

## Resumen

Los riesgos ambientales que pueden producirse debido a la actividad minera usualmente son motivo de preocupación en las poblaciones más cercanas a ésta. La región de Cajamarca, Perú, es un ejemplo de dicho conflicto, donde la presencia de dos empresas mineras (Sipán, S.L. y Minera Yanacocha, S.A. (MYSA)), situadas en la cabecera de cuatro cuencas hidrográficas, es fuente de controversia en relación a la cantidad y calidad del agua por la interacción con la actividad agrícola y ganadera existente. El conflicto ha escalado a causa de la diferencia de opiniones y de la poca información disponible, entre otros. En este contexto, se presenta necesaria una evaluación de la calidad del agua y sedimentos de la cuenca del río Jequetepeque.

Se pretende estudiar, a partir de datos de agua y sedimentos recogidos previamente, la afectación por contaminación de la calidad de las aguas y sedimentos de la cuenca y definir los orígenes de dicha contaminación. Así mismo, este proyecto pretende construir una herramienta informativa que sirva para dar a conocer las condiciones ambientales actuales de la cuenca y, con ello, poder desarrollar proyectos y planes de remediación a medio y largo plazo.

Se han estudiado diferentes grupos de datos resultantes de monitoreos realizados previamente. Se trabaja a partir de datos de agua recogidos y realizados por la DESA, correspondientes al período 2003-2008, de datos de agua recogidos y realizados por la UPC, correspondientes al período 2008-2010, y de datos de sedimentos recogidos y realizados por la UPC, correspondientes al período 2008-2010.

A partir del estudio estadístico de estos datos de agua y sedimentos, que permite relacionar los contaminantes con los puntos geográficos muestreados, y del estudio temporal, realizado con el fin de evaluar la existencia de un patrón temporal, se obtiene una distribución espacio – temporal de los contaminantes estudiados. Los analitos de mayor interés son los metales y semimetales en agua y sedimentos debido a la posible afectación minera y el riesgo ambiental asociado. Así, se determina la contaminación generada por metales y semimetales aguas abajo de ambas mineras (en agua y sedimentos) y se conoce si la contaminación existente es debida a las actividades llevadas a cabo por las mismas. A partir de los resultados obtenidos en agua y sedimentos por separado, se presenta una discusión que combina ambos resultados con el fin de obtener una mejor caracterización de la contaminación en la cuenca.

Finalmente, se concluye que existe contaminación debido a las actividades mineras, siendo ésta importante debido al riesgo que representa para el medio ambiente y para la población de Cajamarca.





## Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS, FIGURAS Y ECUACIONES</b>	<b>7</b>
<b>1. GLOSARIO</b>	<b>13</b>
<b>2. PREFACIO</b>	<b>15</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN</b>	<b>17</b>
3.1. Objetivo del proyecto.....	17
3.2. Alcance del proyecto .....	18
3.3. Estado del arte de los metales traza en agua y sedimentos.....	18
<b>4. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA GEOGRÁFICA DE ESTUDIO</b>	<b>21</b>
4.1. Caracterización espacial de la cuenca.....	21
4.2. Puntos de monitoreo .....	22
<b>5. METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO</b>	<b>25</b>
5.1. Datos iniciales .....	26
5.2. Nomenclatura .....	26
5.3. Límites de detección y cuantificación .....	26
5.4. Error.....	26
5.5. Logaritmo decimal .....	27
5.6. Tratamiento y análisis estadístico – geográfico.....	27
5.6.1. Selección de variables y parámetros .....	27
5.6.2. Análisis factorial .....	29
5.6.3. Dendrograma.....	32
5.6.4. Gráfico .....	35
5.7. Análisis temporal y/o de movilidad .....	38
5.8. Distribución espacio – temporal .....	38
<b>6. METODOLOGÍA EN AGUA</b>	<b>39</b>
6.1. Datos de agua realizados por la DESA.....	39
6.1.1. Origen de los datos.....	39
6.1.2. Datos iniciales.....	39
6.1.3. Nomenclatura de los puntos .....	39
6.1.4. Límites de detección y/o cuantificación.....	40



6.1.5. Error.....	40
6.2. Datos de agua realizados por la UPC.....	42
6.2.1. Origen de los datos.....	42
6.2.2. Datos iniciales.....	42
6.2.3. Nomenclatura de puntos.....	43
6.2.4. Límites de detección y/o cuantificación.....	43
6.2.5. Error.....	44
<b>7. METODOLOGÍA EN SEDIMENTOS</b> .....	<b>45</b>
7.1. Origen de los datos.....	45
7.2. Datos iniciales.....	46
7.3. Nomenclatura de los puntos.....	47
7.4. Límites de detección y/o cuantificación.....	47
<b>8. ANÁLISIS DE COMPONENTES MAYORITARIOS Y METALES TRAZA EN AGUA</b> .....	<b>51</b>
8.1. Datos de agua realizados por la DESA.....	51
8.1.1. Análisis estadístico – geográfico.....	51
8.1.2. Análisis temporal.....	53
8.1.3. Análisis de no metales.....	55
8.1.4. Distribución espacio – temporal.....	56
8.2. Datos de agua realizados por la UPC.....	57
8.2.1. Análisis estadístico – geográfico.....	57
8.2.2. Análisis temporal.....	61
8.2.3. Distribución espacio – temporal.....	62
<b>9. ANÁLISIS DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS</b> .....	<b>65</b>
9.1. Análisis estadístico – geográfico.....	65
9.1.1. Primera etapa.....	65
9.1.2. Segunda etapa.....	68
9.1.3. Tercera etapa.....	70
9.1.4. Etapa total de la pseudo – digestión.....	72
9.2. Análisis temporal.....	75
9.3. Análisis de movilidad.....	76
9.4. Distribución espacio – temporal.....	77
<b>10. DETERMINACIÓN DE LA AFECTACIÓN DE LOS METALES TRAZA EN LA CUENCA</b> .....	<b>79</b>
<b>11. EVALUACIÓN DEL IMPACTO</b> .....	<b>81</b>



<b>12. PRESUPUESTO</b>	<b>83</b>
12.1. Recursos humanos .....	83
12.2. Recursos materiales.....	84
12.3. Presupuesto total del proyecto.....	85
<b>13. CRONOGRAMA</b>	<b>87</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>89</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>91</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>93</b>
Referencias bibliográficas.....	93
Referencias complementarias .....	95





# ÍNDICE DE TABLAS, FIGURAS Y ECUACIONES

## Tablas

Tabla 1, Puntos monitoreados por la DESA. _____	24
Tabla 2, Puntos monitoreados por la UPC. _____	24
Tabla 3, Ejemplo de tabla de Comunalidades. _____	29
Tabla 4, Ejemplo de tabla de Varianza total explicada. _____	30
Tabla 5, Ejemplo de tabla Matriz de componentes rotados. _____	32
Tabla 6, Límites de detección, en mg/L, para los datos de agua de la DESA. _____	40
Tabla 7, Ejemplo de tabla de datos inicial con los valores nulos y/o desconocidos sombreados. Datos de agua de la UPC en mg/L. _____	43
Tabla 8, Límites de detección, en mg/L, de los datos de agua de la UPC _____	44
Tabla 9, Ejemplo de la tabla inicial de concentraciones de sedimentos. Datos de la UPC en mg/kg. _____	47
Tabla 10, Límites de detección de sedimentos, por campañas. Datos de la UPC en mg/L. _____	48
Tabla 11, Límites de detección de sedimentos, por campañas. Datos de la UPC en mg/kg. _____	50
Tabla 12, Resultados del PCA para las muestras de agua de la DESA. _____	51
Tabla 13, Resultados del PCA para las muestras de agua de la UPC. _____	57
Tabla 14, Resultados del PCA para la 1ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC. _____	66
Tabla 15, Resultados del PCA para la 2ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC. _____	68
Tabla 16, Resultados del PCA para la 3ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC. _____	70
Tabla 17, Resultados del PCA para la etapa total de las muestras de sedimentos de la UPC. _____	73
Tabla 18, Coste de los recursos humanos. _____	84
Tabla 19, Coste de los recursos materiales. _____	84
Tabla 20, Presupuesto total del proyecto. _____	85
Tabla 21, Cronograma del proyecto. _____	87



## Figuras

Fig. 1, Cuenca del río Jequetepeque (Fuente: Ministerio de Energía y Minas, República de Perú). _____	21
Fig. 2, Subcuencas estudiadas en la cuenca del río Jequetepeque (Fuente: GRUFIDES). _____	23
Fig. 3, Puntos monitoreados por la DESA. _____	23
Fig. 4, Puntos monitoreados por la UPC. _____	24
Fig. 5, Pantalla de selección de variables y parámetros iniciales para PCA en SPSS. _____	28
Fig. 6, Pantalla de extracción e imposición del número de factores en SPSS. _____	28
Fig. 7, Pantalla de definición de variables y parámetros para conglomerados (HCA) en SPSS. _____	33
Fig. 8, Ejemplo de Dendrograma. _____	34
Fig. 9, Pantalla de selección del número de conglomerados o clústeres (HCA) en SPSS. _____	35
Fig. 10, Pantalla del generador de gráficos en SPSS. _____	36
Fig. 11, Ejemplo de gráfico de clústeres en SPSS. _____	37
Fig. 12, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de los datos de agua de la DESA _____	52
Fig. 13, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de los datos de agua de la DESA _____	53
Fig. 14, Representación porcentual temporal de los promedios de los datos de agua de la DESA. _____	54
Fig. 15, Representación porcentual temporal de los máximos de los datos de agua de la DESA. _____	54
Fig. 16, Factores 1 y 2 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC. _____	58
Fig. 17, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC. _____	59
Fig. 18, Factores 4 y 5 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC. _____	59
Fig. 19, Factores 6 y 7 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC. _____	60



Fig. 20, Representación porcentual temporal de los promedios de los datos de agua de la UPC.	61
Fig. 21, Representación porcentual temporal de los máximos de los datos de agua de la UPC	62
Fig. 22, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la 1ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	67
Fig. 23, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la 1ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	67
Fig. 24, Factores 1 y 2 para el PCA escogido de la 2ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	69
Fig. 25, Factores 3 y 4 para el PCA escogido de la 2ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	69
Fig. 26, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la 3ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	71
Fig. 27, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la 3ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.	72
Fig. 28, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la etapa total de los datos de sedimentos de la UPC.	74
Fig. 29, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la etapa total de los datos de sedimentos de la UPC.	74
Fig. 30, Representación porcentual temporal del promedio de la concentración total de la pseudo – digestión.	75
Fig. 31, Proporción de metales traza en sedimentos (datos de la UPC).	76



## Ecuaciones

Ecuación 1, Cálculo de la concentración del analito en sedimento en la 4ª etapa del SES_	46
Ecuación 2, Conversión del límite de detección en sedimentos mediante el factor de dilución. _____	48
Ecuación 3, Cálculo del factor de dilución para la 1ª etapa del SES. _____	48
Ecuación 4, Cálculo del factor de dilución para la 2ª etapa del SES. _____	48
Ecuación 5, Cálculo del factor de dilución para la 3ª etapa del SES. _____	48
Ecuación 6, Cálculo del factor de dilución para la etapa total (pseudo – digestión). _____	48
Ecuación 7, Cálculo de los límites de detección en sedimentos para cada campaña (2ª, 3ª y 4ª) _____	49



## **ANEXOS**

Anexo A: Datos de agua realizados por la DESA. Resultados y análisis estadísticos completos.

Anexo B: Datos de agua realizados por la UPC. Resultados y análisis estadísticos completos.

Anexo C: Datos de sedimentos realizados por la UPC. Resultados y análisis estadísticos completos.





