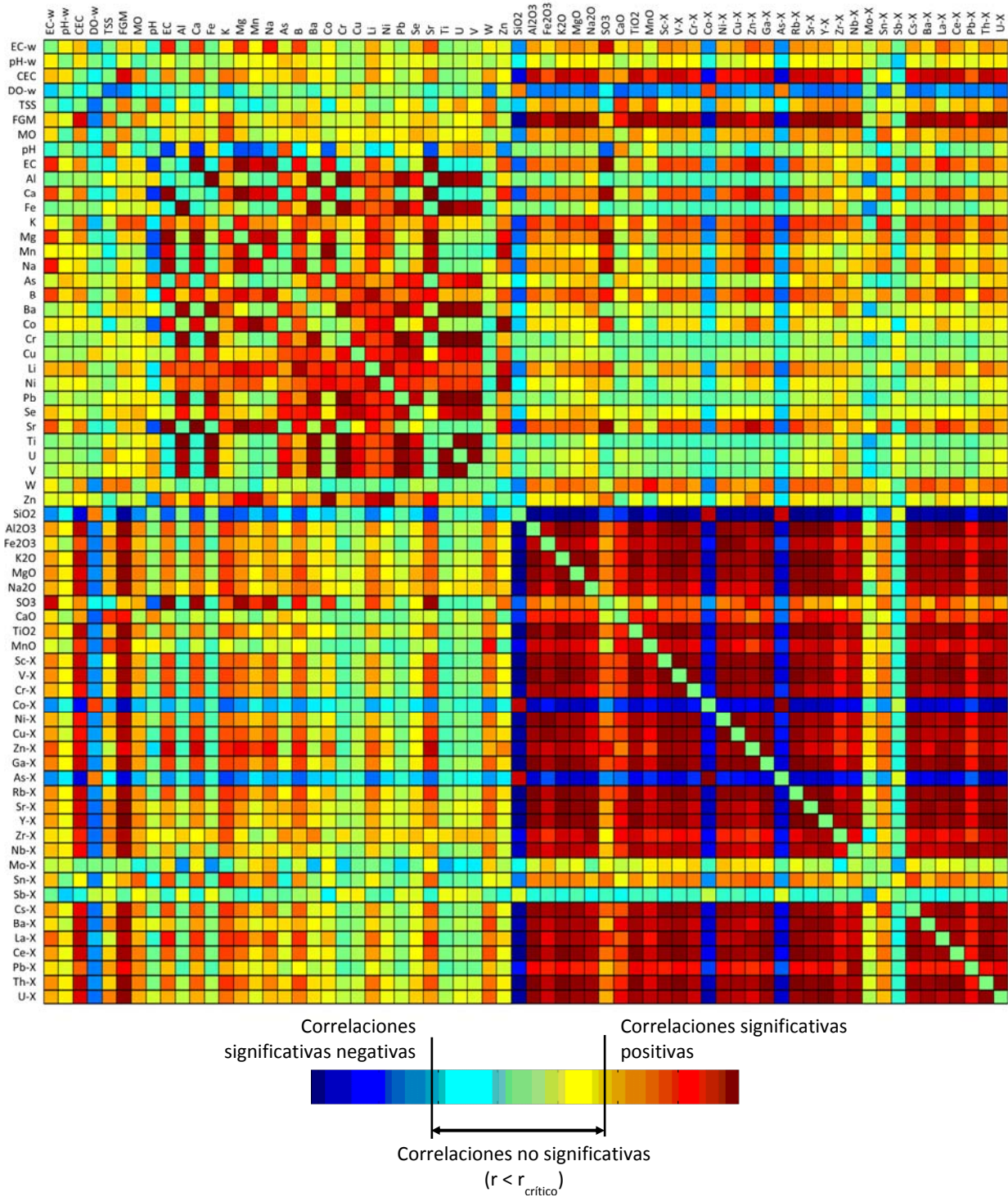


Fig. 5.8 Coeficientes de correlación de Pearson representados en un mosaico de color

Los coeficientes de correlación de Pearson se muestran en la *Fig. 5.8* mediante un mosaico de color. Son correlaciones significativas aquellas con un coeficiente de correlación r mayor que el valor crítico ($r_{\text{crit}}=0,404$ para $n-2=22$ g.d.l. y un nivel de significación $\alpha=0,05$). Los colores rojos indican correlaciones significativas positivas, mientras que los colores azules muestran correlaciones significativas negativas.

Como puede visualizarse en la *Fig. 5.8*, se observan correlaciones positivas significativas entre todos los metales totales ($Me-X$) entre sí, a excepción de Cr y As que presentan correlaciones significativas negativas con las demás variables. También presenta una correlación significativa positiva la capacidad de intercambio catiónico (CEC) con la mayoría de los metales totales así como con los materiales de grano fino (FGM) y los sólidos totales en suspensión (TSS). Esto es lógico ya que a medida que aumenta la concentración de materiales de grano fino y la concentración de sólidos en suspensión aumenta la capacidad de intercambio catiónico, es decir, existen más puntos de anclaje de cationes en la superficie de las partículas de sedimentos y, de esta forma, pueden intercambiarse más cationes. Además, algunos metales solubles en agua (Me) muestran correlaciones positivas significativas entre sí y con algunos metales totales como pueden ser Ti, Sc, V o Cr.

Por otro lado, el oxígeno disuelto en la columna de agua ($DO-w$) muestra correlaciones muy débiles e incluso negativas con el resto de variables analizadas, por lo que será descartado en análisis posteriores. La sílice (SiO_2), por su parte, muestra correlaciones significativas negativas con la mayoría de los metales totales.

Por último, también puede visualizarse que tanto el Mo como el Sb no muestran una correlación significativa con ninguna de las variables analizadas.

5.6. Interpretación de resultados mediante análisis multivariante

El análisis en componentes principales y el análisis de conglomerados o análisis clúster son técnicas estadísticas multivariantes, ampliamente utilizadas en estudios medioambientales, que ayudan a la visualización de las similitudes, diferencias y

relaciones entre las variables y las muestras analizadas. Su aplicación facilitará la interpretación de las relaciones existentes entre las variables hidrogeoquímicas y sedimentológicas del río Negro y del río Riachuelo y a encontrar las similitudes y diferencias entre las muestras. Para ello, los datos experimentales se han estandarizado a media cero y varianza unidad para evitar el efecto de las variables con distintos rangos de concentración y/o órdenes de magnitud.

Para realizar estos cálculos estadísticos se han utilizado los datos obtenidos en la extracción con agua y los obtenidos por Fluorescencia de Rayos X, los datos de sólidos en suspensión, materia orgánica, CEC y porcentaje de materiales de grano fino en el sedimento, y las variables hidroquímicas disponibles. Además, se ha prescindido de alguna variable que se encontraba en una concentración mínima y homogénea.

5.6.1. ANÁLISIS CLÚSTER

Las relaciones entre variables múltiples son más fácilmente visualizadas empleando técnicas de análisis multivariante como el Análisis Clúster jerárquico no supervisado, que permite agrupar las variables y/o las muestras en base a su similitud. En este trabajo se ha utilizado el método de Ward como método de conglomeración y la distancia euclídea como medida de similitud o distancia.

Los dendrogramas obtenidos, representados en la *Fig. 5.9*, muestran las variables y las muestras analizadas agrupadas por su similitud. Los dendrogramas han sido complementados con herramientas de visualización (mosaico de colores) para facilitar la interpretación de las relaciones entre muestras y variables (Smolinski et al., 2002).

En este mosaico de color, los tonos azul intenso indican valores de concentración mínimos, que van variando hacia tonos amarillos y rojos a medida que aumenta la concentración del parámetro.

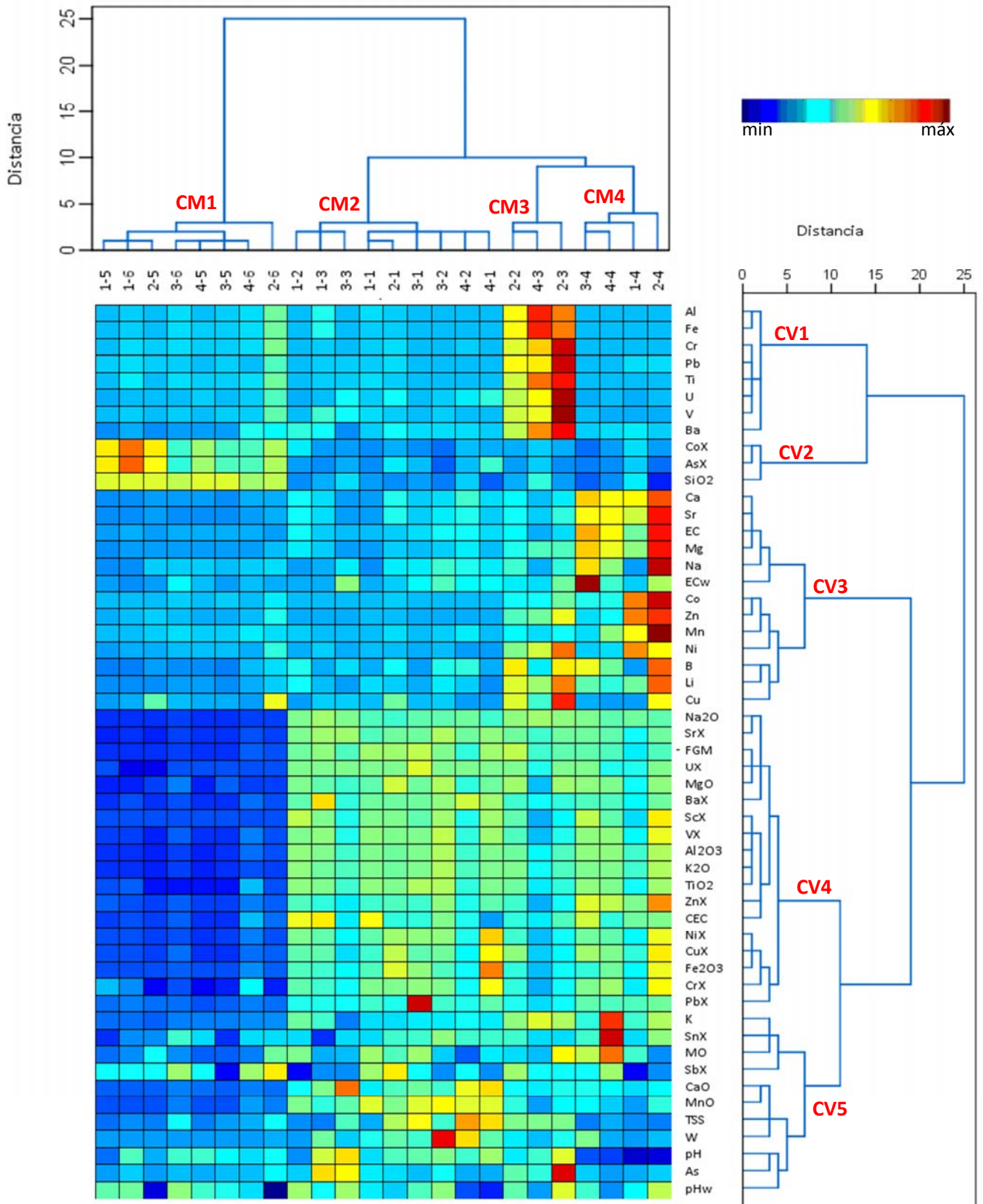


Fig. 5.9 Dendrogramas de las muestras analizadas en el espacio de 53 parámetros físico-químicos, obtenidos por análisis clúster

El dendrograma de las muestras proporciona cuatro agrupamientos principales de las muestras de sedimentos: el CM1 agrupa todas las muestras analizadas en el río Riachuelo (Ruta 5 y Ruta 12) durante las cuatro campañas de muestreo; el CM2 contiene principalmente aquellas muestras tomadas en los puntos de muestreo 1 y 2 (Colonia Elisa y La Verde); el CM3 agrupa las muestras del punto 3 (Laguna Blanca) tomadas en los muestreos de octubre y marzo; y el CM4 agrupa todas las muestras analizadas en el punto de muestreo 4, que corresponde con la ciudad de Resistencia.