# 1. Glosario

Se define la nomenclatura abreviada utilizada en el texto:

BCR – *Bureau Community of Reference* de la Comisión de las Comunidades Europeas

CCD – *Centre de Cooperació per al Desenvolupament* de la *Universitat Politècnica de Catalunya*

CN WAD – CN dissociable en ácido débil – ácido débil soluble (*Weak Acid Dissociation CN*)

DESA – Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental del Perú

EC – Electroconductividad

ETSEIB – *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona*

GRECDH – Grup de Recerca en Cooperació per al Desenvolupament Humà

GRUFIDES – Grupo para la Formación e Intervención para un Desarrollo Sostenible

HCA – Análisis de conglomerados jerárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis*)

ICP – OES – Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente

ICP – OES – Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente

LOD – Límite de detección (*Limit of detection*)

LOQ – Límite de cuantificación (*Limit of quantification*)

MYSA – Minera Yanacocha S.A.

N+N – Nitratos y nitritos ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ )

PCA – Análisis de componentes principales (*Principal Component Analysis*)

PUCP – Pontificia Universidad Católica de Perú

SES – Análisis por esquemas de extracción secuencial (*Sequential Extraction Scheme Analysis*)

SM&T – *Standards Measurements and Methods* de la Comisión de las Comunidades Europeas



SPSS – Programa estadístico utilizado (SPSS 15.0)

TDS – Sólidos disueltos totales (*Total dissolved solids*)

TSS – Sólidos totales en suspensión (*Total Suspended Solids*)

UPC – *Universitat Politècnica de Catalunya*



## 2. Prefacio

El crecimiento de la actividad minera en Perú ha suscitado enfrentamientos y polémicas entre las comunidades donde se encuentran los yacimientos y los empresarios de los mismos. Estos conflictos se originan en la percepción de la población de afectación ambiental y conocimiento de riesgo ambiental por parte de la minería.

En este contexto, la ONGD Grupo para la Formación e Intervención para un Desarrollo Sostenible, GRUFIDES, que trabaja en el ámbito de la defensa de los derechos humanos de la sociedad rural y la defensa del medio ambiente, detecta la necesidad de profundizar sobre los monitoreos ambientales en la sociedad de Cajamarca, buscando una actuación responsable por parte de las empresas, debido a la ausencia del estado peruano en la zona.

Este proyecto se enmarca dentro del estudio “*Desenvolupament d'eines de qualificació i gestió del recurs hídric a nivel de conca a la Zona Andina, Fase IV.*”, del Programa de Agua en Zona Rural del GRECDH, Grup de Recerca en Cooperació per al Desenvolupament Humà de la Universitat Politècnica de Catalunya, en el área geográfica de América del Sur (Perú) y en la línea de trabajo “*Aplicación de modelos medio ambientales y de calidad de agua para cuencas en contextos de desarrollo local*”, con el objetivo de analizar los posibles impactos ambientales debidos a las actividades mineras en la cuenca del río Jequetepeque. En este contexto se está desarrollando, por parte de miembros del GRECDH, la tesis doctoral “*Evaluación del impacto sobre el recurso hídrico de las actividades mineras en la cuenca del Jequetepeque*”, que constituye el marco del presente proyecto. La tesis mencionada tiene como objetivo el estudio de la movilidad de los metales pesados y su relación con las características químicas del agua superficial de la cuenca alta del río Jequetepeque.

En este mismo contexto, y en relación al presente trabajo, se han desarrollado otros dos proyectos de fin de carrera. El primero, “*Control de la calidad de las aguas y sedimentos para el estudio del impacto por metales en la cuenca con actividad minera del Jequetepeque, Perú*” [1], lleva a cabo la primera campaña de muestras para una prueba piloto, mientras que el segundo, “*Estudio sobre metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú*” [2], realiza la segunda y tercera campañas del estudio, en base al monitoreo validado en el primero.

El presente proyecto tiene el objetivo de analizar los resultados de los monitoreos realizados en las tres campañas citadas, más una cuarta realizada posteriormente, con el fin de determinar en qué grado y forma están presentes los contaminantes en agua y sedimentos, como primera aproximación para diseñar herramientas de eliminación de metales de aplicación en zonas rurales.



Este estudio ha sido llevado a cabo con, y gracias al soporte del *Centre de Cooperació per al Desenvolupament*, CCD, de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, y al Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid, CTM 2008-06776C-02.



## 3. Introducción

### 3.1. Objetivo del proyecto

El presente proyecto se enmarca en la cooperación al desarrollo humano y su objetivo es determinar la posible afectación producida por contaminantes de origen antropogénico en la cuenca del río Jequetepeque.

Este estudio se lleva a cabo debido a la creciente percepción, por parte de la población local, de afectación ambiental en los ríos, producida a partir del inicio de las actividades mineras en la cuenca. Por este motivo, se está realizando una evaluación de la calidad del agua y sedimentos, que busca determinar si la actividad minera desarrollada tiene afectaciones ambientales, con el fin de proporcionar una herramienta poderosa que exprese, con exactitud, el estado del ambiente.

El objetivo específico de este proyecto es realizar un estudio compuesto de todos los datos de agua y sedimentos recogidos anteriormente (en estudios previos) y proponer una descripción química del estado actual de la cuenca, con el fin de conocer cuáles son los contaminantes presentes y su relación con la actividad minera llevada a cabo. Se estudiará, para los datos disponibles:

- La relación entre los metales y especies químicas presentes en la cuenca para conocer cómo se agrupan (en agua y sedimentos).
- La relación entre estos analitos y los puntos geográficos muestreados para conocer su distribución espacial (en agua y sedimentos).
- La relación entre los analitos y sus picos de concentración a lo largo de las diferentes campañas realizadas para conocer su distribución temporal (en agua y sedimentos).
- La movilidad de los contaminantes en sedimentos para conocer la facilidad con la que pueden regresar al medio acuático.

A partir de estos análisis se obtendrá una distribución espacio – temporal de los contaminantes que permitirá esclarecer su origen y determinar si provienen de las actividades mineras desarrolladas.



## 3.2. Alcance del proyecto

Para poder cumplir con los objetivos marcados, se estableció el alcance del proyecto en los siguientes puntos:

- a. Introducción a la problemática de la actividad minera con el fin de comprender el contexto y las necesidades del estudio.
- b. Determinación de las metodologías analíticas a utilizar para el análisis de los datos disponibles provenientes de todas las campañas de monitoreo.
- c. Tratamiento de datos: recolección de todos los datos resultantes de los estudios y análisis previos a este proyecto [1] [2], normalización de la nomenclatura y tratamiento.
- d. Análisis estadístico de los datos de las muestras de agua y sedimentos de las campañas monitoreadas.
- e. Análisis temporal de los datos de las muestras de agua y sedimentos de las campañas monitoreadas.
- f. Análisis de movilidad de los datos de las muestras de sedimentos de las campañas monitoreadas.
- g. Estudio de los resultados obtenidos y conclusiones finales.

## 3.3. Estado del arte de los metales traza en agua y sedimentos

La actividad minera siempre se ha considerado una fuente de contaminación de ecosistemas acuáticos, atmosféricos y terrestres, debido a su elevada capacidad de introducción de elementos traza, surgidos de los procesos de extracción llevados a cabo.

En diversos lugares del planeta, los cauces de los ríos y las llanuras de inundación han sido contaminados a causa de la extracción de metales, por el aumento de sus concentraciones, con el consecuente riesgo que supone para la vida y el desarrollo sostenible.

Los metales pesados se consideran contaminantes inorgánicos peligrosos debido a su efecto tóxico en los organismos. En la contaminación de ecosistemas acuáticos, los sedimentos funcionan como depósitos para los metales pesados de diversas fuentes, de modo que reflejan la composición natural del mismo, como la composición consecuente de la actividad humana [3].



Los sedimentos prolongan el tiempo de residencia de los contaminantes en las cuencas de los ríos debido a su baja velocidad de biodegradación, que retarda el transporte por la cuenca. El transporte de contaminantes en una cuenca viene influenciado por las condiciones climáticas a las que está expuesta (precipitaciones, humedad, etc.). El intercambio producido entre agua y sedimentos durante el transporte, en las etapas de asentamiento y re-suspensión de partículas contaminadas, puede impactar en zonas libres de contaminación. En época de fuertes lluvias, el riesgo de dispersión de los metales en la cuenca es mucho mayor, a causa de la cantidad de sedimentos atrapados en ésta.

Debido a estos procesos de acumulación de metales, es posible que las llanuras aluviales y los cauces de los ríos sean fuentes de contaminación en el futuro. Este almacenamiento se produce bajo unas condiciones determinadas, de modo que una alteración de las mismas provoca la liberación de los metales almacenados y el posterior impacto ambiental [2].





## 4. Descripción del área geográfica de estudio

### 4.1. Caracterización espacial de la cuenca

La cuenca del río Jequetepeque, que está ubicada en la costa Norte de Perú, en la vertiente occidental de la Cordillera de los Andes, en la comarca de Cajamarca, tiene un área total de 4.372 km<sup>2</sup> [4] distribuida entre los departamentos de La Libertad (provincias de Pacasmayo y Chepén) y Cajamarca (provincias de Cajamarca, Contumazá, San Pablo y San Miguel). Los ríos principales de la cuenca son el Río Jequetepeque – Chilete – Magdalena – San Juan – Huacraruco, el Río Puclush – San Miguel – Llapa – Yanahuanga y el río Chamán [5].

El curso del Jequetepeque va de este a oeste, con desembocadura en el Océano Pacífico, y los ríos que le dan origen son el río Pallac, el río San Miguel o Puclush y el río Magdalena. El sistema hidrográfico incluye una red de drenaje de más de 30 ríos secundarios, un elevado número de riachuelos y quebradas menores de regímenes continuos, temporales, periódicos u ocasionales (de lechos secos).

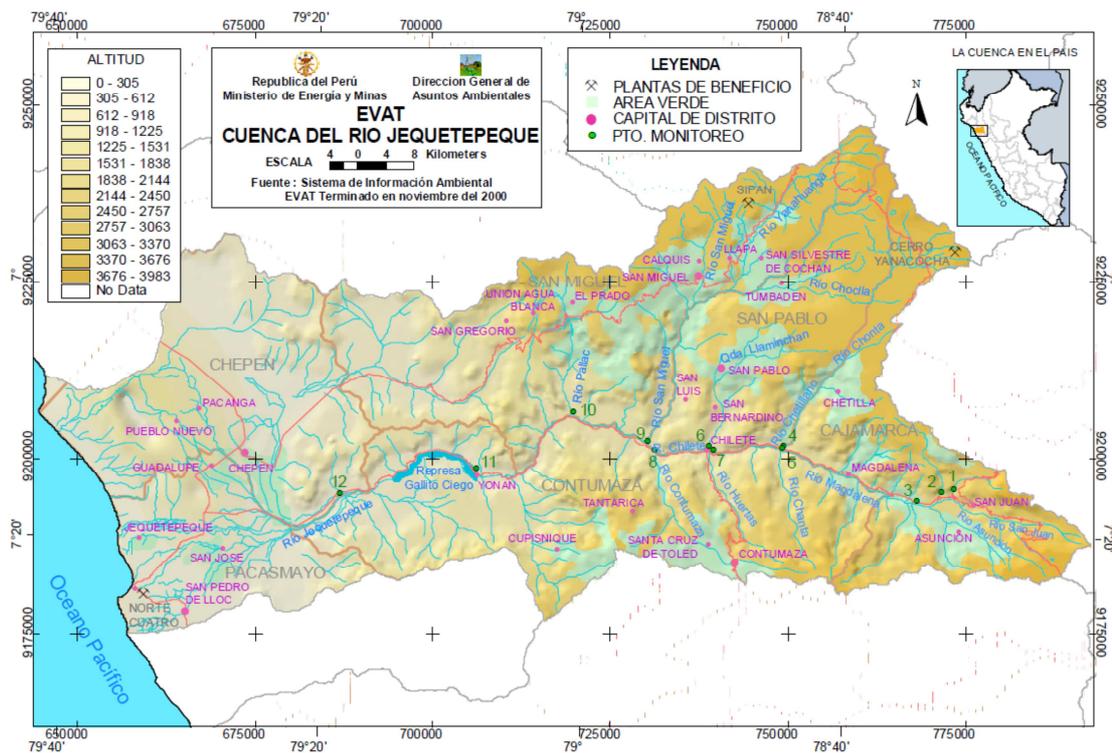


Fig. 1, Cuenca del río Jequetepeque (Fuente: Ministerio de Energía y Minas, República de Perú).

Se distinguen tres áreas muy diferenciadas en la cuenca de estudio: el Bajo Jequetepeque, de 0 a 225 msnm y usado con agricultura bajo riego, el Medio Jequetepeque, de 225 a 600 msnm, con un escaso uso agrícola bajo riego, y el Alto Jequetepeque, de 600 a 4.183,4



msnm, con usos agrarios intensos en secano y complementados con riego. La represa de Gallito Ciego separa la parte medio – alta de la cuenca de la parte baja y almacena agua para abastecer a las grandes ciudades costeras, así como para uso agrícola [6].

La media anual de precipitaciones varía desde los 15 mm anuales en la zona costera, hasta los 1.100 mm anuales del páramo fluvial andino (4.188 msnm). Las temperaturas medias anuales pueden variar de los 25,4°C, en la parte baja, a valores menores de 4°C, en la parte alta [7].

La cuenca del Jequetepeque comprende varios centros mineros de diferente ubicación, envergadura y temporalidad, de los que se distinguen: Cementos Pacasmayo, S.A., de minería no metálica y actualmente en cierre; Sipán, S.A., de minería metálica de nueva tecnología y actualmente clausurada; y Minera Yanacocha S.A. (MYSA), de minería de nueva tecnología y en vigencia.

Actualmente, las concesiones mineras ocupan más del 36,8% de la extensión total de la cuenca. Las concesiones no metálicas, que ocupan el 11,48% del territorio, se ubican mayormente en la parte media – baja de la cuenca, donde se explotan calizas y calcáreos, mientras que en la parte alta predomina la explotación de minerales metálicos, como plata, oro, plomo, cobre y hierro, con un 88,52% de la extensión de la cuenca [1].

## 4.2. Puntos de monitoreo

Las áreas y puntos de monitoreo escogidos para el análisis de metales en la cuenca del Jequetepeque se determinan en el estudio realizado por Garau, M. en 2009 [1]. En la Fig. 2 se muestran las diversas subcuencas de la cuenca del Jequetepeque, entre ellas se distinguen las de Llapa y Rejo.

Se escogen como áreas de interés las subcuencas de Llapa y del Rejo por su cercanía a las bases mineras anteriormente mencionadas, Sipán y Minera Yanacocha respectivamente, y la zona de Tembladera, en la parte baja de la cuenca, por su cercanía a la represa de Gallito Ciego. En este último caso, se escoge dicha zona por ser el lugar de recogida de la mayor parte de sedimentos arrastrados por el río a lo largo de todo su recorrido.

En este proyecto se estudian varios grupos de datos provenientes de muestreos y monitoreos diferentes. En la Fig. 3 se pueden observar los puntos monitoreados por la DESA, correspondientes un grupo de datos de agua, mostrados en la Tabla 1, mientras que en la Fig. 4 se pueden observar los puntos monitoreados por la UPC, correspondientes a datos de agua y sedimentos, mostrados en la Tabla 2.





Fig. 2, Subcuenclas estudiadas en la cuenca del río Jequetepeque (Fuente: GRUFIDES).

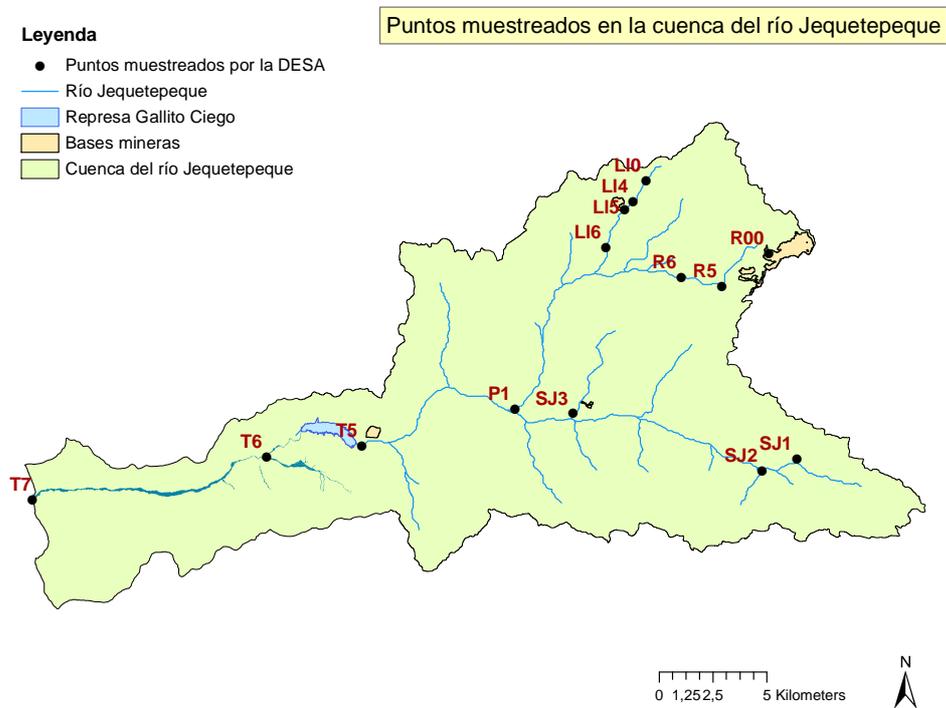


Fig. 3, Puntos monitoreados por la DESA.



Punto	X (m)	Y (m)	Punto	X (m)	Y (m)
LI0	749960	9238504	SJ1	773150	9195434
LI4	747963	9235170	SJ2	767763	9193479
LI5	746652	9233973	SJ3	738770	9202406
LI6	743821	9228167	T5	705822	9198259
R00	768831	9227184	T6	691777	9195642
R5	761575	9222061	T7	655815	9189063
R6	755360	9223504	P1	729898	9203103

Tabla 1, Puntos monitoreados por la DESA.

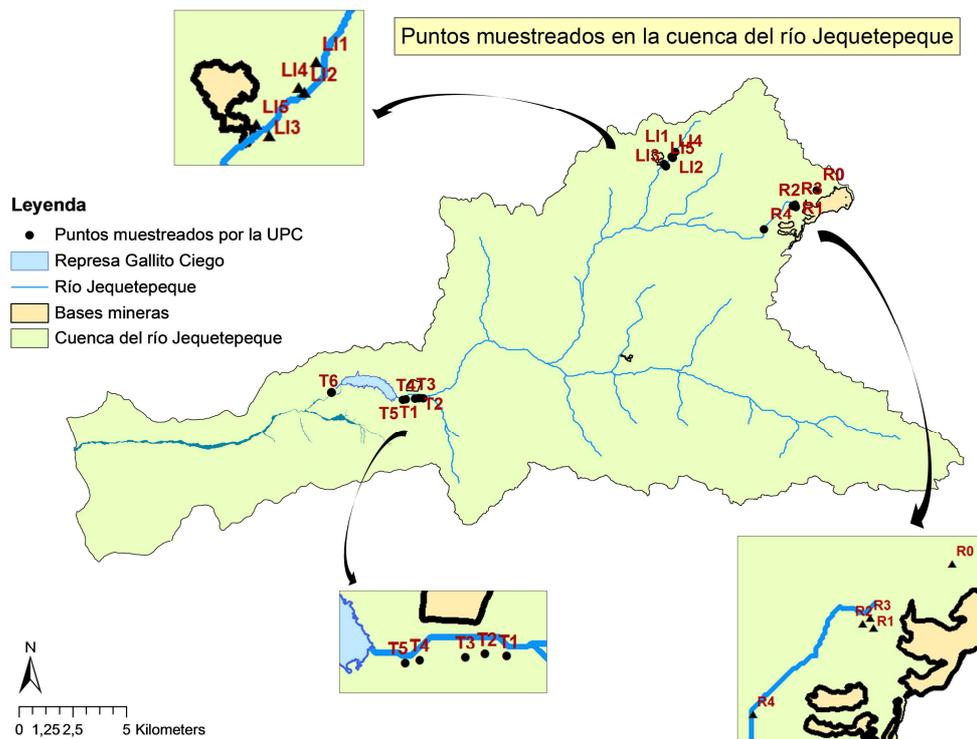


Fig. 4, Puntos monitoreados por la UPC.

Punto	X (m)	Y (m)	Punto	X (m)	Y (m)
LI1	748433	9235880	R3	766791	9227808
LI2	748018	9235003	R4	762040	9223841
LI3	747003	9233712	T1	709687	9197539
LI4	747834	9235280	T2	708987	9197886
LI5	746634	9234081	T3	708408	9197772
R0	770158	9229976	T4	706969	9197407
R1	766976	9227393	T5	706542	9197322
R2	766514	9227531	T6	695657	9198327

Tabla 2, Puntos monitoreados por la UPC.



## 5. Metodología general de trabajo

En este proyecto se trabaja a partir de datos de agua y sedimentos de distintas fuentes, separados en cuatro grupos:

- Datos de análisis de aguas realizados por la Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental del Perú, en adelante DESA.
- Datos de análisis de aguas, recogidos por el equipo de la Universitat Politècnica de Catalunya, en adelante UPC, y analizados en la Pontificia Universidad Católica del Perú, en adelante PUCP.
- Datos de análisis de sedimentos, recogidos y analizados por el departamento de ingeniería química de la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, en adelante ETSEIB, de la UPC.

La nomenclatura original usada en cada grupo de datos proviene de los muestreos realizados por diferentes entidades en diferentes estaciones y años, de modo que existe cierto desorden y repetición de puntos y nombres. Como en este proyecto se lleva a cabo un análisis completo con todos los datos disponibles, es necesario unificar puntos y nomenclatura para clarificar los lugares y momentos a los que se hace referencia.

Se crea una nueva nomenclatura de puntos, ZN\_C, donde Z es la inicial de la zona a la que pertenece el punto en cuestión (L de Llapa, R de Rejo y T de Tembladera), N es el número de orden adjudicado y C corresponde a la campaña en la que se hizo la medición. Para los datos de agua y sedimentos realizados por la UPC, C será 1 para la primera campaña, correspondiente al mes de noviembre de 2008, 2 para la segunda, de junio de 2009, 3 para la tercera, de noviembre de 2009, y 4 para el mes de junio de 2010.

Debe señalarse que los datos de la DESA no se tomaron con el mismo procedimiento y temporalidad que los datos de la UPC, de modo que en este caso no se trabaja con las cuatro campañas citadas, si no con datos de 6 años diferentes, del 2003 al 2008. Debido a esta diferencia de criterios y, especialmente, a la poca representatividad temporal de las muestras debido al gran número de huecos existentes (ver apartado 6.1.5), no se describe la temporalidad de estos datos en la nomenclatura, sólo su localización geográfica.

Teniendo en cuenta lo anteriormente citado, se han seguido los siguientes pasos para el tratamiento de los datos.