Por otra parte, el dendrograma de las variables proporciona cinco conglomerados principales de los parámetros analizados en los sedimentos: el CV1 contiene la mayoría de las variables determinadas en los extractos acuosos; el CV2 agrupa tres variables que corresponden con As-X, Co-X y SiO₂, variables que mostraban abundantes correlaciones negativas con otras variables; el CV3 contiene el resto de variables analizadas en los extractos acuosos y además la conductividad eléctrica determinada en la columna de agua (*EC-w*); el CV4 y CV5 se agrupan a una distancia relativamente próxima y contienen todos aquellos parámetros determinados por FRX así como los materiales de grano fino, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico y los sólidos totales en suspensión.

La interpretación conjunta de los dos dendrogramas se puede realizar fácilmente con ayuda del mapa de color y revela que las muestras agrupadas en CM1 presentan concentraciones relativamente altas de los parámetros agrupados por el clúster CV2 y concentraciones bajas de las variables agrupadas en CV4 y CV5. El grupo de muestras CM2 se caracteriza por concentraciones bajas de las variables CV1, CV2 y CV3, y moderadas de las variables agrupadas en CV4 y CV5. Las muestras del grupo CM3 presentan concentraciones muy altas de los parámetros agrupados por el CV1. Finalmente, el grupo CM4 presenta concentraciones altas de las variables agrupadas en el clúster CV3, en particular la muestra 2.4, tomada en la campaña de muestreo de octubre en Resistencia.

5.6.2. ANÁLISIS EN COMPONENTES PRINCIPALES

A través del análisis en componentes principales (ACP) se pretende lograr una visualización más clara de las interacciones existentes entre las variables químicas de los sedimentos, así como entre las variables geoquímicas e hidroquímicas.

El análisis en componentes principales (ACP) se aplicó a la matriz de datos formada por 53 variables (parámetros físico-químicos) medidas en 4 puntos de muestreo a lo largo del río Negro y en 2 puntos de muestreo a lo largo del río Riachuelo durante 4 campañas de muestreo. La aplicación del método de análisis en componentes principales a esta tabla de datos permitió obtener 53 nuevos factores ortogonales o componentes principales (PC, Principal Component), como combinaciones lineales de las variables originales.

La *Fig. 5.10* muestra los valores propios de las nuevas variables o componentes principales.

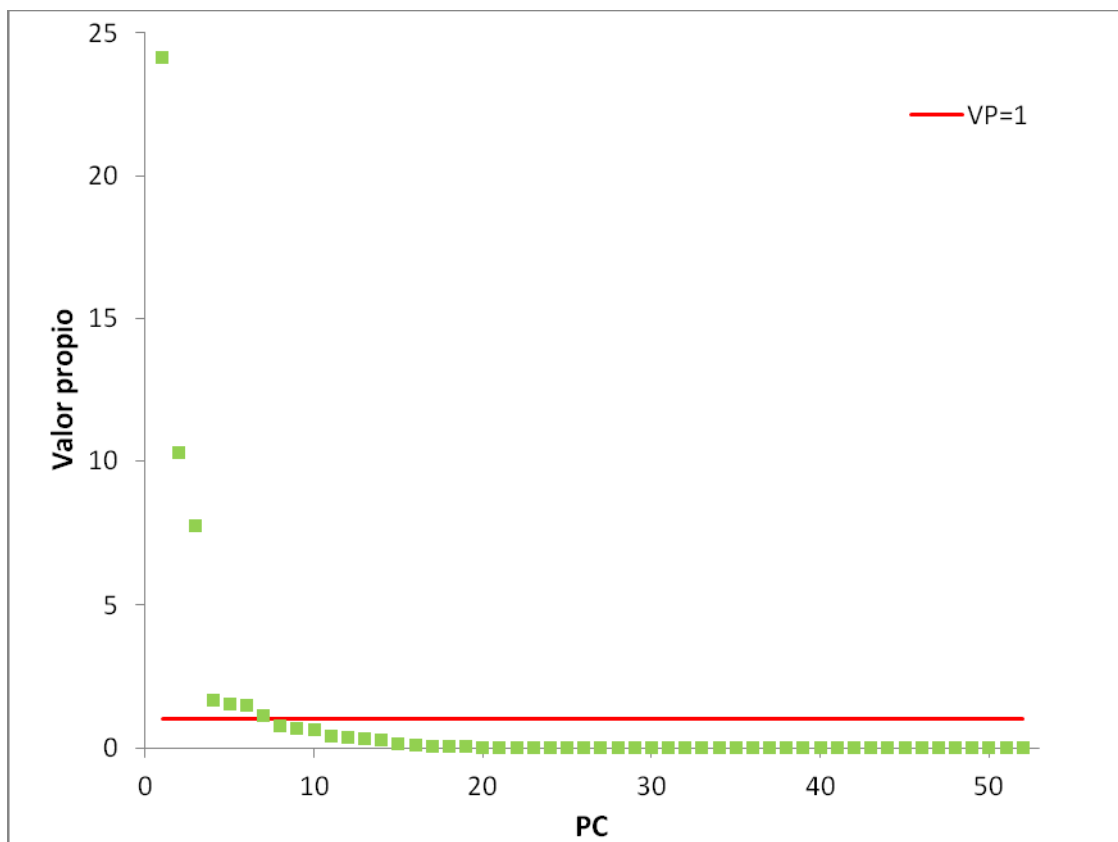


Fig. 5.10 Gráfico de valores propios de los 53 nuevos componentes principales

Los siete primeros PC's tienen un valor propio mayor que la unidad, lo que significa que explican un porcentaje de varianza mayor que un parámetro individual original, por lo que concentran la información de la matriz de datos. Se observa en la *Fig. 5.10* que los tres primeros factores tienen un valor propio muy elevado en comparación con los demás componentes principales, explicando conjuntamente la mayor parte de la varianza total, por lo que solamente se empleará la información contenida en estos tres primeros PC's para visualizar las relaciones entre muestras y variables.

La *Tabla 5.6* recoge las cargas de los tres primeros PC's, sus valores propios, y los porcentajes de varianza explicada por cada factor y de varianza acumulada. Se han resaltado los parámetros que más contribuyen a cada uno de los nuevos PC's.

Tabla 5.6 Componentes principales para variables analizadas

Parámetro	PC1	PC2	PC3
EC-w	0,526	-0,043	0,256
pH-w	0,257	0,102	0,108
CEC	0,811	-0,082	-0,061
DO-w	-0,480	0,199	0,362
TSS	0,336	0,097	-0,618
FGM	0,912	-0,043	-0,355
MO	0,469	0,143	-0,001
pH	-0,073	0,203	-0,831
EC	0,644	-0,159	0,703
Al	0,113	0,921	-0,201
Ca	0,661	-0,122	0,693
Fe	0,113	0,922	-0,198
K	0,703	0,278	0,216
Mg	0,656	0,124	0,702
Mn	0,441	0,046	0,802
Na	0,596	-0,007	0,601
As	0,291	0,654	-0,339
B	0,696	0,375	0,386
Ba	0,335	0,874	-0,200
Co	0,438	0,199	0,770
Cr	0,132	0,968	-0,169
Cu	0,237	0,792	0,137
Li	0,624	0,617	0,449
Ni	0,375	0,723	0,399
Pb	0,176	0,966	-0,132
Sr	0,701	-0,026	0,687
Ti	0,103	0,961	-0,177
U	0,208	0,909	-0,273
V	0,186	0,934	-0,244
W	0,467	-0,240	-0,439

Tabla 5.6 Continuación

Parámetro	PC1	PC2	PC3
Zn	0,417	0,451	0,658
SiO ₂	-0,986	0,109	0,084
Al ₂ O ₃	0,974	-0,126	-0,136
Fe ₂ O ₃	0,851	-0,247	-0,142
K ₂ O	0,970	-0,105	-0,162
MgO	0,950	-0,049	-0,183
Na ₂ O	0,921	0,089	-0,212
CaO	0,634	-0,194	-0,491
TiO ₂	0,945	-0,161	-0,185
MnO	0,731	-0,322	-0,496
Sc-X	0,937	-0,250	-0,034
V-X	0,962	-0,211	-0,090
Cr-X	0,885	-0,267	-0,044
Co-X	-0,881	0,054	0,216
Ni-X	0,918	-0,249	-0,127
Cu-X	0,931	-0,204	-0,001
Zn-X	0,941	-0,188	0,270
As-X	-0,866	-0,042	0,088
Ba-X	0,889	-0,158	-0,307
Pb-X	0,712	-0,233	-0,169
U-X	0,926	-0,058	-0,298
Sr-X	0,939	-0,041	-0,293
valor propio	24,141	10,305	7,718
% varianza explicada	46,4	19,8	14,8
% varianza acumul.	46,4	66,2	81,1

Teniendo en cuenta esto, se han representado los factores PC2 y PC3 frente al componente principal PC1. Las Fig. 5.11 y 5.12 muestran los gráficos de cargas, es decir, la representación de las variables originales en el espacio bidimensional definido por dos componentes principales; en el primer caso PC1 y PC2, y en el segundo caso PC1 y PC3.

En la Fig. 5.11 se identifican 3 grupos de variables que coinciden con los grupos de variables determinados en el análisis clúster. Por un lado, aparecen todas aquellas variables determinadas por FRX (CV4 y CV5); por otro lado, aparecen las variables analizadas en los extractos acuosos (CV1); y por último, aparecen un grupo de tres variables (CV2) que corresponden con Co, As y sílice determinados por FRX. El grupo CV3 identificado en el clúster de variables no se aprecia bien agrupado en esta figura.



Figura 5.11 Coeficientes de las variables en el espacio bidimensional de PC1 y PC2



Figura 5.12 Coeficientes de las variables en el espacio bidimensional de PC1 y PC3

En la *Fig. 5.12* también se identifican 3 grupos de variables que coinciden con los grupos de variables determinados en el análisis clúster. Por un lado se agrupan las variables determinadas por FRX (CV4 y CV5); por otro lado, aparecen agrupadas, al igual que en el clúster de variables CV3, los extractos acuosos; el resto de elementos solubles en agua no aparecen agrupados claramente, pero se corresponden con el clúster de variables CV1; y por último, aparece un grupo de tres variables (CV2) que corresponden con Co, As y sílice, determinados por FRX.

En ambos casos, el oxígeno disuelto no se agrupa con ninguna variable, como se había predicho a partir de la matriz de correlación.

Además, aparecen separados, en planos opuestos, los sólidos totales en suspensión (TSS) y los materiales de grano fino (FGM) de la conductividad eléctrica determinada en la columna de agua (EC-w); esta variación negativa ilustra los procesos de coagulación-floculación que experimentan los sólidos suspendidos por efecto del aumento de la concentración salina del agua ya que un incremento de la concentración iónica favorece la coagulación de las partículas finas, dando lugar a partículas de mayor tamaño, más fácilmente sedimentables, con la consiguiente disminución de la concentración de partículas en suspensión.

Las *Fig. 5.13* y *5.14* muestran las puntuaciones o scores de las muestras en los tres primeros PC's, es decir, son una representación de las muestras en el espacio bidimensional definido por dos componentes principales; en el primer caso PC1 y PC2, y en el segundo caso PC1 y PC3.

En la *Fig. 5.13* se visualizan dos grupos de muestras, que coinciden con las agrupaciones observadas en el análisis clúster (CM1 y una mezcla de CM2-CM3-CM4). Aparecen agrupadas y separadas de los demás grupos los puntos de muestreo 5 y 6 que corresponden con los puntos de muestreo localizados en el río Riachuelo. El otro grupo de muestras aglutina los puntos de muestreo localizados en el río Negro.

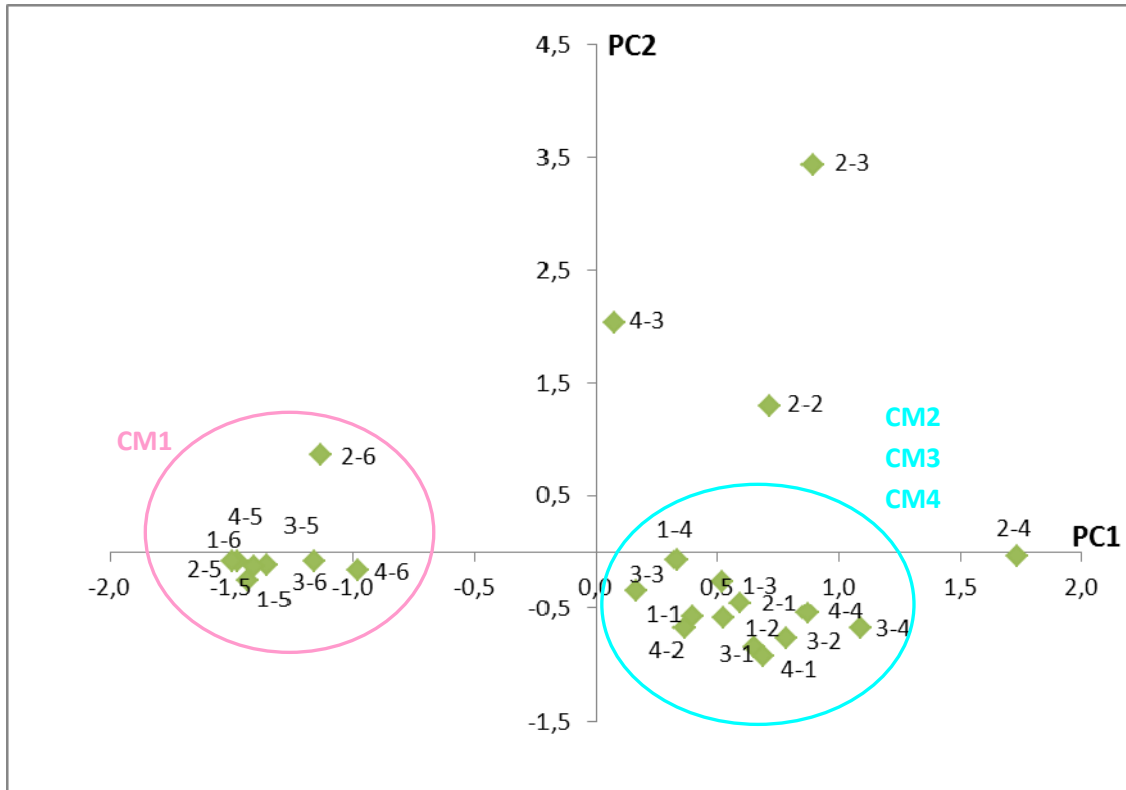


Fig. 5.13 Puntuaciones de las muestras en el espacio bidimensional de PC1 y PC2

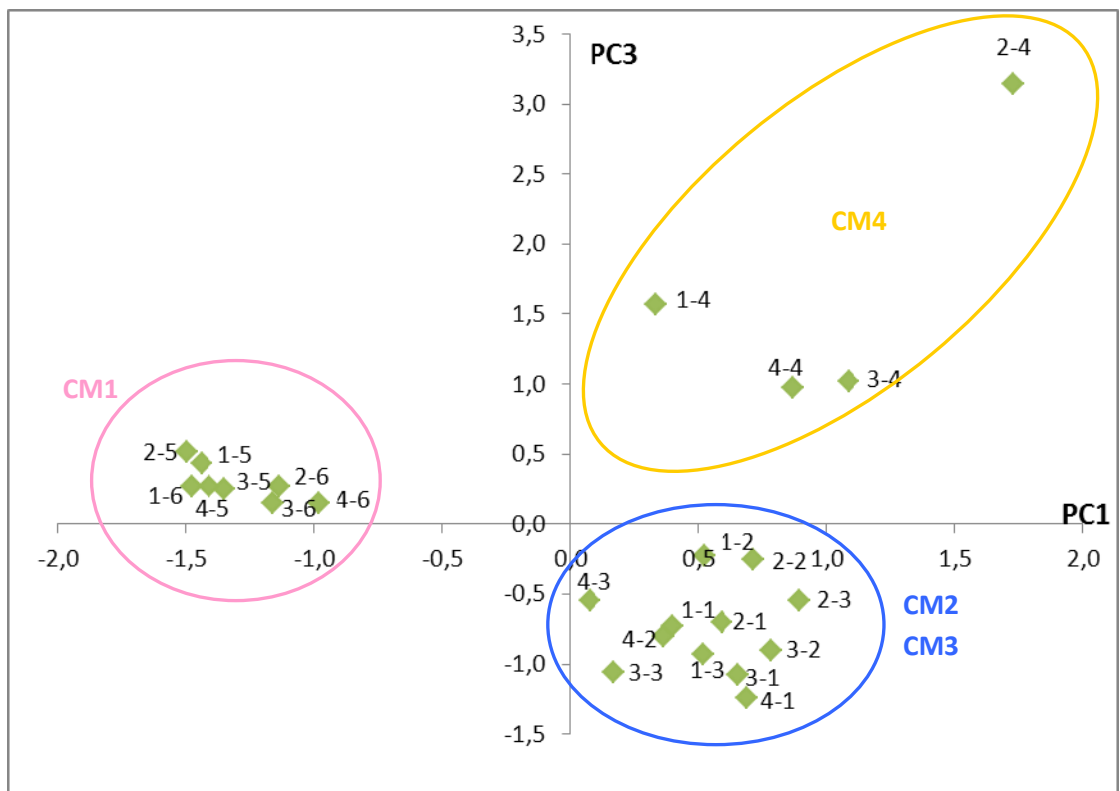


Fig. 5.14 Puntuaciones de las muestras en el espacio bidimensional de PC1 y PC3

En la *Fig. 5.14* se visualizan tres agrupaciones de muestras, que coinciden con tres de los cuatro grupos de muestras determinados en el análisis clúster (CM1, CM2-CM3 y CM4). De nuevo aparecen agrupadas y separadas de los demás grupos las muestras tomadas en el río Riachuelo. Las muestras correspondientes al punto 4 localizado en la desembocadura de río Negro (Resistencia) aparecen formando un grupo no muy compacto. Por último, aparecen agrupadas las muestras correspondientes a los otros tres puntos de muestreo localizados en el cauce del río Negro (Colonia Elisa, La Verde y Laguna Blanca).

Se han representado, en el espacio bidimensional de los tres primeros componentes principales, las puntuaciones obtenidas para las muestras de acuerdo a su localización o punto de muestreo (*Fig. 5.15*) y teniendo en cuenta la campaña de muestreo (*Fig. 5.16*).

En el gráfico (A) de la *Fig. 5.15* se observan dos agrupaciones de puntos de muestreo; por una parte aparecen agrupados los dos puntos de muestreo localizados en el cauce del río Riachuelo, y por lado aparecen mezclados los puntos de muestreo localizados en el río Negro. Sin embargo, en el gráfico (B) ya pueden distinguirse tres grupos de muestras: las muestras correspondientes a los puntos de muestreo de río Riachuelo, las muestras correspondientes a los tres primeros puntos de muestreo de río Negro (Colonia Elisa, La Verde y Laguna Blanca) y, por último, las muestras tomadas en el último punto de muestreo del río Negro, que corresponde con la ciudad de Resistencia, próximo a su desembocadura.

De la observación conjunta de ambas figuras pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Las muestras tomadas en los puntos de muestreo ubicados en el río Riachuelo presentan diferencias notables con respecto a las muestras de río Negro.
- El punto de muestreo localizado en la ciudad de Resistencia, que se ubica cercano a la desembocadura del río Negro, se diferencia de los demás puntos de muestreo de este río. Esto es debido a que en este punto existe mayor actividad humana que altera de forma notable la composición química de las

aguas y, además, recibe mayor influencia de su tributario el río Paraná en épocas de crecidas.

- Los tres primeros puntos de muestreo del río Negro presentan características similares en cuanto a composición química y sedimentológica.
- El efecto de la campaña de muestreo en la caracterización y diferenciación de muestras es mucho menos acusado que la localización dado que no se observan agrupamientos de muestras por campaña. Cabe concluir por tanto que en la composición y características de transporte de los sedimentos de estos dos ríos de llanura, el papel jugado por la geología del entorno y por las actividades humanas que tienen lugar en la cuenca, es predominante frente al efecto del patrón de precipitaciones asociado a la estacionalidad.