## 5.1. Datos iniciales

Estructuración y ordenación de los tres grupos de datos iniciales, según los puntos geográficos originales muestreados y las especies analizadas en cada punto. En todos los grupos de datos hay muestras con análisis incompletas, de modo que, en diversas fechas y de forma aleatoria, hay especies sin analizar, valores de concentración nulos o negativos.

## 5.2. Nomenclatura

Localización geográfica de todos los puntos iniciales y unificación de la nomenclatura, geográfica y temporal, para todos los grupos de datos, según el procedimiento citado en el apartado 5 de este trabajo.

## 5.3. Límites de detección y cuantificación

Todos los grupos de datos contienen muestras con concentraciones positivas y muestras con valores negativos o nulos. Esta concentración, negativa o nula, no es real, si no que aparece como resultado de la incapacidad del instrumento analítico de detectar o determinar el verdadero valor, de modo que existen límites de detección o cuantificación a partir de los cuales no se pueden detectar o determinar las concentraciones de las especies.

Para trabajar con datos más fieles a la realidad, se sustituyen estos valores negativos o nulos por los límites de detección o cuantificación correspondientes a cada análisis, según especie, instrumento analítico y campaña [8].

## 5.4. Error

A pesar del tratamiento expuesto, aún se observan muestras sin todos los valores debido a errores producidos en la toma de muestras o en los análisis del laboratorio.

Para minimizar este error y conseguir un grupo de datos más representativo, se eliminan aquellos puntos o especies que tengan menos información o que ésta sea irrelevante con el estudio que se lleva a cabo.

Esta reducción de muestras se produce, principalmente, para adaptar los datos al programa estadístico que se usará posteriormente, el SPSS. Este programa trabaja con hojas de cálculo Excel con la condición de no tener celdas vacías, es decir, sin información. En caso de existir, el programa descarta toda la muestra entera, de modo que se pierde información y se obtienen resultados desviados.



## 5.5. Logaritmo decimal

Obtenida la base de datos completa, con los límites de detección incorporados y eliminados los puntos sin información relevante, se aplica el logaritmo decimal con el objetivo de normalizar los datos [9]. Así, se consigue que las variaciones en los órdenes de magnitud de cada variable, es decir, las concentraciones de las especies, sean más homogéneas y, en consecuencia, se facilite el análisis.

## 5.6. Tratamiento y análisis estadístico – geográfico

Se introduce la tabla de datos definitiva, en formato Excel, al programa informático (SPSS v15.0) para realizar un análisis estadístico que permita explicar la relación entre los contaminantes y la geografía de la cuenca del río Jequetepeque [10].

El análisis estadístico que se lleva a cabo es el de Componentes Principales, en adelante PCA, una técnica de análisis multivariable creada para el análisis de tablas de doble entrada. Se analizan los datos disponibles para observar la estructura de los mismos y proceder a realizar una agrupación en unas nuevas variables, denominadas factores o componentes, con el fin de encontrar la estructura subyacente de los datos.

Estos factores son una combinación lineal de las variables originales y se representan por ejes ortogonales, lo que implica que son independientes o no están correlacionados entre ellos. Se obtienen de forma ordenada, en función de la cantidad de varianza que son capaces de explicar, y no son directamente observables, aunque se basan en las correlaciones o cargas entre las variables iniciales y ellos mismos.

Los resultados obtenidos, así como las conclusiones, se exponen en la sección de resultados del presente documento, en sus respectivos apartados.

Un ejemplo del procedimiento que se lleva a cabo con dicho programa es el siguiente:

### 5.6.1. Selección de variables y parámetros

En el programa informático SPSS, se selecciona:

*Analizar > Reducción de datos > Análisis factorial*

Se seleccionan los analitos a estudiar. Se imponen las opciones *Rotación > Varimax, Puntuaciones > Guardar como variables > Regresión.*



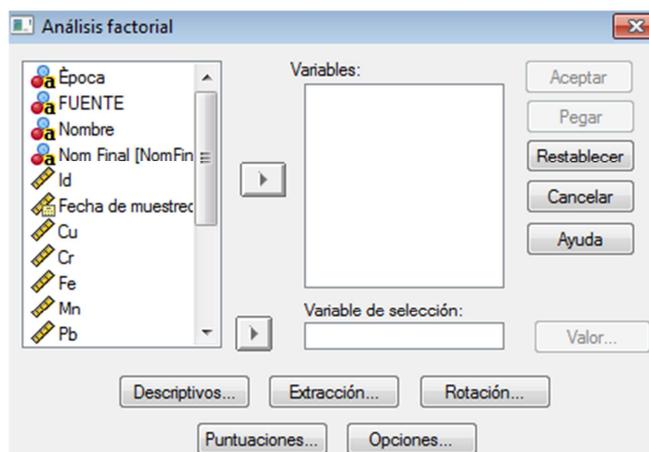


Fig. 5, Pantalla de selección de variables y parámetros iniciales para PCA en SPSS.

El algoritmo normalizado Varimax se usa para la rotación de los componentes principales, lo que facilita la interpretación del componente principal maximizando la varianza de los factores extraídos y reduciendo las incertidumbres del factor inicial sin rotación [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16]. El término Regresión (*REGR*) hace referencia al formato que tendrán los resultados obtenidos, que en este caso facilita la representación gráfica que se realiza posteriormente.

En este mismo cuadro que muestra la Fig. 5 existen, además, las siguientes opciones:

*Extracción > Extraer > Autovalores mayores que:*

*Extracción > Extraer > Número de factores:*

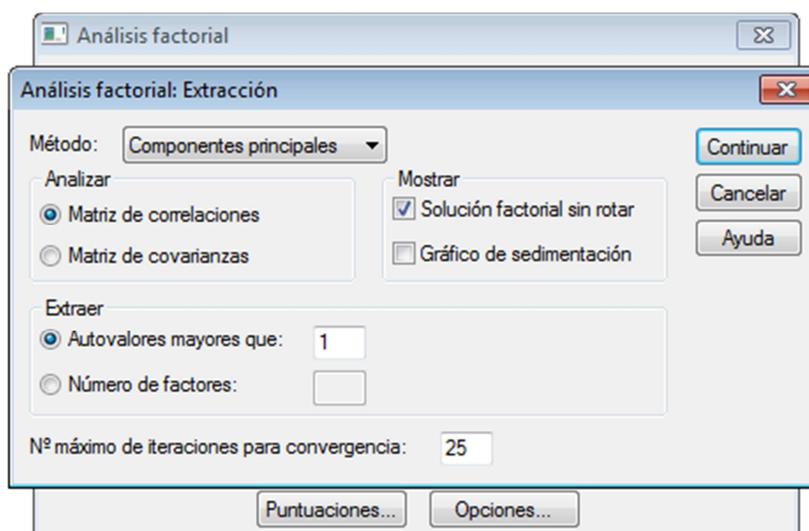


Fig. 6, Pantalla de extracción e imposición del número de factores en SPSS.



Estas acciones, mostradas en la Fig. 6, permiten decidir el número de factores a extraer, ya sea decidiendo el autovalor mínimo aceptado o imponiendo el número de factores deseado. En el apartado 5.6.2 de este proyecto se amplía esta información.

*Aceptar.*

## 5.6.2. Análisis factorial

Entre todos los resultados obtenidos en el análisis factorial, los más importantes son las comunalidades, la varianza total explicada y la matriz de componentes rotados.

### 5.6.2.1. Comunalidades

La comunalidad de una variable es la proporción de su varianza explicada por el modelo factorial obtenido, es decir, los factores o componentes extraídos. Las comunalidades iniciales son estimaciones de la varianza de cada variable contabilizada por todos los componentes o factores y representan la información inicial de cada variable, que en este caso siempre es la unidad. Las comunalidades tras la extracción son estimaciones de la varianza de cada variable explicada por los componentes, es decir, son la cantidad de información que permanece en cada variable original, una vez se han desechado algunos factores, y nos dan una idea de la calidad de la representación de las variables originales en los factores obtenidos en el análisis. Así pues, el objetivo es que su extracción sea lo más cercana a 1, ya que las comunalidades altas indican que los componentes extraídos representan bien a las variables originales.

Como muestra la Tabla 3, el valor de comunalidad de 0,432, correspondiente al Pb en este caso, indica que se ha perdido mucha información y que los resultados obtenidos no son representativos. El valor de 0,996, como el del Cr en este ejemplo, asegura representatividad en los resultados y correspondencia con la información inicial introducida.

	Inicial	Extracción
Cu	1,000	0,757
Cr	1,000	0,996
Fe	1,000	0,705
Mn	1,000	0,818
Pb	1,000	0,432
Zn	1,000	0,613

Tabla 3, Ejemplo de tabla de Comunalidades.



Generalmente se consideran válidas las comunalidades mayores que 0,7, pero deben ser estudiados todos los casos. En el supuesto de tener varios valores menores que 0,7, como en el mismo ejemplo, debe replantearse el análisis o modificar los datos iniciales.

### 5.6.2.2. Varianza total explicada

Los autovalores expresan la cantidad de varianza total explicada por cada factor. La Tabla 4, que muestra dichos autovalores y el porcentaje de varianza representada por cada factor obtenido, ayuda determinar el número idóneo de factores a extraer.

Comp <sup>a</sup>	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción			Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	% V <sup>b</sup>	% A <sup>c</sup>	Total	% V	% A	Total	% V	% A
1	3,318	55,302	55,302	3,318	55,302	55,302	3,308	55,131	55,131
2	1,004	16,728	72,029	1,004	16,728	72,029	1,014	16,898	72,029
3	0,659	10,991	83,020						
4	0,490	8,170	91,191						
5	0,312	5,197	96,388						
6	0,217	3,612	100,000						

<sup>a</sup> Componente, <sup>b</sup> % de la varianza, <sup>c</sup> % acumulado

Tabla 4, Ejemplo de tabla de Varianza total explicada.

En el ejemplo se observan 6 factores o componentes, es decir, se han identificado 6 tendencias o comportamientos diferentes expresados por los distintos analitos estudiados. De estos 6 componentes, el primero es el mayoritario y el sexto el minoritario. Se comprueba esta afirmación observando la columna del porcentaje acumulado, que expresa dicha representatividad.

El programa descarta, por defecto, los componentes con autovalor inicial menor que 1 (ver Fig. 6 y Tabla 4), en este caso los factores del 3 al 6. Con este resultado, los dos factores extraídos consiguen explicar 72,03% de la varianza de los datos originales. Este porcentaje acumulado expresa el descarte y no utilización del 27,97% restante de la información disponible.

Generalmente se aceptarán porcentajes acumulados del 80%, con el fin de explicar un mínimo del 80% de la variabilidad contenida en los datos, pero deben ser estudiados todos los casos. En el supuesto de tener valores menores, debe replantearse el análisis o modificar los datos y parámetros iniciales, puesto que es posible que se esté perdiendo información representativa.



En el supuesto que las comunalidades o la varianza explicada no estén dentro de los parámetros deseados expuestos anteriormente, se procede de la siguiente forma (se puede realizar la primera, la segunda o ambas acciones, en cualquier de los dos casos):

### **Comunalidades**

Descartar el analito con valor menor al 0,7 (si hay más de uno, el de menor valor) y repetir el análisis, de modo que no se incluye dicha especie en el análisis. La comunalidad menor al 0,7 indica la pérdida de mucha información y, por lo tanto, incluirlo tampoco es relevante. En el caso de producirse la misma situación de nuevo, se repite el proceso de descarte hasta que todas las especies tengan comunalidades aceptables.

Este paso se detalla en el punto 5.6.1 de este proyecto.

### **Varianza total explicada**

Ampliar el número de factores aceptados, ya sea por la imposición de un número específico o por la modificación del valor de corte del autovalor inicial. De este modo se disminuye la información descartada, se gana un factor más y se obtienen resultados más detallados.

Este paso se describe en el punto 5.6.1 de este proyecto.

El criterio para realizar una de las dos acciones, o ambas, depende del caso estudiado. Puede ser que, debido a las comunalidades, resulte necesario descartar muchas especies, perdiendo mucha información relevante como consecuencia, y que sea preferible aumentar los factores, que, a su vez, pueden mantener información innecesaria.

En este trabajo se ha promovido aumentar el número de factores frente al descarte de alguna de las especies iniciales, debido al objeto de estudio de conocer si existen afectaciones puntuales o reiteradas, por parte de los elementos, en el medio ambiente.

#### **5.6.2.3. Matriz de componentes rotados**

La matriz de componentes permite relacionar las variables iniciales con los factores retenidos. Como pueden existir problemas de interpretación, se realiza una rotación que asocia, de forma mucho más clara, cada variable original con solo un factor.

La matriz de componentes rotados expone las tendencias, en forma de componentes, de cada uno de los analitos de estudio, como puede verse en la Tabla 5.



	Componente	
	1	2
Cu	<b>0,868</b>	0,062
Cr	0,042	<b>0,997</b>
Fe	<b>0,838</b>	0,062
Mn	<b>0,901</b>	-0,079
Pb	0,654	0,064
Zn	<b>0,782</b>	0,046

Tabla 5, Ejemplo de tabla Matriz de componentes rotados.

En este ejemplo se han obtenido dos factores o tendencias. Cuanto mayor sea el valor obtenido, mayor es la semejanza entre el comportamiento del analito en cuestión (variable original) y el comportamiento representado por el factor. El objetivo es que cada analito pueda asemejarse a un factor, con el fin de asignarle una tendencia que permitirá conocer el origen de dicho analito.

En el ejemplo se observa que las especies Cu, Fe, Mn, Pb y Zn se asemejan al factor 1 y que Cr se asemeja al 2. Esto quiere decir que las primeras siguen un comportamiento similar y muy diferente al del Cr, que tiene otra tendencia, mostrando diferentes causalidades para cada grupo.

### 5.6.3. Dendrograma

Para poder proseguir con el análisis, se realiza un dendrograma, una representación gráfica de los datos iniciales en forma de árbol que organiza dichos datos en subcategorías, denominadas, en este caso, conglomerados o clústeres. En este trabajo se consideran todos los datos disponibles, es decir, todos los registros de todas las muestras tomadas en las diferentes campañas.

En el SPSS se selecciona:

*Analizar > Clasificar > Conglomerados jerárquicos*

Como se puede observar en la Fig. 7, en el cuadro “*Variables*”, se seleccionan las regresiones resultantes del análisis factorial realizado previamente (*REGR*) (ver apartado 5.6.1), y en el cuadro “*Etiquetar los casos mediante*” se selecciona el criterio mediante el cual se quieren clasificar los datos. En este proyecto se clasifican según los puntos geográficos muestreados, de modo que se selecciona el ítem correspondiente (*Puntos*).

Posteriormente se selecciona *Gráficos > Dendrograma, Método > Método de conglomeración > Método de Ward. Aceptar.*



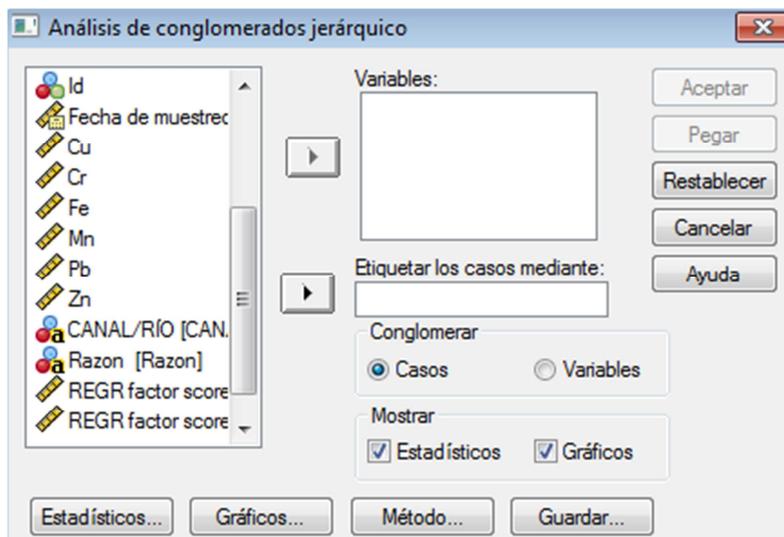
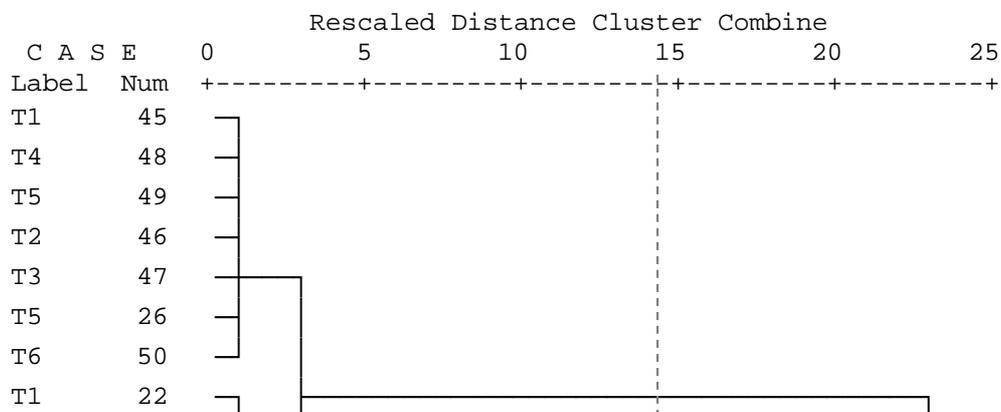


Fig. 7, Pantalla de definición de variables y parámetros para conglomerados (HCA) en SPSS.

Se obtiene un dendrograma como el del ejemplo (ver Fig. 8), que permite visualizar la agrupación, realizada por el programa, de aquellos puntos que manifiesten características similares, como pueden ser los picos, promedios o las tendencias por subcuencas.

Esta figura es importante porque es la que permite decidir con cuántos clústeres se contará para realizar el gráfico posteriormente. El criterio para decidir por qué punto se debe cortar (ver línea vertical discontinua de la Fig. 8 como ejemplo) es la semejanza de picos, concentraciones o tendencias entre los diferentes puntos del clúster, de este modo se mantiene objetividad en la decisión. En el ejemplo de la Fig. 8 se ha representado la posibilidad de corte de 6 clústeres.

Este paso simplifica la interpretación del gráfico que se realizará posteriormente pero, independientemente de cuál sea el punto de corte, representará todos los puntos, la única diferencia será su agrupación. Así pues, el resultado o las conclusiones serán las mismas, aunque una buena decisión permite visualizar mejor las tendencias de los factores.



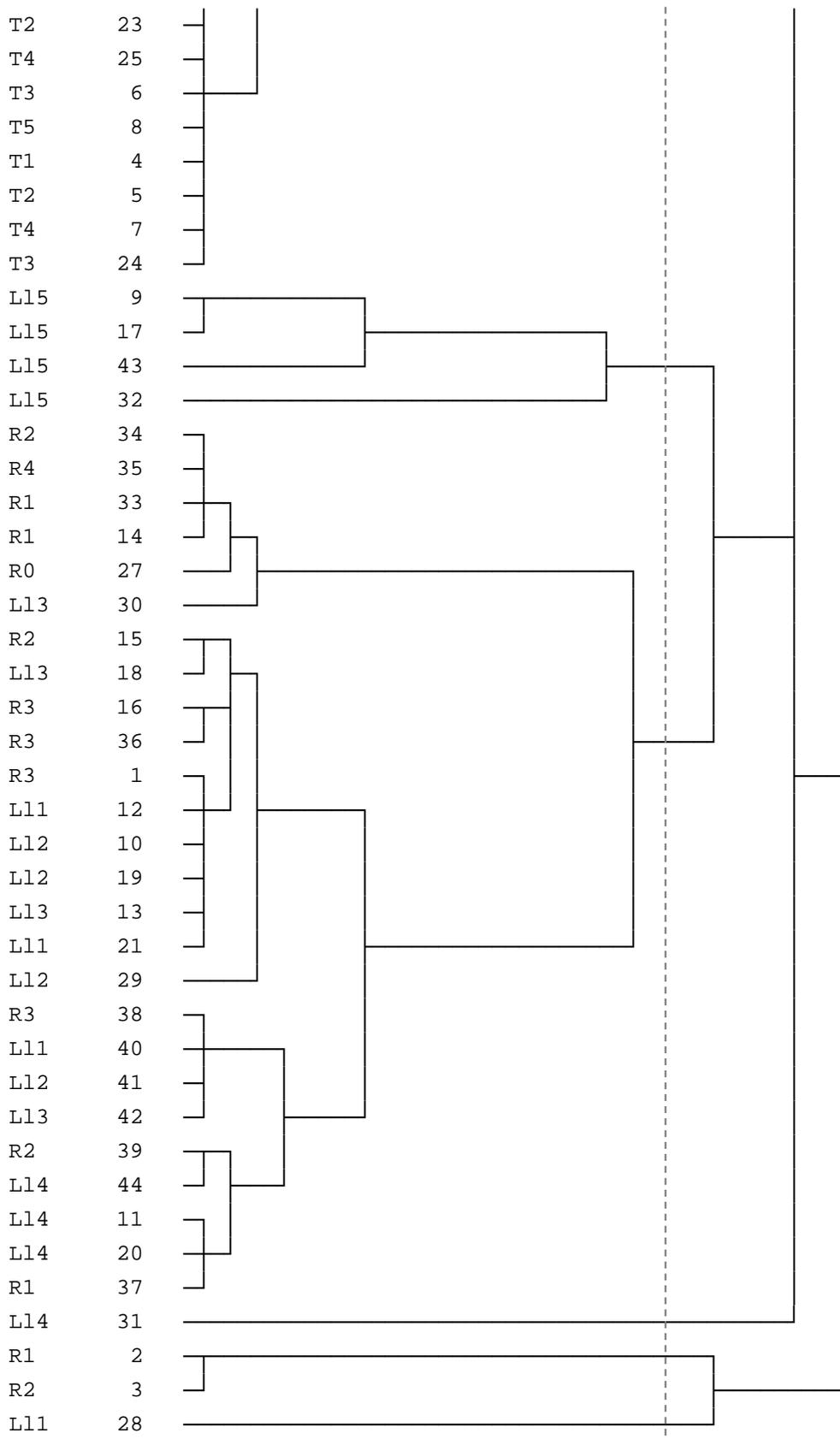


Fig. 8, Ejemplo de Dendrograma.



Tomada la decisión, se impone el número de clústeres:

En el mismo cuadro de diálogo visto anteriormente (ver Fig. 7), *Analizar > Clasificar > Conglomerados jerárquicos > Guardar*, se selecciona “Rango de soluciones” y se impone el número de clústeres deseado, como muestra la Fig. 9.