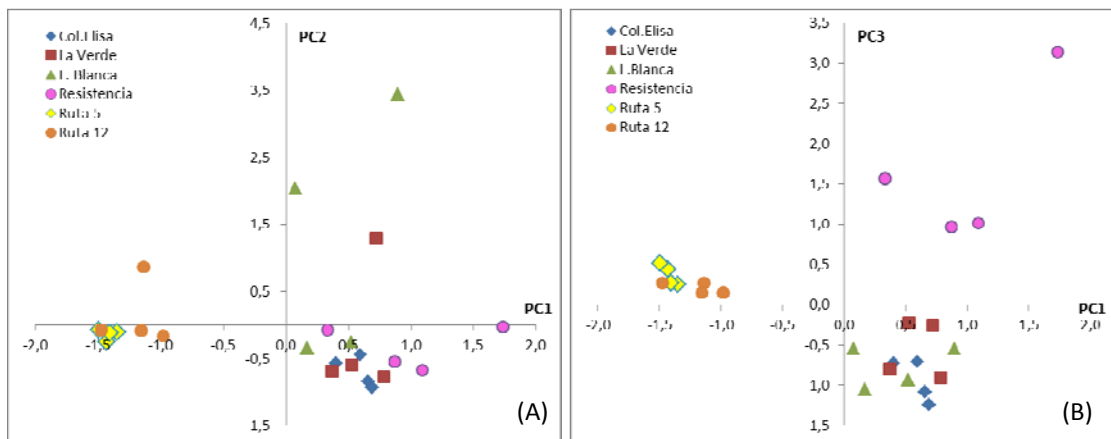


Fig. 5.15 Puntuaciones de las muestras de acuerdo al punto de muestreo. A) En el espacio bidimensional de PC1 y PC2; B) En el espacio bidimensional de PC1 y PC3

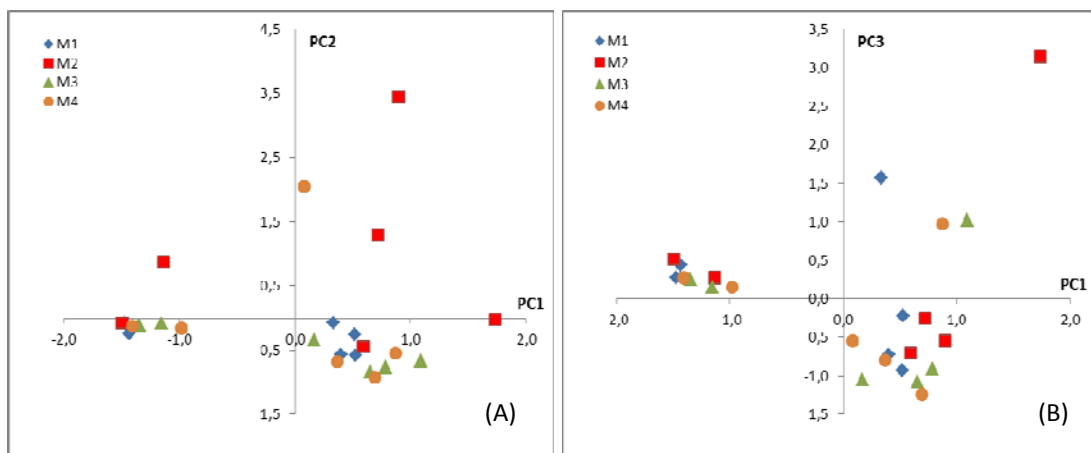


Fig. 5.16 Puntuaciones de las muestras de acuerdo a la campaña de muestreo. A) En el espacio bidimensional de PC1 y PC2; B) En el espacio bidimensional de PC1 y PC3

6. CONCLUSIONES

Este trabajo analiza la hidrogeoquímica de dos ríos de llanura y estudia las variaciones ocurridas a lo largo del eje longitudinal del cauce de ambos ríos. Con este objetivo general se han determinado diferentes parámetros físico-químicos en los sedimentos de ambos cauces. El uso de herramientas estadísticas en la interpretación de los resultados experimentales obtenidos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- En los extractos obtenidos por lixiviación con agua de los sedimentos, la abundancia catiónica ha sido Na>Ca>Al>K>Mg>Fe; mientras que en los extractos en acetato amónico 1M ha sido Ca>Na>Mg>K>Mn>Ba>Fe.
- En los extractos ácidos, obtenidos por digestión con ácido nítrico asistida por microondas, el orden de abundancia de los elementos ha sido Fe>Ca>K>Mg> Na.
- Los contenidos totales de metales obtenidos por FRX han mostrado un orden de abundancia Al>Fe>K>Mg>Na>Ca.
- El análisis estadístico univariante de los datos experimentales utilizando la prueba de significación no paramétrica de Kruskal-Wallis ha demostrado que el factor responsable de la variabilidad observada en la mayoría de los parámetros analizados es la localización del punto de muestreo, es decir, el factor espacial, mientras que el factor campaña que indica la variabilidad estacional es responsable de la variabilidad observada en un número reducido de parámetros entre los que destacan la conductividad eléctrica de la columna de agua así como la cantidad de oxígeno disuelto en la misma. Ambos parámetros están relacionados de forma muy directa con el caudal y la temperatura del cauce, esto es, con la estacionalidad.
- El análisis mineralógico de los sedimentos de fondo de ambos cauces fluviales ha identificado al cuarzo como el mineral más abundante en todos los puntos de muestreo, siendo la única fase mineral identificada en las muestras del río Riachuelo. No presenta variaciones en la concentración a lo largo del eje longitudinal de los ríos y no se aprecian variaciones estacionales en su concentración. Por lo tanto, la composición mineralógica de los sedimentos no parece estar afectada por las variaciones estacionales.

- El fraccionamiento químico de los elementos metálicos en los sedimentos ha mostrado que la digestión ácida de los mismos sólo solubiliza una fracción del metal total. Esto indica que los metales están fuertemente retenidos en la red cristalina de los silicatos, insolubles en ácido nítrico. Además, también muestra que los extractos acuosos y en acetato amónico tienen contenidos similares y representan una fracción insignificante de la fracción total.
- Algunos elementos mayoritarios como Na y Ca, se extraen en una porción elevada en agua y acetato amónico, indicando que se encuentran adsorbidos a la superficie de las partículas de sedimentos o formando compuestos relativamente solubles.
- El análisis estadístico univariante de los datos obtenidos en los extractos acuosos y en acetato amónico utilizando una prueba de significación estadística (Prueba de los rangos con signo de Wilcoxon) ha demostrado que existen diferencias significativas entre los contenidos de elemento lixiviado con ambos extractantes, siendo generalmente mayores las cantidades de metal extraídas en acetato amónico.
- El factor de enriquecimiento (EF), calculado a partir de los contenidos totales determinados en los sedimentos utilizando como elemento de referencia el aluminio, ha mostrado la abundancia relativa de los elementos en las muestras de sedimentos. Se ha determinado un enriquecimiento extremadamente alto de los sedimentos para As, Co y Sb; un enriquecimiento significativo para Mo y Sn; y un enriquecimiento moderado de elementos como Nb, Pb, U o Zr.
- Los factores de enriquecimiento medios han demostrado que la localización espacial del sedimento en el río tiene un efecto mucho más acusado en su composición elemental que la estacionalidad, siendo los puntos de muestreo ubicados en el río Riachuelo las estaciones de muestreo con mayores factores de enriquecimiento para elementos perjudiciales como As, Co y Sb, lo que se traduce en un riesgo potencial para la vida acuática.
- Correlaciones entre variables: Existen correlaciones positivas significativas entre los contenidos totales de la mayor parte de metales analizados. Se aprecian correlaciones significativas positivas de la capacidad de intercambio catiónico con la

mayoría de los metales totales así como con los materiales de grano fino y con los sólidos totales en suspensión..

- A partir del análisis estadístico multivariante (análisis en componentes principales y análisis clúster) se ha concluido que:
 - a) El punto de muestreo ubicado aguas abajo de la ciudad de Resistencia, cerca de la desembocadura del río Negro, presenta un comportamiento diferencial, con concentraciones elevadas de la mayoría de los metales extraíbles con agua. Esto puede ser debido a una mayor influencia antrópica que contamina aguas y sedimentos, presentando estos mayores niveles de metales adsorbidos que aún no han entrado a formar parte de la estructura cristalina de las partículas.
 - b) Los puntos de muestreo ubicados aguas arriba de la ciudad de Resistencia presentan características similares en cuanto a composición química y sedimentológica.
 - c) Las estaciones de muestreo ubicadas en el cauce del río Riachuelo presentan concentraciones elevadas de metales como Co y As, lo que justifica los factores de enriquecimiento extremadamente elevados en estos puntos. Por otro lado, estos metales aparecen en la fracción residual, no lixiviable, lo que indica el origen geológico de estos elementos traza.
 - d) Las estaciones de muestreo ubicadas en el río Negro presentan diferencias notables con respecto a las ubicadas en el río Riachuelo.
 - e) La estacionalidad parece ser un factor menos influyente que el factor espacial en la composición y granulometría de los sedimentos del área investigada.

A partir de estas conclusiones se resume que, tanto la composición hidrogeoquímica del río Negro como la del río Riachuelo se ven influenciadas por factores espaciales (longitudinales) y, en menor medida, estacionales. En el caso del río Negro, la variabilidad espacial en la composición de los sedimentos viene determinada por la intensa acción antrópica a la que se ve sometido a su paso por la ciudad de Resistencia, el mayor núcleo urbano de la zona.

A pesar de que discurren por terrenos relativamente próximos, las diferencias entre los sedimentos de los ríos Negro y Riachuelo son notables. Para entender mejor estas

diferencias se hace necesario un estudio de la geología y geoquímica de sus respectivas cuencas.

La orografía plana de las cuencas de ambos ríos determina un flujo de agua lento que se traduce en largos tiempos de residencia del agua, lo que aumenta los procesos de intercambio de iones entre los sedimentos y la columna de agua, y la sedimentación de los materiales de grano fino causadas por los procesos de coagulación y agregación de las partículas.

Este trabajo pone de relieve la importancia de los factores espaciales y antrópicos para entender y predecir las variaciones producidas en la composición química de los sedimentos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abarca Gutiérrez, M.R.V. and Suárez Alonso, M.L. (2007) Un modelo conceptual sobre el funcionamiento de los ríos mediterráneos sometidos a perturbaciones naturales (riadas y sequías). *Limnética*, 26: 277-292.
- Adánez, P.; García Cortés, A.; Locutura, J. (2009) La geoquímica en los sedimentos de la llanura de inundación del Manzanares como medio para evaluar el impacto ambiental. *Bol. Geológico y Minero* 120(1): 69-80.
- Alonso Castillo, M.L.; Sánchez Trujillo, I.; Vereda Alonso, E.; García de Torres, A.; Cano Pavón, J.M. (2013) Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76: 427-434.
- APHA, AWWA, WEF (1998) Standard methods for examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington D. C.
- Atkinson, C.A.; Jolley, D.F.; Simpson, S.L. (2007) Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 69: 1428-1437.
- Barranquero, R.S.; Pardo, R.; Varni, M.; de Galarreta, A.R.; Vega, M. (2014) Modelling of the groundwater hydrological behaviour of the Languey creek basin by using N-way multivariate methods. *Hydrological Processes*, 28: 4743-4755.
- Bergues Garrido, P.S. Evaluación de metales pesados en los suelos del coto minero manganesífero Cristo-Barracas. *Minería y Geología*, 27: 43-57.
- Birch, G.F.; Taylor, S.E.; Matthai, C. (2001) Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental Pollution*, 113: 357-372.
- Carver, R. E. (1971) Procedures in sedimentary petrology. (Ed.) Robert E. Carver. Wiley-Interscience.
- Chapman, H.D. (1965) Cation-exchange capacity. En: C.A. Black (ed.). *Methods of soil analysis - Chemical and microbiological properties*. *Agronomy* 9:891-901.
- Cid, F.D.; Antón, R.I.; Pardo, R; Vega, M; Caviedes-Vidal, E. (2011) Modelling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Analytica Chimica Acta*, 705: 243-252.
- Clarke, F.W. (1889) The relative abundance of the chemical elements. *Phil. Soc. Washington Bull*, 11: 131-142.
- Clarke, F.W. and Washington, H.S. (1924) The composition of the Earth's crust. *USGS Professional Paper*, 127: 117.