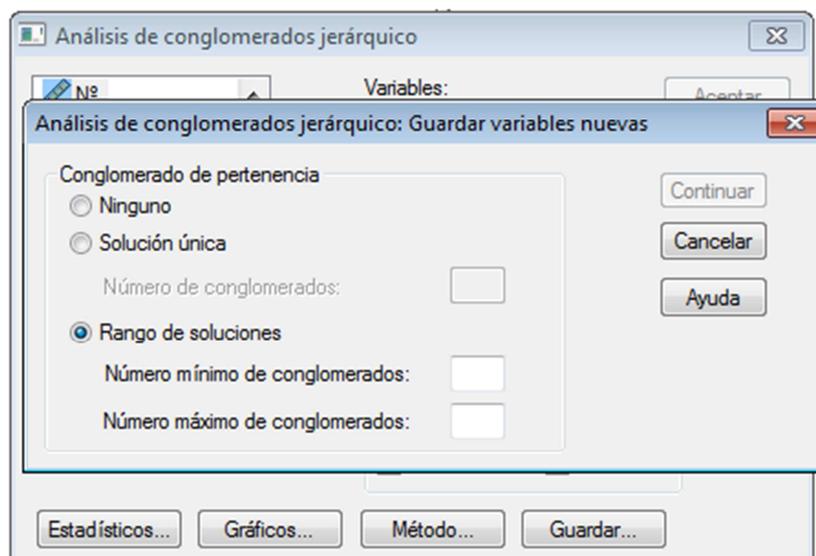


Fig. 9, Pantalla de selección del número de conglomerados o clústeres (HCA) en SPSS.

*Continuar > Aceptar.*

El procedimiento óptimo es la imposición del mínimo de conglomerados, que siempre es 2, y la imposición del máximo, siempre un valor mayor al ideal, para que el programa disponga de todas las combinaciones. De este modo, cuando se quiera seleccionar otro conglomerado o hacer algún cambio, no se tendrá que repetir este paso cada vez.

#### 5.6.4. Gráfico

Para realizar el gráfico, en el programa se selecciona:

*Gráficos > Generador de gráficos.*

En la pantalla que aparece (ver Fig. 10), de la galería de tipos de gráficos, se selecciona el de “*Dispersión Agrupado*”. En “*Establecer color*” se selecciona, del cuadro de Variables, el clúster deseado (por ejemplo “*Ward Method [CLU6\_1]*”) y en los ejes del gráfico se seleccionan los factores a representar (por ejemplo, “*REGR factor score 1 for analysis 1 [FAC1\_1]*” se ubicaría en el eje x y “*REGR factor score 2 for analysis 1 [FAC2\_1]*” se ubicaría en el eje y). *Aceptar.*



La decisión de los ejes del gráfico (qué factores se escogen) no es aleatoria. Aunque los resultados a obtener serán los mismos, sí que es cierto que una buena combinación de ejes puede dar un gráfico más claro y fácil de interpretar.

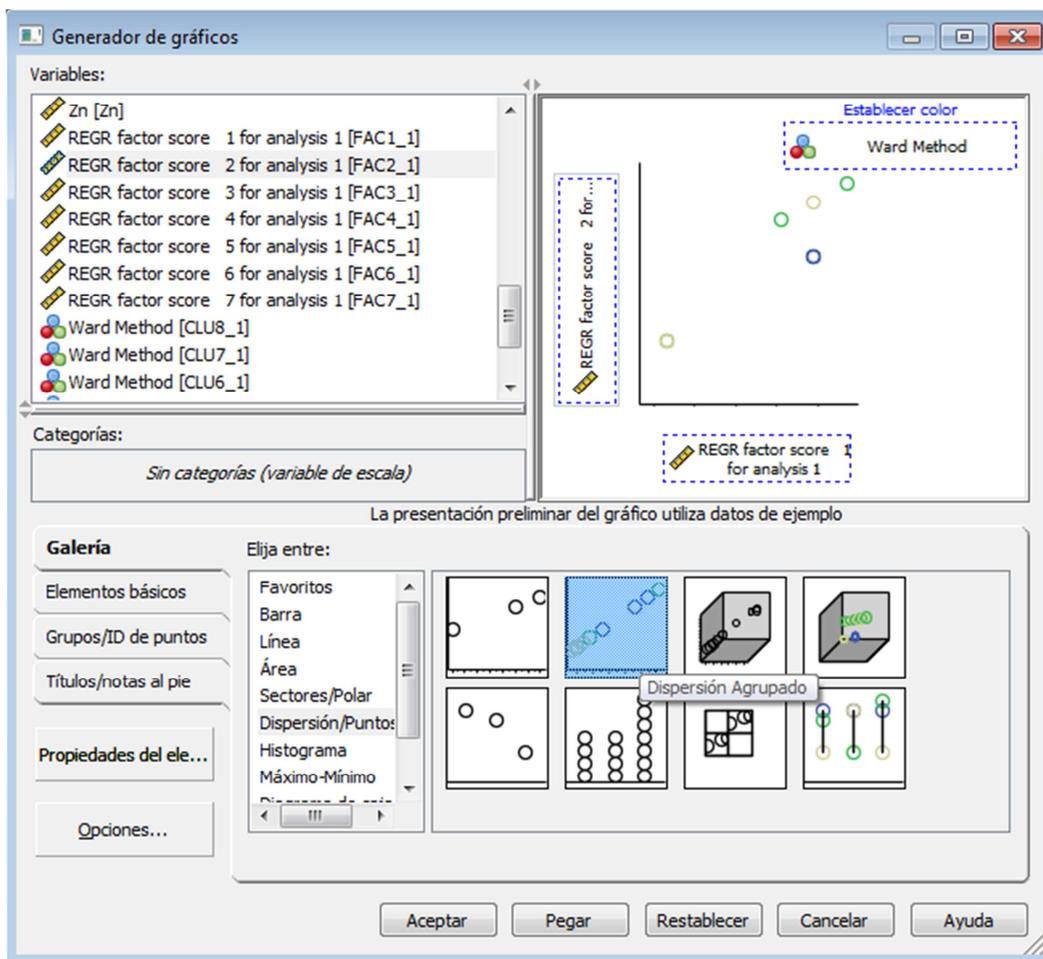


Fig. 10, Pantalla del generador de gráficos en SPSS.

Se obtiene un gráfico como el de la Fig. 11, donde el eje x corresponde al factor 1, el eje y al factor 2 y en la leyenda se observan, en diferentes colores, los 6 clústeres que se han escogido. Los puntos representados corresponden a todas las muestras estudiadas e introducidas al programa estadístico (filas del Excel), y están agrupados por colores, cada uno correspondiente a un conglomerado o clúster diferente.

La forma de interpretar dicho gráfico es la siguiente:

**Factor 1:** Los clústeres que siguen este factor son los que tienen sus puntos más a la derecha del gráfico, es decir, en valores de factor 1 ( $x$ ) mayores. En este ejemplo serían los clústeres 8, 4 y 5, este último en menor grado.



**Factor 2:** Los clústeres que siguen este factor son los que tienen sus puntos en la parte superior del gráfico, es decir, en valores de factor 2 ( $y$ ) mayores. En este ejemplo serían los clústeres 3, 7, 4, 8, 2 y algunos puntos de los clústeres 5 y 1.

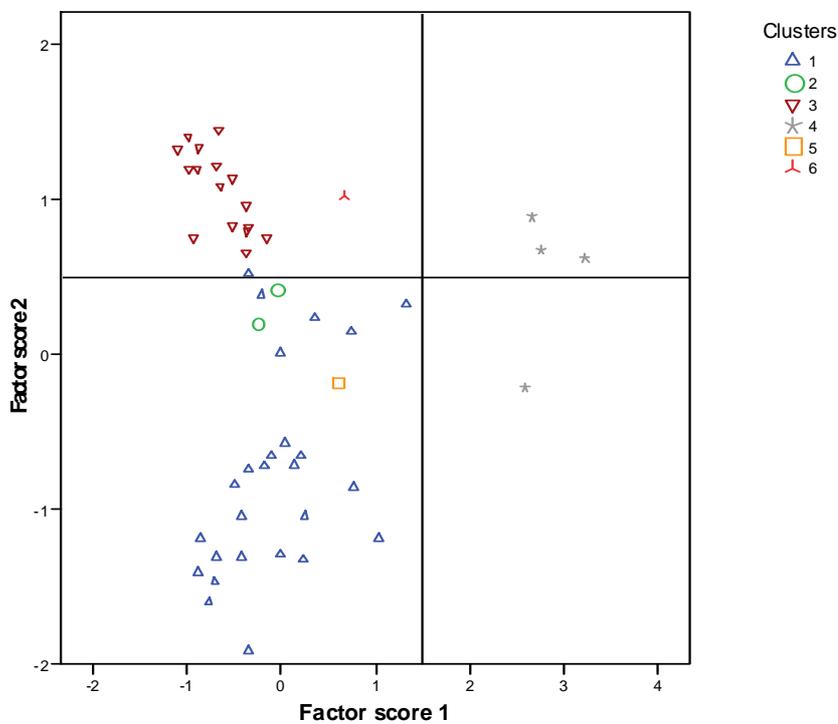


Fig. 11, Ejemplo de gráfico de clústeres en SPSS.

A partir de gráficos de este tipo, se obtiene información sobre qué puntos geográficos (agrupados en forma de clústeres) siguen el factor estudiado (presentan contenidos importantes o característicos de la especie química estudiada) que permite generar una relación entre puntos y analitos. Por ese motivo, no se incluyen en los resultados todos los puntos representados, si no aquellos que siguen el factor con mayor intensidad.

En la Fig. 11 se pueden ver los ejes (el eje vertical en el valor 0,5 del factor 1 y el horizontal en el valor 0 del factor 2) que separan los puntos que serán incluidos en los resultados de los que no lo serán. Estos ejes se imponen manualmente según el caso estudiado.

En el caso que el gráfico no fuera suficientemente claro, por el número de clústeres escogido por ejemplo, se puede rehacer el gráfico repitiendo el punto 5.6.4 de este proyecto y seleccionando otro número de conglomerados. Cuantos más clústeres se representen, más agrupaciones se obtendrán, pero menos tendencias se podrán observar, de modo que es interesante encontrar un buen equilibrio.

En el supuesto de tener más factores a estudiar, se generarán tantos gráficos como sean necesarios hasta haber analizado todos los factores de los que se disponga.



Los resultados y conclusiones reales de este proyecto se explican en los apartados 8 y 9 de este trabajo.

## **5.7. Análisis temporal y/o de movilidad**

Con el objetivo de conocer el comportamiento de los contaminantes a lo largo del tiempo, se realiza un análisis temporal de los datos de agua y sedimentos. Este análisis se lleva a cabo mediante un proceso simple de representación de los datos y observación de las posibles tendencias temporales manifestadas mediante gráficos.

El análisis de movilidad se realiza, únicamente, en los sedimentos y permite conocer la forma en que se presentan las especies en el sedimento, su movilidad, disponibilidad y persistencia como contaminantes, de modo que se conoce qué riesgo representan para el medio ambiente.

## **5.8. Distribución espacio – temporal**

A partir de los resultados obtenidos estadísticamente y de los resultados del análisis temporal, se realiza un estudio global de las conclusiones obtenidas por separado para confirmar la veracidad del trabajo que se lleva a cabo.



## 6. Metodología en agua

### 6.1. Datos de agua realizados por la DESA

#### 6.1.1. Origen de los datos

Estos resultados provienen del muestreo y análisis de aguas realizado por la DESA (Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental) – DIGESA (Dirección General de Salud Ambiental) de Perú a lo largo de los años 2003 a 2008.

#### 6.1.2. Datos iniciales

Los datos de este estudio se originan a partir de 321 muestras de agua, obtenidas de 16 puntos diferentes. Se dispone de los dos grupos de datos siguientes:

- Región de San Miguelino: 184 muestras obtenidas de 8 puntos geográficos diferentes (QM, QS, QSAO, RAD-1, RAD-2, RSM-1, RT-1 y RT-2) y tomadas a lo largo de los años 2003 a 2008.
- Región del Rejo: 137 muestras a partir de 8 puntos geográficos diferentes (RGLL-1, RJ-1, RJ-2, RJ-3, RJ-4, RJ-5, RJ-6 y RSJ-1) tomadas a lo largo de los años 2004 a 2008.

En los dos casos se analizaron 16 especies o magnitudes: caudal, oxígeno (O<sub>2</sub>), sólidos disueltos totales (TDS), pH, electroconductividad (EC), temperatura (T), arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), plomo (Pb), zinc (Zn) y cianuro WAD (CN WAD).

#### 6.1.3. Nomenclatura de los puntos

En estos datos no existe ninguna frecuencia temporal determinada, de modo que los *nuevos* puntos no se vincularán temporalmente.

Se obtiene que las 321 muestras tomadas provienen de los 15 puntos geográficos siguientes: LI0, LI4, LI5, LI6, P1, R00, R5, R6, RGLL-1, SJ1, SJ2, SJ3, T5, T6 y T7 (ver Fig. 3). El punto RGLL-1 no se indica en la Fig. 3 porque se desconoce su ubicación (ver apartado 6.1.5 de este trabajo).

La tabla de conversión de la nomenclatura se adjunta en el Anexo A.



#### 6.1.4. Límites de detección y/o cuantificación

Los límites de detección para los metales y semimetales de este grupo de datos vienen dados por los datos iniciales y se muestran en la Tabla 6.

En este caso, los límites de detección están indicados en los casos necesarios, de modo que no se debe hacer ninguna modificación o formateo adicional.

Muestras tomadas en	Límites de detección (LOD)			
	San Miguelino		Rejo	
	Todas fechas	Julio 2003	Todas fechas	Julio, agosto 2005
As (mg/L)	0,0005	- <sup>b</sup>	0,0005	-
Cd (mg/L)	0,01	-	0,01	-
Cu (mg/L)	0,005	-	0,005	-
Cr (mg/L) <sup>a</sup>	0,05	0,005	0,05	0,005
Fe (mg/L)	0,038	-	0,038	-
Mn (mg/L)	0,025	-	0,025	-
Hg (mg/L)	0,00002	-	-	-
Pb (mg/L)	0,025	-	0,025	-
Zn (mg/L)	0,038	-	0,038	-
CN WAD (mg/L)	0,003	-	-	-

<sup>a</sup> Cr tiene LOD diferentes para una misma época, <sup>b</sup> No existe LOD

Tabla 6, Límites de detección, en mg/L, para los datos de agua de la DESA.

#### 6.1.5. Error

Estos datos están caracterizados por tener muchos huecos, es decir, concentraciones de especies que no se conocen, de modo que se recurre a la eliminación de muestras y/o analitos para descartar todos aquellos registros que no aporten información, y trabajar con una base de datos que permita la obtención de conclusiones representativas y reales.

La primera eliminación de muestras y/o especies es una aproximación grosera, y consiste en el descarte de todas las muestras sin concentración alguna en ninguna de las especies, o el descarte de aquéllas con solo uno, dos o tres valores. También se descartan las especies sin analizar, es decir, aquéllas cuya concentración no ha sido determinada en ningún caso. Es evidente que, muestras o especies con tan pocos datos, no son útiles, de modo que el objetivo de mantener el resultado lo más próximo a la realidad se cumple en todo momento. En total se eliminan 4 especies, oxígeno (O<sub>2</sub>), arsénico (As), mercurio (Hg) y cianuro WAD (CN WAD), y 19 muestras de agua, en los puntos LI6, RGLL-1, SJ1, SJ2, T5 y T7. Se adjunta una tabla resumen de las muestras descartadas en el Anexo A.



El segundo proceso de eliminación de muestras se hace en función de las concentraciones determinadas en cada muestra (o el número de huecos) y de los valores de estas concentraciones. Por ejemplo, si se tiene el límite de detección como concentración en la mayoría de las especies y/o muestras, la muestra y/o especie será susceptible de descartarse. Siguiendo este criterio, se descartan 2 especies, caudal y cadmio (Cd), debido a que no se disponen de datos del primero, y el segundo, aunque fue analizado, tiene muchos huecos y la mayoría de concentraciones son límites de detección, y 18 muestras de agua, en los puntos LI0, LI4, LI5, LI6, P1, R00, R5, R6, SJ1, SJ2, SJ3 y T6. Se adjunta una tabla resumen de las muestras descartadas en el Anexo A.

Por la poca cantidad de datos de los que se dispone, también deberían descartarse del estudio los sólidos disueltos totales (TDS), el pH, la electroconductividad (EC) y la temperatura (T). Debido a que son magnitudes interesantes a estudiar y a tener en cuenta por su significado, no se descartarán y se estudiarán de una forma distinta, como se detalla en el apartado 6.1.5.

Después de estos dos procesos de eliminación de puntos, los datos de metales y semimetales que restan están formados por las especies cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), plomo (Pb) y zinc (Zn), y por 284 muestras en total, aunque en todos estos registros se observan, aún, muchos huecos. No se puede descartar toda muestra y/o especie con estas características porque se acabarían descartando demasiadas. Así pues, en estos casos, se impone el límite de detección según corresponda [8]. Las muestras que cumplen dicha situación son 106, y sólo 7 de ellas presentan dos huecos, es decir, se impone el límite de detección en el 6,63% de los registros.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se obtiene una tabla de datos completa con la que se puede realizar el análisis estadístico deseado, pero se observan muestras cuyas concentraciones corresponden, todas o casi todas, a sus límites de detección.

Por este motivo se realiza un tercer proceso de eliminación de muestras, el de mayor alcance, consistente en el descarte de aquéllas que sólo disponen de una concentración real y, por lo tanto, las otras corresponden a su límite de detección. Se toma esta decisión porque dichas muestras no aportan información relevante al análisis, y trabajar con menos muestras facilita y agiliza el proceso. Por este motivo en total se descartan 77 muestras en los puntos LI0, LI4, P1, R5, R6, SJ1, SJ2, SJ3, T5, T6 y T7. También se descartan 5 muestras más, en los puntos LI4, LI5, R00, y T6 y con más de una concentración real, porque los pocos valores reales que tienen aportan muy poca información. Y, finalmente, se descartan 3 muestras correspondientes al punto RGLL-1, debido a que no se conoce cuál es su ubicación geográfica, por lo tanto, no sirve de nada incluirlo en el análisis que se lleva a cabo en este proyecto, y porque dichas muestras presentan concentraciones bajas para todos los analitos.



Después de las anteriores eliminaciones, se obtiene una tabla de datos representativa de 199 muestras, que es la que se utilizará en el análisis estadístico. El proceso de eliminación completo ha consistido en el descarte de 122 muestras de 321 iniciales, por lo tanto, de un 38%. En el Anexo A se incluye esta tabla definitiva de trabajo.

## 6.2. Datos de agua realizados por la UPC

### 6.2.1. Origen de los datos

Se sigue el procedimiento de monitoreo diseñado, estudiado y planificado por Garau, M. [1] y se realizan cuatro campañas de monitoreo (de 2008 a 2010), de donde se originan los datos de agua recogidos por la UPC que se describen en este apartado.

### 6.2.2. Datos iniciales

Los datos de este estudio se originan a partir de 50 muestras de agua, obtenidas de 34 puntos geográficos diferentes:

- Primera campaña (noviembre de 2008): 9 puntos geográficos muestreados (B5, B3, B2, B4, B1, A1, A3, A2 y A5).
- Segunda campaña (junio de 2009): 13 puntos geográficos muestreados (B5, B3, B6-B2, B4, B1, A2, A3, A1, C0, C2-C1, C3, C4 y C5).
- Tercera campaña (noviembre de 2009): 14 puntos geográficos muestreados (B5, B3, B2, B4, B1, D, A1, A3, A4, C1, C2, C3, C6, C4 y C5).
- Cuarta campaña (junio de 2010): 14 puntos geográficos muestreados (P1, P2, P3, P6-P4, P5, R1, R4-R2, R3, T1, T2, T3, T4, T5 y T6).

De 50 muestras se analizan 23 especies, que son: pH, electroconductividad (EC), sólidos totales en suspensión (TSS), sólidos disueltos totales (TDS), cloruros (Cl<sup>-</sup>), cianuro WAD (CN WAD), cianuro total (CN Total), nitratos y nitritos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), aluminio (Al), arsénico (As), calcio (Ca), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), magnesio (Mg), níquel (Ni), plomo (Pb), zinc (Zn), potasio (K<sup>+</sup>) y sodio (Na<sup>+</sup>).

Los datos están en mg/l (ppm) y se dispone de los informes de ensayo resultantes de los análisis del laboratorio de corrosión de la PUCP [17] [18] [19] [20].



### 6.2.3. Nomenclatura de puntos

A partir de los datos de origen, y siguiendo el criterio de la nomenclatura expuesto en el apartado 5.2 de este trabajo, se obtiene que las 50 muestras tomadas provienen de los 16 puntos geográficos siguientes: LI1, LI2, LI3, LI4, LI5, R0, R1, R2, R3, R4, T1, T2, T3, T4, T5 y T6 (ver Fig. 4). La tabla de conversión de nomenclatura de los puntos se adjunta en el Anexo B.

### 6.2.4. Límites de detección y/o cuantificación

Los datos de partida de los que se dispone presentan valores nulos de concentración en ciertos puntos y analitos debido a la limitación de los instrumentos analíticos, como puede verse en la Tabla 7.

Punto	Cloruro	Amonio	Sulfato	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
LI1_4	0	0	2,92	0	0	0	0	0	0,003
LI2_4	0	0	11,1	0	0	0	0	0	0,006
LI3_4	0	0,03	33,7	0,002	0	0	0,012	0	0,014
LI4_4	0	0,02	111	0	0	0	0,012	0	0,017
LI5_4	0	0,09	....	0	0,007	0,005	0,342	0,018	0,212
R1_4	1,13	0,09	166	0	0	0	0,01	0	0,036
R2_4	1,28	0,03	146	0	0	0	0,006	0	0,025
R3_4	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0

Tabla 7, Ejemplo de tabla de datos inicial con los valores nulos y/o desconocidos sombreados. Datos de agua de la UPC en mg/L.

Con el objetivo de dar sentido a todos los valores y no modificar su significado, se sustituyen los valores nulos por los límites de detección correspondientes [8]. Dichos límites se obtienen de los informes de ensayo resultantes de los análisis del laboratorio de corrosión de la PUCP [17] [18] [19] [20], como se puede ver en la Tabla 8.

Una vez sustituidos los valores nulos por sus límites de detección, se detectan 3 muestras sin concentración en alguna de las especies. Estos puntos sin valor son el R3\_2 (amonio), LI5\_4 (sulfatos) y T6\_4 (CN WAD). Como solo faltan estos tres valores, en este caso se decide estimarlos en lugar de eliminar o prescindir del punto o especie en cuestión.

En el caso del punto R3\_2 (amonio), se estima su valor con el promedio de las concentraciones del amonio, en este mismo punto, en las otras campañas (promedio de las concentraciones en R3\_1, R3\_3 y R3\_4). Se procede de esta forma debido a la poca variación y homogeneidad de las concentraciones de esta especie en todos los puntos.



En cambio, en los puntos T6\_4 (CN WAD) y LI5\_4 (sulfatos) se adjudican los valores del límite de detección de cada especie en la campaña correspondiente (en ambos es la cuarta). En el caso de T6\_4 (CN WAD) se procede de este modo debido a que es la única muestra del punto T6 y el valor del límite de detección está en consonancia con el resto de valores de la especie. En el punto LI5\_4 (sulfatos) no se realiza el promedio de las concentraciones porque se parte de un rango de valores muy amplio, con valores muy diferentes, y son muestras muy espaciadas en el tiempo.