- Condie, K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104: 1-37.
- Del Águila Juárez, P.; Lugo de la Fuente, J.; Vaca Paulín, R. (2005) Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia Ergo Sum*, 12: 155-161.
- Depetris, P. J.; Pasquini, A.I. (2007) The Geochemistry of the Paraná River: An Overview. En: *The Middle Paraná River: Limnology of a Subtropical Wetland*, 6: 143-174.
- Elosegi, A.; Butturini, A.; Armengol, J. (2009) El caudal circulante. En: Elosegi, A. y Sabater, S. (Eds.): *Conceptos y técnicas de ecología fluvial*: 4: 51-69pp.
- Fu, J.; Zhao, C.; Luo, Y.; Liu, C.; Kyzas, G.Z.; Luo, Y.; Zhao, D.; An, S.; Zhu, H. (2014) Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. *J. of Hazardous Materials*, 270: 102-109.
- Gao, S.; Luo, T.C.; Zhang, B.R.; Zhang, H.F.; Han, Y.W.; Hu, Y.K.; Zhao, Z.D. (1998) Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62: 1959-1975.
- Gimenez-Forcada, E. and Vega-Alegre, M. (2015) Arsenic, barium, strontium and uranium geochemistry and their utility as tracers to characterize groundwaters from the Espadan-Calderona Triassic Domain, Spain. *Science of the Total Environment*, 512: 599-612.
- Helena, B.; Pardo, R.; Vega, M.; Barrado, E.; Fernandez, J.M.; Fernandez, L. (2000) Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research*, 34: 807-816.
- Ho, H.H.; Swennen, R.; Cappuyns, V.; Vassilieva, E.; Neyens, G.; Rajabali, M.; Tran, T.V. (2013) Geogene versus anthropogene origin of trace metals in sediments in Cua Luc Estuary and Ha Long Bay, Vietnam. *Estuaries and Coasts*, 36: 203-219.
- Huang, H.Q.; Hilldale, R.C.; Greimann, B.P. (2006) Cohesive sediment transport. En: *Reclamation Managing Water in the West* (Ed.): *Erosion and Sedimentation Manual*, 4: 1-54.
- Jin, Z.; You, C.; Yu, T.L.; Wang, B.S. (2010) Sources and flux of trace elements in river water collected from the Lake Qinghai catchment, NE Tibetan Plateau. *Applied Geochemistry*, 25: 1536-1546.
- Kumarasamy, K.; Belmont, P. (2014) Quantifying uncertainty and variability in sediment yield estimates in Le Sueur River Basin. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, abstract #EP51E-3578.

- Kumarasamy, P.; James, R.A.; Dahms, H.; Byeon, C.; Ramesh, R. (2014) Multivariate water quality assessment from the Tamiraparani river basin, Southern India. *Environmental Earth Sciences*, 71: 2441-2451.
- Lafleur, A.E.; Marea Llanos, M.; Santa Cruz, J.N. (1980) Métodos granulométricos y determinaciones texturales. En: Normas y procedimientos. Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Hídricas, 9-20.
- Livingstone, D. A. (1963) Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry. US Geology Survey Prof. Paper 440 G: G1–G64.
- López Julián, P.L.; Mandado Collado, J.M. (2002) Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicaciones en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos*, 58: 133-144.
- Loska, K.; Wiechula, D.; Korus, I. (2004) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30: 159-165.
- Luoma, S.N. and Rainbow, P.S. (2005) Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science & Technology*, 39: 1921-1931.
- MAPA, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1994) Métodos oficiales de análisis, Tomo III. Madrid, 205-285.
- Massart, D.L.; Vandeginste, B.G.M.; Buydens, L.M.C.; De Jono, S.; Leqy, P.J.; Smeyers-Verbeke, J. (1997) Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Parts A and B, Elsevier, Amsterdam.
- Ministerio de Salud y Ambiente de la Nación (MSAN), Organización Panamericana de la Salud (OPS), Prefectura Naval Argentina (PNA), Universidad Nacional de La Plata (UNLP) (2005) Caracterización sanitaria y ambiental de las aguas en tramos específicos de los Ríos Paraná y Paraguay y sus afluentes. Informe técnico: 90pp
- Nagano, T.; Yanase, N.; Tsuduki, K.; Nagao, S. (2003) Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate. *Environmental International*, 28: 649-658.
- Nanson, G.C. (2013) Anabranching and Anastomosing Rivers. En: John F. Shroder (Ed.) *Treatise on Geomorphology*, 9: 330-345.
- Nanson, G.C.; Gibling, M.R. (2004) Rivers and Alluvial Fans. Major article for *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*, (Ed.) G. Middleton, Kluwer, 568-583.
- Neiff, J.J. (1986) Sinópsis ecológica y estado actual del Chaco Oriental. *Revista Ambiente Subtropical*, 5-35.

- Orfeo, O.; Stevaux, J. (2002) Hydraulic and morphologic characteristics of middle and upper reaches of the Paraná River (Argentina and Brazil). *Geomorphology*, 44: 309-322.
- Palleiro, L.; Rodríguez-Blanco, M.L.; Taboada-Castro, M.M. and Taboada-Castro, M.T. (2014) Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18: 3663-3673.
- Paoli, C.; Giacosa, R. (1983) Necesidades de investigaciones hidrológicas en áreas de llanuras. En: *Hidrología de Grandes Llanuras Vol. I: Argentina*, UNESCO, 119-156.
- Paramasivam, K.; Ramasamy, V.; Suresh, G. (2015) Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of Surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137: 397-407.
- Pardo, R.; Helena, B. A.; Cazorro, C.; Guerra, C.; Debán, L.; Guerra, C. M.; Vega, M. (2004) Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure, *Analytica Chimica Acta*, 523: 125-132.
- Pehlivan, R. (2010) The effect of weathering in the Buyukmelen River basin on the geochemistry of suspended and bed sediments and the hydrogeochemical characteristics of river water, Duzce, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39: 62-75.
- Rath, P.; Panda, U.C.; Bhatta, D.; Sahu, K.C. (2009) Use of sequential leaching, mineralogy, morphology and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediment-A case study: Brahmani and Nandira Rivers, India. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 632-644.
- Rauret, G. (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449-455.
- Reis, A.; Parker, A.; Alencao, A. (2014) Storage and origin of metals in active stream sediments from mountainous rivers: A case study in the River Douro basin (North Portugal). *Applied Geochemistry*, 44: 69-79.
- Rodríguez-Barroso, M.R.; García-Morales, J.L.; Coello Oviedo, M.D.; Quiroga-Alonso, J.M. (2010) An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163: 489-501.
- Ruberto, A. R. (1999) *Hidroquímica de la cuenca del río Negro (Chaco)*. Trabajo fin de Máster.

- Sabater, S.; Elosegui, A. (2009) Presentación: importancia de los ríos. En: Elosegui, A. y Sabater, S. (Eds.): Conceptos y técnicas de ecología fluvial Fundación BBVA. España.
- Saeedi, M. and Jamshidi-Zanjani, A. (2013) Metal pollution assessment and multivariate analysis in sediment of Anzali international wetland. *Environmental Earth Sciences*, 70: 1791-1808.
- Schulze, D.G. (2002) An introduction to soil clay mineralogy. En: J.B. Dixon and D. G. Schulze (Eds.). En: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI. 1-35.
- Shumilin, E.N.; Carriquiri, J.D.; Camacho-Ibar, V.F.; Sapozhnikov, D.; Kalmykov, S.; Sánchez, A.; Aguiñiga-García, S.; Sapozhnikov, Y. (2002) Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry*, 79: 113-131.
- Shutherland, R.A. (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39: 644-627.
- Simpson, S.L. and King, C.K. (2005) Exposure-Pathway models explain causality in whole-sediment toxicity tests. *Environmental Sciences and Technology*, 39: 837-843.
- Smolinki, A.; Walczak, B.; Einax, J.W.; (2002) Hierarchical clustering extended with visual complements of environment data set. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 64: 45-54.
- Suárez, P.; Sartirana, M.; Orfeo, O. (2010) Caracteres sedimentológicos de ambientes fluviales de la llanura subtropical chaqueña (Argentina). *Acta Geológica Lilloana*, 22 (1): 34-45.
- Sundaray, S.K.; Nayak, B.B.; Lin, S.; Bhatta, D. (2011) Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1837-1846.
- Superville, P.J.; Prygiel, E.; Magnier, A.; Lesven, L.; Gao, Y.; Baeyens, W.; Ouddane, B.; Dumoulin, D.; Billon, G. (2014) Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deule River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. *Science of the Total Environment*, 470-471: 600-607.
- Suresh, G.; Sutharsan, P.; Ramasamy, V.; Venkatachalapathy, R. (2012) Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84: 117-124.
- Symader W.; Bierl, R.; Kurtenbach, A.; Krein, A. (2007) The relevance of River Bottom Sediments for the transport of Cohesive Particles and Attached contaminants. En:

- Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers. An Interdisciplinary Approach. Springer, Environmental Science and Engineering.
- Syvitski, J.P.M.; Kettner, A.J.; Correggiari, A.; Nelson, B.W. (2005) Distributary channels and their impact on sediment dispersal. *Marine Geology*, 222-223: 75-94.
- Syvitski, James P.M.; Vörösmarty, C.J.; Kettner, A.J.; Green, P. (2005) Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science*, 308: 376-380.
- Tang, Q.; Bao, Y.; He, X.; Zhou, H.; Cao, Z.; Gao, P.; Zhong, R.; Hu, Y.; Zhang, X. (2014) Sedimentation and associated trace metal enrichment in the riparian zone of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*, 479-480: 258-266.
- Tarbutck, E.J.; Lutgens, F.K. (2005) *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física*. 8ª Ed. Capítulo 16.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Geophysics*, 33: 241-265.
- Tribovillard, Algeo, N.; Lyons, T.J.; Riboulleau, A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, 232: 12–32.
- USEPA (1994) Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., 1994.
- Vega, M.; Pardo, R.; Barrado, E.; Debán, L. (1998) Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, 32: 3581-3592.
- Viers, J.; Dupré, B.; Gaillardet, J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, 407: 853-868
- Walling, D.E. and Fang, D. (2003) Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, 39: 111-126.
- Wang, C.; Liu, S.; Zhao, Q.; Deng, L.; Dong, S. (2012) Spatial variation and contamination assessment of heavy metals in sediments in the Manwan Reservoir, Lancang River. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 82: 32-39.
- Webber, H.H.; Thurman, H.V. (1991) *Marine Biology*. 2nd ed., Harper Collins College Publ.
- Wiens, J.A. (2002) Riverine landscapes: taking landscape ecology into the water. *Freshwater Biology*, 47: 501-515.

- Yuan, X.; Zhang, L.; Li, J; Wang, C.; Ji, J. (2014) Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. *Catena*, 119: 52-60.
- Zhang, C.; Yu, Z.; Zeng, G.; Jiang, M. ; Z. Yang, F. Cui (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73: 270-281.
- <http://www.uaeh.edu.mx/docencia/Tesis/icbi/maestria/documentos/Tecnicas%20estadisticas.pdf> (última visita 02/06/2015)
- http://www.uclm.es/profesorado/mdsalvador/58109/teoria/anova_un_factor-lectura.pdf (última visita 03/06/2015)
- <http://miprimerseminariodeestadistica.blogspot.com.es/2012/05/17052012-prueba-h-de-kruskal-wallis-la.html> (última visita 03/06/2015)
- http://www.academia.edu/3412742/The_Middle_Paran%C3%A1_River_limnology_of_a_subtropical_wetland (última visita 01/06/2015)
- <http://mapoteca.educ.ar/mapa/chaco/> (última visita 06/06/2015)
- http://www.insugeo.org.ar/libros/misc_21/09.htm (última visita 06/03/2015)
- <http://www.uciencia.uma.es/Coleccion-cientifico-tecnica/Mineralogia> (última visita 07/06/2015)

ANEXOS

ANEXO I: TABLAS DE DATOS

**Algunos valores se han ocultado hasta que el trabajo sea publicado.*

ANEXO I. Tabla 1 Parámetros físico-químicos analizados en los sedimentos.

Punto de muestreo	Fecha	Campaña	Localización	CEC	MO	Humedad	pH	CE
				meq Na/100g	mg/kg	%		μS/cm
Colonia Elisa	Jun-14	1	1	27,66	2,31	1,82	6,53	96,00
La Verde			2	27,12	2,03	3,85	5,87	467,00
L. Blanca								
Resistencia								
Ruta 5								
Ruta 12			6	3,45	0,34	0,16	7,42	27,10
Colonia Elisa	Oct-14	2	1	16,42	1,75	1,70	7,35	215,50
La Verde			2	16,28	0,95	2,12	6,65	374,00
L. Blanca								
Resistencia								
Ruta 5								
Ruta 12			6	5,36	2,00	0,26	6,87	24,00
Colonia Elisa	Dic-14	3	1	16,30	2,37	2,72	7,52	254,00
La Verde			2	20,80	0,86	4,04	7,78	446,00
L. Blanca								
Resistencia								
Ruta 5								
Ruta 12			6	3,70	0,42	0,29	7,25	67,90
Colonia Elisa	Mar-15	4	1	7,94	1,06	3,57	8,11	243,00
La Verde			2	14,83	0,00	2,82	7,21	483,00
L. Blanca								
Resistencia								
Ruta 5								
Ruta 12			6	9,77	0,32	1,71	6,48	52,10

Fecha	Campaña	Localización	Al	u	Ba	u	Ca	u	Fe	u	K	u	Mg	u	Mn	u	Na	u	Sr	u	
					mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	38,773	0,019	0,330	0,005	23,286	0,011	24,421	0,012	60,52	0,03	13,096	0,006	0,254	0,005	16,962	0,008	0,26152	0,00013	
		2	6,539	0,003	0,740	0,005	181,90	0,09	4,3550	0,0021	124,02	0,06	59,79	0,03	1,154	0,005	72,77	0,03	1,7400	0,0008	
		3	132,76	0,06	0,629	0,005	124,14	0,06	92,39	0,04	103,66	0,05	43,984	0,021	0,079	0,005	110,58	0,05	1,2844	0,0006	
		4																			
		5																			
		6	30,459	0,015	0,164	0,005	15,403	0,008	22,984	0,011	9,484	0,005	5,304	0,003	0,113	0,005	1,9175	0,0009	0,15229	0,00007	
Oct-14	2	1	35,71	0,10	0,641	0,008	205	1	25,4	0,3	63	8	43,7	0,5	2,2	0,3	231	8	1,9	0,4	
		2	400,87	0,33	1,368	0,008	158	1	285,7	0,5	144	8	92,9	0,5	4,4	0,3	421	11	1,7	0,4	
		3	599,0	0,5	2,829	0,010	137	1	416,7	0,7	153	8	124,0	0,5	4,9	0,3	398	11	1,7	0,4	
		4																			
		5																			
		6	233,90	0,21	0,537	0,008	46	1	158,4	0,4	24	6	25,0	0,5	1,7	0,4	209	7	0,6	0,7	
Dic-14	3	1	0	3	0,393	0,007	102	12	0,2	0,3	65,5	0,9	26	5	0,04	0,25	224	24	0,9	0,5	
		2	1	6	0,383	0,007	120	12	0,5	0,6	68,9	0,9	39	5	0,76	0,25	431	24	1,4	0,4	
		3	13	14	0,088	0,007	29	12	11	6	16,3	0,8	11	7	0,00	0,00	228	23	0,4	0,7	
		4																			
		5																			
		6	48	13	0,156	0,006	25	12	33	5	15,7	0,8	10	7	2,13	0,25	177	23	0,3	0,9	
Mar-15	4	1	0,20	0,18	0,4	0,4	129	6	0,15	0,16	66	4	28,7	0,7	0	1	234	24	1	2	
		2	0,05	0,04	0,4	0,4	249	6	0,08	0,08	80	4	60,0	0,7	2,8	0,3	343	25	2,1	0,9	
		3																			
		4																			
		5	18	2	0,12	0,12	17	6	14	3	14	4	6,3	0,8	1,2	0,3	174	24	0,2	0,2	
		6	47	2	1	1	40	6	32	3	24	4	13,2	0,7	2,92	0,24	153	23	0	1	

ANEXO I. Tabla 2 Variables químicas determinadas por extracción con agua (mg/kg), expresadas con su correspondiente incertidumbre de medida

Fecha	Campaña	Localización	Ti	u	Zn	u	As	u	B	u	Cd	u	Co	u	Cr	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	0,826	0,008	0,43	0,20	0,04	0,05	0,326	0,017	0,00	0,00	0,002	0,006	0,023	0,006	
		2	0,095	0,008	0,03	0,20	0,023	0,010	0,902	0,022	0,00	0,00	0,000	0,000	0,0038	0,0006	
		3	0,656	0,008	0,01	0,20	0,172	0,016	0,250	0,015	0,00	0,00	0,002	0,006	0,017	0,003	
		4															
		5															
		6	1,437	0,011	0,04	0,20	0,024	0,012	0,000	0,000	0,00	0,00	0,002	0,007	0,029	0,011	
Oct-14	2	1	0,55	0,004	0,1	0,5	0,027	0,003	0,823	0,006	0,000	0,000	0,013	0,005	0,028	0,005	
		2	7,65	0,009	0,8	0,8	0,084	0,003	2,437	0,007	0,001	0,002	0,076	0,005	0,269	0,004	
		3	16,39	0,020	1,2	0,8	0,282	0,003	2,384	0,007	0,002	0,029	0,147	0,005	0,599	0,004	
		4															
		5															
		6	4,81	0,007	0,6	0,9	0,042	0,003	0,577	0,005	0,000	0,001	0,044	0,005	0,180	0,004	
Dic-14	3	1	0,008	0,033	0	0	0,019	0,011	0,210	0,006	0,00	0,00	0,00	0,05	0,001	0,001	
		2	0,017	0,012	0,01	0,03	0,050	0,009	0,920	0,013	0,00	0,00	0,007	0,015	0,004	0,011	
		3	0,309	0,008	0	0	0,159	0,008	0,584	0,011	0,00	0,00	0,00	0,08	0,009	0,028	
		4															
		5															
		6	0,924	0,008	0	2	0,015	0,012	0,075	0,003	0,00	0,00	0,009	0,012	0,034	0,009	
Mar-15	4	1	0,009	0,011	0	0	0,0121	0,0023	0,307	0,011	-	-	0,00	0,000	0,00	0,00	
		2	0,00	0,00	0	0	0,0065	0,0020	0,995	0,014	-	-	0,00	0,000	0,02	0,004	
		3	13,8	0,5	1,1	1,0	0,0666	0,0029	0,670	0,013	-	-	0,065	0,003	0,37	0,005	
		4															
		5															
		6	1,1	0,7	0,02	0,03	0,0151	0,0024	0,376	0,012	-	-	0,0067	0,0016	0,03	0,004	

ANEXO I. Tabla 2 Continuación

Fecha	Campaña	Localización	Cu	u	Li	u	Mo	u	Ni	u	Pb	u	Se	u	U	u	V	u	W	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	0,034	0,008	0,170	0,007	-	-	0,027	0,006	0,01	0,11	0,0	0,0	0,001	0,00	0,086	0,003	0,02	0,0	
		2	0,005	0,010	0,282	0,007	-	-	0,0119	0,0024	0,001	0,001	0,0	0,0	0,000	0,00	0,034	0,004	0,00	0,0	
		3	0,061	0,008	0,121	0,008	-	-	0,029	0,006	0,0	0,4	0,0	0,0	0,001	0,00	0,249	0,003	0,03	0,0	
		4																			
		5																			
		6	0,014	0,009	0,026	0,009	-	-	0,013	0,003	0,014	0,023	0,0	0,0	0,001	0,00	0,063	0,003	0,00	0,0	
Oct-14	2	1	0,275	0,004	0,15	0,008	0,0809	0,0011	0,027	0,003	0,0133	0,0018	0,00	0,03	0,002	0,004	0,057	0,003	0,0300	0,0021	
		2	0,413	0,004	0,70	0,008	0,0634	0,0011	0,143	0,003	0,1129	0,0018	0,011	0,009	0,007	0,003	0,510	0,003	0,0132	0,0019	
		3	0,753	0,004	1,05	0,009	0,4189	0,0013	0,317	0,003	0,2247	0,0017	0,0230	0,0073	0,017	0,003	1,286	0,004	0,0194	0,0020	
		4																			
		5																			
		6	0,430	0,004	0,16	0,008	0,0075	0,0005	0,085	0,003	0,0514	0,0018	0,0080	0,0099	0,004	0,004	0,306	0,003	0,0024	0,0010	
Dic-14	3	1	0,033	0,017	0,069	0,016	0,048	0,006	0,011	0,025	0,000	0,000	0,006	0,009	0,00	0,00	0,024	0,011	0,0261	0,0024	
		2	0,063	0,013	0,204	0,015	0,108	0,006	0,020	0,014	0,002	0,004	0,006	0,009	0,00	0,00	0,064	0,010	0,100	0,003	
		3	0,058	0,013	0,067	0,016	0,026	0,005	0,015	0,017	0,01	0,12	0,005	0,010	0,00	0,02	0,182	0,010	0,0068	0,0012	
		4																			
		5																			
		6	0,038	0,015	0,043	0,018	0,0012	0,0016	0,020	0,014	0,009	0,017	0,00	0,04	0,00	0,00	0,059	0,010	0,00	0,0	
Mar-15	4	1	0,010	0,004	0,008	0,002	0,0542	0,0019	0,0013	0,0002	0,00	0,000	0,002	0,028	0,0034	0,0003	0,01	0,00	0,03	0,01	
		2	0,006	0,003	0,141	0,004	0,0337	0,0017	0,0067	0,0005	0,00	0,000	-0,001	-0,006	0,0018	0,0003	0,01	0,00	0,06	0,01	
		3	0,211	0,008	0,564	0,004	0,0023	0,0003	0,1829	0,0010	0,12	0,002	0,007	0,016	0,0086	0,0003	0,58	0,00	0,01	0,01	
		4																			
		5																			
		6	0,004	0,002	0,068	0,004	0,00	0,0000	0,0113	0,0007	0,00	0,000	0,00	0,04	0,0010	0,0003	0,05	0,00	0,00	0,00	

ANEXO I. Tabla 2 Continuación

Fecha	Campaña	Localización	Ba-Ac	u	Ca-Ac	u	K-Ac	u	Mg-Ac	u	Na-Ac	u	Ti-Ac	u	Al-Ac	u	As-Ac	u	B-Ac	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
jun-14	1	1	50,35	0,12	1799	36	437	12	426	1	227	16	0,00	0,0	0,0	0	0,0	0,00	0,08	0,01	
		2	29,93	0,07	1909	37	442	12	446	1	236	16	0,00	0,0	0,0	0	0,0	0,00	0,21	0,01	
		3	49,54	0,12	3365	50	447	12	368	1	255	16	0,00	0,0	0,0	0	0,1	0,00	0,14	0,01	
		4																			
		5																			
		6	2,94	0,01	196	34	29	9	33	1	179	16	0,00	0,0	0,0	0	0,0	0,00	-0,04	0,00	
oct-14	2	1	32	2	2204	6	250	21	290	1	354	16	0,00	0,0	0,133	0,007	0,04	0,01	0,23	0,004	
		2	22	2	1981	5	265	21	311	1	647	20	0,00	0,0	0,067	0,003	0,02	0,01	0,74	0,010	
		3																			
		4																			
		5																			
		6	10	2	405	3	40	15	83	1	394	16	0,00	0,0	0,067	0,003	0,00	0,00	0	0,0	
Dic-14	3	1	33	2	1882	29	321	2	297	12	318	58	0,01	0,03	0,002	0,007	0,045	0,017	0	0,00	
		2	35	2	2658	30	457	2	612	12	616	59	0,00	0,00	0,002	0,007	0,107	0,018	0,16	0,009	
		3	27	2	2629	30	134	2	326	11	348	57	0,00	0,00	0,00	0,0	0,194	0,019	0	0,00	
		4																			
		5																			
		6	10	2	431	28	40	1	79	13	290	56	0,00	0,01	0,00	0,0	0,018	0,015	0	0,00	
Mar-15	4	1	30,16	0,14	2282	18	326	9	318	2	292	50	0,03	0,03	0,012	0,021	0,043	0,006	1,01	0,03	
		2	26,07	0,13	1806	16	254	9	298	2	358	53	0,00	0,00	0,007	0,008	0,059	0,007	0,64	0,03	
		3																			
		4																			
		5																			
		6	15,36	0,09	650	14	52	6	132	2	165	44	0,00	0,00	0,006	0,006	0,008	0,003	0,195	0,016	

ANEXO I. Tabla 3 Variables químicas determinadas por extracción con acetato amónico 1M (mg/kg), expresadas con su correspondiente incertidumbre de medida

Fecha	Campaña	Localización	Cd-Ac	u	Co-Ac	u	Cr-Ac	u	Cu-Ac	u	Fe-Ac	u	Li-Ac	u	Mn-Ac	u	Mo-Ac	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	0,013	0,002	0,02	0,00	0,0	0,0	0,186	0,006	0,05	0,006	0,27	0,02	29,111	0,113	0,0	0,0	
		2	0,010	0,002	0,00	0,00	0,0	0,0	0,033	0,003	0,05	0,006	0,30	0,02	8,578	0,032	0,0	0,0	
		3	0,006	0,002	0,00	0,00	0,0	0,0	0,132	0,005	0,04	0,005	0,20	0,01	0,898	0,010	0,0079	0,0011	
		4																	
		5																	
		6	0,0010	0,0008	0,00	0,0	0,0	0,0	0,062	0,004	0,0	0,0	0,01	0,00	0,931	0,010	0,0	0,0	
Oct-14	2	1	0,00	0,00	0,046	0,007	0,018	0,004	1,18	0,008	2,84	0,12	0,199	0,022	53,6	0,8	0,053	0,007	
		2	0,00	0,005	0,038	0,006	0,027	0,004	1,12	0,008	2,29	0,11	0,371	0,023	37,2	0,8	0,070	0,007	
		3	0,00	0,00	0,023	0,005	0,017	0,004	1,10	0,008	2,62	0,12	0,276	0,022	18,6	0,8	0,166	0,007	
		4																	
		5																	
		6	0,0	0	0,038	0,006	0,028	0,004	1,24	0,008	0,68	0,13	0,033	0,018	21,2	0,8	0,014	0,007	
Dic-14	3	1	0,010	0,059	0,062	0,019	0	0	0,044	0,017	0,114	0,009	0,157	0,039	0,00	0,00	0,033	0,013	
		2	0,010	0,060	0,050	0,019	0	0	0,056	0,018	0,120	0,008	0,395	0,036	0,00	0,00	0,038	0,013	
		3	0,006	0,178	0,011	0,019	0	0	0,124	0,022	0,099	0,008	0,170	0,038	0,00	0,00	0,013	0,011	
		4																	
		5																	
		6	0,001	0,003	0,024	0,019	0,013	0,002	0,018	0,011	0,088	0,008	0,036	0,058	13,24	0,11	0,0	0,0	
Mar-15	4	1	0,0085	0,0010	0,021	0,007	0,020	0,005	0,050	0,017	0,0425	0,0022	0,128	0,010	12,92	0,04	0,00	0,00	
		2	0,0146	0,0009	0,025	0,007	0,024	0,006	0,032	0,015	0,0263	0,0018	0,224	0,010	37,66	0,11	0,016	0,003	
		3	0,0068	0,0010	0,018	0,007	0,003	0,001	0,041	0,016	0,0238	0,0017	0,106	0,010	8,34	0,03	0,00	0,00	
		4																	
		5																	
		6																	

ANEXO I. Tabla 3 Continuación

Fecha	Campaña	Localización	Ni-Ac	u	Pb-Ac	u	Se-Ac	u	Sr-Ac	u	U	u	V	u	W	u	Zn	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	0,05	0,008	0,036	0,001	0,0	0,0	22,97	0,06	0,008	0,001	0,0069	0,0027	0	0	0,0	0,0	
		2	0,05	0,008	0,012	0,001	0,00	0,0	21,29	0,05	0,013	0,001	0,0055	0,0025	0	0	0,0	0,0	
		3	0,04	0,007	0,00	0,000	0,0	0,0	28,12	0,07	0,025	0,002	0,0382	0,0034	0	0	0,0	0,0	
		4																	
		5																	
		6	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	2,03	0,01	0,000	0,000	0,0043	0,0023	0	0	0,0	0,0
Oct-14	2	1	0,050	0,006	0,117	0,010	0,015	0,017	21,8	0,9	0,020	0,007	0,007	0,008	0,031	0,007	0	0,00	
		2	0,053	0,007	0,175	0,010	0,010	0,016	19,3	0,9	0,022	0,007	0,010	0,008	0,043	0,007	0,03	0,000	
		3	0,040	0,006	0,133	0,010	0,016	0,018	25,4	0,9	0,013	0,007	0,041	0,008	0,023	0,007	0	0,00	
		4																	
		5																	
		6	0,007	0,002	0,101	0,010	0,001	0,007	5	1	0,007	0,007	0,00	0,0	0,026	0,007	0,00	0,000	
Dic-14	3	1	0,044	0,014	0,0	0,00	0,0	0,0	17,9	1,0	0,013	0,023	0,013	0,058	0,00	0,0	0,00	0,0	
		2	0,018	0,009	0,0	0,00	0,0	0,0	31,4	0,9	0,01	0,08	0,022	0,036	0,00	0,0	0,00	0,0	
		3	0,032	0,012	0,0	0,00	0,0	0,0	23,3	0,9	0,033	0,015	0,035	0,030	0,00	0,0	0,00	0,0	
		4																	
		5																	
		6	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	4,8	1,0	0,0	0,3	0,005	0,071	0,00	0,0	0,00	0,0
Mar-15	4	1	0,057	0,003	0,043	0,004	0,00	0,00	19,57	0,17	0,0169	0,0008	0,0138	0,0023	0	0	0,0010	0,0001	
		2	0,082	0,003	0,084	0,005	0,00	0,00	16,95	0,16	0,0161	0,0008	0,0101	0,0023	0	0	0,246	0,008	
		3	0,072	0,003	0,057	0,005	0,00	0,00	12,91	0,14	0,0046	0,0007	0,0080	0,0023	0	0	0,021	0,001	
		4																	
		5																	
		6	0,023	0,002	0,034	0,004	0,00	0,00	0,00	8,17	0,13	0,0061	0,0008	0,0019	0,0028	0	0	0,137	0,006

ANEXO I. Tabla 3 Continuación

Fecha	Campaña	Localización	Al-dig	u	Ba-dig	u	Ca-dig	u	Fe-dig	u	K-dig	u	Mg-dig	u	Mn-dig	u	Na-dig	u	Sr-dig	u	
			g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		g/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	16,55	0,07	0,1671	0,0004	2,62	0,19	19,08	0,07	4,97	0,04	4,10	0,02	0,634	0,001	0,169	0,022	50	4	
		2	9,69	0,04	0,1087	0,0003	2,43	0,19	11,79	0,04	3,17	0,03	3,21	0,02	0,355	0,000	0,173	0,022	44	4	
		3	13,34	0,05	0,1190	0,0003	8,00	0,22	13,91	0,05	3,97	0,03	3,69	0,02	0,303	0,000	0,162	0,022	59	4	
		4	6,81	0,03	0,0568	0,0001	1,48	0,20	8,25	0,03	1,86	0,02	1,94	0,01	0,103	0,002	0,096	0,022	21	4	
		5																			
		6																			
Oct-14	2	1	16,48	0,02	0,12	0,13	7,86	0,21	27,47	0,07	5,78	1,66	3,78	0,09	0,44	0,06	0,8	1,1	7	108	
		2	9,98	0,02	0,06	0,13	3,16	0,21	12,27	0,06	3,89	1,65	3,21	0,09	0,29	0,06	0,9	1,1	2	147	
		3																			
		4																			
		5	0,29	0,02	0,00	0,00	0,04	0,11	0,30	0,05	1,07	1,43	0,02	0,07	0,00	0,00	0,3	0,9	0	0	
		6	1,65	0,02	0,00	0,00	0,59	0,20	1,43	0,06	1,85	1,57	0,16	0,08	0,04	0,06	0,8	1,0	0	0	
Dic-14	3	1	19	1	0,20	0,08	5	1	24,7	0,4	5,44	0,08	4,5	0,4	0,34	0,02	0,3	0,5	59	44	
		2	17	1	0,19	0,08	4	1	20,3	0,3	4,88	0,08	5,3	0,4	0,04	0,02	0,6	0,8	74	41	
		3	8,08	0,99	0,11	0,08	11,87	0,94	10,7	0,3	2,23	0,07	2,9	0,4	0,00	0,00	0,2	0,4	65	39	
		4																			
		5																			
		6	2	1	0,02	0,17	0,4	0,9	1,7	0,4	0,25	0,06	0	2	0,53	0,02	0,011	0,023	5	21	
Mar-15	4	1																			
		2																			
		3	8,95	0,05	0,08	0,01	1,66	0,09	7,85	0,16	2,49	0,04	2,22	0,05	0,19	0,01	0,142	0,008	26	8	
		4	9,72	0,05	0,12	0,01	2,72	0,09	12,23	0,16	2,99	0,04	3,33	0,05	0,18	0,01	0,457	0,008	46	7	
		5	0,17	0,05	0,01	0,01	0,07	0,08	0,28	0,14	0,01	0,21	0	4	0,06	0,01	0,022	0,007	1	1	
		6	5,26	0,05	0,06	0,01	1,12	0,09	4,00	0,14	0,77	0,04	0,60	0,05	0,27	0,01	0,028	0,007	17	9	

ANEXO I. Tabla 4 Parámetros químicos determinados por digestión ácida asistida por microondas, con su correspondiente incertidumbre de medida

Fecha	Campaña	Localización	Ti-dig	u	Zn-dig	u	As-dig	u	B-dig	u	Cd-dig	u	Co-dig	u	Cr-dig	u	Cu-dig	u	Li-dig	u	
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg
Jun-14	1	1	95,2	0,6	36,87	0,16	4,20	0,12	5,84	0,23	0,06	0,11	7,83	0,07	15,68	0,10	11,70	0,08	25,18	0,16	
		2																			
		3																			
		4																			
		5	16,67	0,12	1,56	0,09	0,15	0,08	0,0	0,0	0,01	0,02	0,33	0,10	1,22	0,09	0,33	0,06	0,38	0,09	
		6	6,77	0,08	1,40	0,09	0,14	0,06	0,0	0,0	0,07	0,09	0,28	0,10	1,25	0,09	0,44	0,07	0,37	0,09	
Oct-14	2	1	168	45	10	123	8,71	0,07	5,35	0,10	0,02	0,14	8,01	0,17	17,33	0,08	16,25	0,11	23,07	0,15	
		2	53	45	9	122	3,37	0,07	3,23	0,08	0,03	0,13	10,07	0,17	10,82	0,08	14,46	0,11	20,21	0,16	
		3	171	43	8	116	2,84	0,07	7,72	0,12	0	7	5,69	0,16	13,30	0,07	9,85	0,11	20,68	0,15	
		4																			
		5																			
		6																			
Dic-14	3	1	139	30	47	67	6,1	0,3	8,2	0,6	0,07	0,17	8,8	0,3	17,4	0,3	16,3	0,5	25,7	0,6	
		2	36	39	56	62	3,5	0,4	6,9	0,5	0,10	0,30	8,5	0,3	15,3	0,3	14,0	0,5	28,6	0,6	
		3	37	35	25	97	3,0	0,3	4,4	0,4	0,05	0,10	4,9	0,3	8,4	0,3	6,5	0,4	14,4	0,6	
		4	112	32	78	61	4,9	0,4	9,8	0,6	0,1	0,5	8,1	0,4	17,6	0,3	19,1	0,5	29,5	0,7	
		5	10	838	0	-1	0,2	19,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,4	0,5	0,8	0,4	0,2	0,7	0,4	7,8
		6																			
Mar-15	4	1																			
		2																			
		3	78	5	22	7	7,75	0,14	2,26	0,21	-	-	4,12	0,13	7,08	0,23	6,4	0,4	11,12	0,20	
		4	14	6	55	6	2,12	0,14	1,22	0,13	-	-	5,69	0,13	10,35	0,23	14,2	0,4	17,96	0,20	
		5	1	2	0	1	0,16	0,12	0,00	0,00	-	-	0,37	0,13	0,20	0,14	0,14	0,14	0,14	0	0
		6	2	9	16	7	1,17	0,13	0,00	0,00	-	-	2,78	0,12	3,73	0,21	5,3	0,4	4,05	0,18	

ANEXO I. Tabla 4 Continuación

Fecha	Campaña	Localización	Mo-dig	u	Ni-dig	u	Pb	u	Se	u	Tl	u	U	u	V	u	W	u
			mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
Jun-14	1	1	-	-	14,4	0,5	11,81	0,08	1,58	0,13	-	-	0,71	0,03	21,94	0,09	0,0	0,00
		2	-	-	10,6	0,5	9,30	0,08	1,28	0,14	-	-	0,71	0,03	13,12	0,06	0,0	0,00
		3	-	-	12,1	0,5	10,42	0,08	1,65	0,13	-	-	0,56	0,03	17,50	0,07	0,0	0,00
		4	-	-	7,3	0,6	8,63	0,08	0,95	0,14	-	-	0,40	0,03	9,95	0,05	0,0	0,00
		5	-	-	0,8	0,3	2,01	0,08	0	17	-	-	0,04	0,08	0,88	0,03	0,0	0,00
		6																
Oct-14	2	1																
		2																
		3	0,74	0,03	10,27	0,15	10,12	0,12	2,4	0,2	0,20	0,01	0,6	0,2	19,73	0,08	0,00	0,00
		4	0,29	0,03	20,11	0,16	18,92	0,13	2,5	0,2	0,38	0,01	0,7	0,2	29,50	0,09	0,00	0,00
		5	2,67	0,03	0,25	0,12	0,45	0,10	0,1	0,3	0,00	0,01	0,0	0,2	0,60	0,07	0,00	0,00
		6	0,10	0,02	0,92	0,14	1,69	0,12	0,4	0,2	0,02	0,01	0,1	0,2	2,74	0,07	0,00	0,00
Dic-14	3	1	0,2	0,3	15,1	0,4	11,3	0,3	1,6	0,3	-	-	0,7	0,3	24,2	0,4	0,00	0,00
		2																
		3																
		4																
		5																
		6	0,1	0,3	0,8	0,5	1,8	0,4	0,3	0,5	-	-	0	24	3,0	0,4	0,00	0,00
Mar-15	4	1	0,70	0,12	18,29	0,05	13,05	0,10	1,0	0,6	0,17	0,04	0,670	0,016	14,00	0,04	0	0
		2	0,46	0,11	9,42	0,04	16,08	0,09	0,5	0,5	0,16	0,04	0,817	0,014	11,54	0,04	0	0
		3	0,26	0,12	6,12	0,05	5,73	0,10	0,4	0,6	0,11	0,04	0,435	0,016	10,65	0,04	0	0
		4	0,53	0,12	10,60	0,05	13,75	0,10	0,9	0,6	0,21	0,04	0,669	0,016	11,99	0,04	0	0
		5																
		6																

ANEXO I. Tabla 4 Continuación

			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Sc-X	V-X	Cr-X	Co-X	Ni-X	Cu-X	Zn-X		
Fecha	Campaña	Localización	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
Jun-14	1	1	66,51	14,09	4,30	2,83	1,69	1,06	0,09	0,65	0,65	0,28	0,10	10,00	69,00	35,00	44,00	73,00	29,00	25,00		
		2	64,53	14,76	4,30	3,02	1,93	1,19	0,31	0,80	0,66	0,24	0,08	12,00	66,00	33,00	80,00	76,00	32,00	28,00		
		3																				
		4																				
		5																				
		6	97,26	0,92	0,27	0,25	0,04	0,06	0,02	0,05	0,17	0,12	0,01	0,00	0,00	9,00	14,00	266,00	12,00	7,00	4,00	
Oct-14	2	1	64,39	13,24	6,50	2,76	2,35	1,00	0,16	1,11	0,64	0,30	0,08	10,00	68,00	35,00	52,00	76,00	35,00	36,00		
		2	68,45	13,04	3,70	2,81	2,10	1,28	0,22	0,81	0,62	0,19	0,06	9,00	59,00	29,00	58,00	72,00	27,00	32,00		
		3	66,23	11,85	3,40	2,49	2,05	1,25	0,45	0,91	0,51	0,19	0,05	6,00	51,00	26,00	58,00	61,00	23,00	19,00		
		4																				
		5																				
		6	94,65	1,94	0,57	0,37	0,20	0,09	0,03	0,11	0,16	0,08	0,02	0,00	12,00	5,00	167,00	15,00	7,00	6,00		
Dic-14	3	1	66,20	13,74	5,30	2,88	1,78	1,12	0,20	1,23	0,70	-	0,10	9,00	66,00	37,00	40,00	72,00	33,00	28,00		
		2																				
		3																				
		4	60,34	14,42	3,89	2,89	2,00	1,21	1,90	0,91	0,66	-	0,05	12,00	71,00	35,00	27,00	113,00	31,00	33,00		
		5	97,30	0,74	0,27	0,15	0,38	0,05	0,02	0,07	0,05	-	0,01	0,00	5,00	5,00	124,00	8,00	5,00	2,00		
		6	94,81	1,93	0,61	0,34	0,51	0,11	0,04	0,19	0,05	-	0,02	0,00	14,00	8,00	114,00	15,00	7,00	7,00		
Mar-15	4	1	60,00	14,02	9,50	2,81	1,81	0,99	0,16	2,08	0,64	-	0,10	11,00	74,00	47,00	57,00	79,00	48,00	43,00		
		2	70,50	11,62	3,40	2,53	1,46	1,17	0,38	1,80	0,51	-	0,10	7,00	54,00	25,00	63,00	63,00	24,00	20,00		
		3	79,60	9,01	2,00	1,96	0,87	1,31	0,08	0,69	0,41	-	0,03	3,00	33,00	17,00	70,00	36,00	16,00	15,00		
		4																				
		5																				
		6	91,10	3,58	1,20	0,50	0,24	0,13	0,04	0,16	0,32	-	0,03	0,00	22,00	24,00	127,00	23,00	10,00	7,00		

ANEXO I. Tabla 5 Variables químicas determinadas por Fluorescencia de Rayos X

			Ga-X	As-X	Rb-X	Sr-X	Y-X	Zr-X	Nb-X	Mo-X	Sn-X	Sb-X	Cs-X	Ba-X	La-X	Ce-X	Pb-X	Th-X	U-X	
Fecha	Campaña	Localización	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
Jun-14	1	1	16,00	12,00	135,00	147,00	34,00	336,00	17,00	1,00	3,00	7,00	13,00	527,00	24,00	75,00	26,00	16,00	4,00	
		2	17,00	14,00	140,00	164,00	30,00	290,00	16,00	1,00	3,00	4,00	13,00	515,00	24,00	72,00	24,00	15,00	4,00	
		3	16,00	13,00	130,00	182,00	31,00	322,00	16,00	1,00	1,00	5,00	8,00	813,00	23,00	63,00	24,00	14,00	4,00	
		4																		
		5																		
		6																		
Oct-14	2	1	16,00	19,00	131,00	156,00	33,00	332,00	16,00	1,00	4,00	8,00	11,00	545,00	16,00	75,00	24,00	15,00	4,00	
		2																		
		3																		
		4	23,00	10,00	186,00	159,00	31,00	225,00	18,00	2,00	5,00	5,00	15,00	548,00	37,00	80,00	32,00	18,00	4,00	
		5	3,00	38,00	5,00	12,00	3,00	49,00	2,00	1,00	2,00	6,00	0,00	58,00	0,00	20,00	5,00	2,00	0,00	
		6	3,00	32,00	17,00	25,00	5,00	87,00	4,00	1,00	3,00	8,00	0,00	113,00	0,00	21,00	6,00	3,00	1,00	
Dic-14	3	1	16,00	16,00	134,00	160,00	35,00	350,00	30,00	1,00	4,00	6,00	11,00	546,00	21,00	68,00	78,00	14,00	5,00	
		2	20,00	9,00	166,00	185,00	33,00	282,00	19,00	2,00	5,00	5,00	14,00	594,00	29,00	83,00	27,00	17,00	4,00	
		3	13,00	15,00	102,00	181,00	30,00	424,00	14,00	1,00	3,00	5,00	6,00	437,00	18,00	55,00	21,00	13,00	4,00	
		4	18,00	11,00	147,00	161,00	32,00	302,00	16,00	1,00	4,00	6,00	12,00	483,00	29,00	76,00	30,00	16,00	4,00	
		5																		
		6																		
Mar-15	4	1	18,00	25,00	140,00	170,00	33,00	298,00	16,00	2,00	4,00	5,00	14,00	609,00	14,00	72,00	30,00	14,00	4,00	
		2	14,00	16,00	117,00	159,00	28,00	322,00	13,00	1,00	4,00	6,00	8,00	670,00	17,00	62,00	23,00	12,00	4,00	
		3	10,00	17,00	86,00	138,00	24,00	425,00	12,00	0,00	3,00	6,00	7,00	389,00	14,00	49,00	17,00	11,00	3,00	
		4																		
		5																		
		6	4,00	26,00	29,00	35,00	7,00	165,00	7,00	1,00	3,00	7,00	1,00	157,00	0,00	25,00	7,00	4,00	1,00	

ANEXO I. Tabla 5 Continuación