#### Límites de detección (LOD)

Especie / Época	Lluvias 2008	Seca 2009	Lluvias 2009	Seca 2010
pH (mg(L))	[2,12]	-	-	-
Cl <sup>-</sup> (mg(L))	0,434	0,513	0,513	0,026
CN Total (mg(L))	0,001	0,001	0,001	0,001
TSS (mg(L))	1,000	3,000	-	1,000
TDS (mg(L))	4,000	-	-	-
As (mg(L))	0,001	0,001	0,001	0,001
Cd (mg(L))	0,002	0,001	0,001	0,001
Cr (mg(L))	0,002	0,001	0,001	0,001
Cu (mg(L))	-	0,001	0,001	0,002
Pb (mg(L))	0,013	0,004	0,004	0,004
Ni (mg(L))	0,002	0,001	0,001	0,001
Zn (mg(L))	-	0,002	-	0,002
CN WAD (mg(L))	0,001	0,001	0,001	0,001
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg(L))	0,02 <sup>a</sup>	-	-	0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,01 <sup>b</sup>	0,01	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg(L))	0,062 <sup>b</sup>	-	-	0,062

<sup>a</sup> Obtenido a partir de su límite de cuantificación (LOQ) en época de lluvias 2009. Se adjunta la tabla de límites de cuantificación en el Anexo B.

<sup>b</sup> Obtenido por extrapolación a partir de los LOD de las otras campañas.

Tabla 8, Límites de detección, en mg/L, de los datos de agua de la UPC

#### 6.2.5. Error

Se observa que no hay medidas de las especies Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en la primera campaña. Por este motivo, y porque se asume que no son especies importantes para los objetivos de este proyecto debido a sus concentraciones y a la poca cantidad de muestras disponibles, ambas especies se descartan del estudio.

Una vez resueltos los casos expuestos y descartados Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> del estudio, no quedan más muestras sin concentración o valores nulos, de modo que la eliminación de más puntos y/o especies es innecesaria. En el Anexo B se incluyen los datos y tablas de trabajo.



## 7. Metodología en sedimentos

### 7.1. Origen de los datos

Se trabaja a partir de los resultados de los análisis realizados en sedimentos, que fueron la digestión por microondas y la extracción secuencial por etapas (SES).

La digestión de muestras por microondas se realiza con el fin de descomponer eficazmente la matriz de la muestra, de forma que los analitos de interés sean liberados y solubilizados. Las muestras de sedimentos tienen matrices difíciles de digerir debido a que son combinación de diferentes materiales, como pueden ser arcillas, materiales orgánicos, silicatos u otros minerales. De dicha técnica se obtienen los valores totales de los analitos de estudio.

En este caso se realizó una pseudo – digestión debido a la imposibilidad de disolución de algunos compuestos de la matriz, como cuarzo, silicatos, dióxido de titanio, alúmina y otros óxidos, que se consideraron fijos en el medio ambiente y excluidos de la mayoría de mecanismos de transporte de contaminación acuosa. Se siguieron las instrucciones del método 305 de la EPA y las instrucciones del microondas (Berghoff MWS-2). La determinación de los analitos de interés se realizó con espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y la espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Los métodos de extracción secuencial en diferentes etapas (SES) permiten caracterizar las formas químicas en las cuales los metales traza están presentes en los sedimentos y cuantificar la asociación de los elementos traza con cada una de estas fases. De este modo, se aporta información acerca de la movilidad, disponibilidad y persistencia de los metales traza como contaminantes [2].

Se usa el método de extracción por etapas BCR (*Community Bureau of Reference*, conocido actualmente como *Standards, Measurements and Testing Program*, SM&T), de tres etapas, con el objetivo de cuantificar la fracción móvil. Este método divide el contenido total en sedimentos de cada metal analizado en tres fases (de mayor a menor movilidad): la de iones intercambiables y carbonatos, la asociada a los óxidos de Fe y Mn y la ligada a la materia orgánica [21].

Existe una cuarta fracción, la residual o litogénica, que en este proyecto se calcula mediante la resta entre la concentración de metal total obtenida en la pseudo – digestión y la suma de las tres etapas de la extracción, como se muestra en la Ecuación 1 [16].



$$C_{total} = C_{1a etapa} + C_{2a etapa} + C_{3a etapa} + C_{4a etapa}$$

$$C_{4a etapa} = C_{total} - C_{1a etapa} + C_{2a etapa} + C_{3a etapa}$$

---

Ecuación 1, Cálculo de la concentración del analito en sedimento en la 4ª etapa del SES

## 7.2. Datos iniciales

Los datos de sedimentos son resultado de los análisis citados en el apartado 7.1 y son los siguientes:

- Primera campaña (noviembre de 2008): 8 puntos geográficos muestreados (Y1, Y2, Y3, Ojos (Y4), Pampac (Y5), R1, R2 y Todol). El análisis de muestras de esta campaña se realizó con un procedimiento distinto al expuesto en el apartado 7.1, por eso se dispone de datos de 4 etapas, correspondientes a la extracción secuencial, analizada por la PUCP.
- Segunda campaña (junio de 2009): 13 puntos geográficos muestreados (Y1 (Y0), Y2, Y3, Y4, Y5, A1, A2, A3, C1, C2, C3, C4 y C5). En esta campaña, se realiza la extracción secuencial por etapas (SES), de la que se obtienen datos de las 3 etapas citadas anteriormente, y la pseudo – digestión por microondas (etapa total), analizadas por la UPC.
- Tercera campaña (noviembre de 2009): 14 puntos geográficos muestreados (Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, A0, A1, A2, A3, C1, C2, C3, C4 y C5). Se realiza de la misma manera que la segunda campaña.
- Cuarta campaña (junio de 2010): 15 puntos muestreados (LI1, LI2, LI3, LI4, LI5, R1, R2, R3, T1, T2, T3, T4, T5, T6 y T7). Se procede del mismo modo que en la segunda campaña.

Se dispone de 209 registros, correspondientes a las etapas de la extracción secuencial y pseudo – digestión de cada una de las 50 muestras, y cada uno de ellos contiene las concentraciones, en mg/kg, de las especies o contaminantes de estudio (Al, Fe, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Hg, As y Ni).

Como ya se ha comentado, los análisis de sedimentos correspondientes a la primera campaña se realizaron mediante un procedimiento de extracción secuencial de cuatro etapas [22] en el laboratorio de la PUCP, mientras que los análisis de las tres siguientes campañas se realizaron en el laboratorio de la UPC mediante la extracción secuencial definida anteriormente [21]. Por este motivo, se ha optado por no comparar los resultados de



la primera campaña con los de las otras, ni incluirlos en este proyecto, aunque sí se exponen los datos iniciales de los que se dispone [9].

### 7.3. Nomenclatura de los puntos

Se puede observar que la nomenclatura de los puntos a lo largo de las campañas ha ido variando, de modo que es necesaria una unificación del código, como se ha expresado en el apartado 5.2 de este trabajo.

Se obtiene que las 50 muestras tomadas provienen de los 16 puntos geográficos siguientes: LI1, LI2, LI3, LI4, LI5, R0, R1, R2, R3, T1, T2, T3, T4, T5, T6 y T7 (ver Fig. 4). La tabla de conversión de la nomenclatura de los puntos se adjunta en el Anexo C.

### 7.4. Límites de detección y/o cuantificación

Los datos de sedimentos presentan valores de concentración nulos y/o negativos en algunos casos debido a las limitaciones de la instrumentación analítica, como se puede ver en la Tabla 9. Del mismo modo que se ha procedido anteriormente, y para que los valores tengan sentido, pero sin alterar su significado, se sustituyen dichas concentraciones por los límites de detección correspondientes, según etapa, campaña y analito [8].

Punto	Etapa SES	Campaña	Cu	Cr	Pb	Cd	Hg	As
T4_4	1a etapa	4 <sup>a</sup>	0,642	0,082	0,333	0,246	0,000	0,356
T4_4	2a etapa	4 <sup>a</sup>	6,445	0,191	14,391	0,138	0,001	2,289
T4_4	3a etapa	4 <sup>a</sup>	1,920	0,939	3,182	0,061	-0,061	-0,337
T4_4	$x \leq 0,063$	4 <sup>a</sup>	20,457	13,778	30,046	0,486	0,000	26,725
T5_4	1a etapa	4 <sup>a</sup>	0,924	0,000	0,436	0,293	0,000	0,796
T5_4	2a etapa	4 <sup>a</sup>	7,281	0,110	14,021	0,159	0,004	4,155
T5_4	3a etapa	4 <sup>a</sup>	2,010	0,767	3,145	0,056	-0,048	-0,018
T5_4	$x \leq 0,063$	4 <sup>a</sup>	20,657	15,073	31,685	0,569	0,000	28,725

Tabla 9, Ejemplo de la tabla inicial de concentraciones de sedimentos. Datos de la UPC en mg/kg.

Los límites de detección se obtienen, en mg/L, de los estudios previos realizados por la UPC y se presentan en la Tabla 10. Estos límites de detección están en mg/L y deben convertirse en mg/kg para poder incorporarlos a los datos de trabajo. Esta conversión se realiza teniendo en cuenta el factor de dilución (en mL/g) utilizado en el laboratorio cuando se realizaron las digestiones y extracciones [2].



### Límites de detección por campañas (LOD)

Especie / Camp <sup>a</sup>	1 (Lluvias 2008)	2 (Seca 2009)	3 (Lluvias 2009)	4 (Seca 2010)
Al (mg/L)	-	0,005	0,005	0,005
Fe (mg/L)	-	0,01	0,01	0,01
Zn (mg/L)	-	0,5	0,5	0,0005
Cu (mg/L)	-	0,0002	0,0002	0,0002
Cr (mg/L)	0,002	0,005	0,005	0,005
Pb (mg/L)	0,013	0,0001	0,0001	0,0001
Cd (mg/L)	0,001	0,0001	0,0001	0,0001
Hg (mg/L)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
As (mg/L)	0,001	0,0002	0,0002	0,0002
Ni (mg/L)	0,002	0,0002	0,0002	0,0002

<sup>a</sup> Campañas

Tabla 10, Límites de detección de sedimentos, por campañas. Datos de la UPC en mg/L.

A partir de los factores de dilución (ver Ecuaciones 2 – 6) se pueden obtener los límites de detección en mg/kg en cada etapa y por cada campaña (segunda, tercera y cuarta).

$$LD \left( \frac{mg}{l} \right) \cdot Factor \left( \frac{ml}{g} \right) = LD \left( \frac{mg}{l} \right) \cdot Factor \left( \frac{l}{kg} \right) = LD \left( \frac{mg}{kg} \right)$$

Ecuación 2, Conversión del límite de detección en sedimentos mediante el factor de dilución.

$$Factor\ 1a\ etapa = \frac{20ml}{0,5g} \cdot \frac{10}{2} = 200$$

Ecuación 3, Cálculo del factor de dilución para la 1ª etapa del SES.

$$Factor\ 2a\ etapa = \frac{20ml}{0,5g} \cdot \frac{10}{2} = 200$$

Ecuación 4, Cálculo del factor de dilución para la 2ª etapa del SES.

$$Factor\ 3a\ etapa = \frac{25ml}{0,5g} \cdot \frac{10}{0,5} = 1000$$

Ecuación 5, Cálculo del factor de dilución para la 3ª etapa del SES.

$$Factor\ etapa\ x \leq 0,063\ (total) = \frac{12ml}{0,5g} \cdot \frac{10}{0,5} = 480$$

Ecuación 6, Cálculo del factor de dilución para la etapa total (pseudo – digestión).



Obtenidos los factores de dilución por cada etapa, se recalcula el límite de detección mediante el procedimiento expuesto en la Ecuación 7, donde  $LD$  refiere al límite de detección,  $C$  refiere a la campaña,  $E$  refiere a la etapa,  $x$  refiere a la etapa total o de la pseudo – digestión y  $F$  refiere al factor de dilución a aplicar.

Segunda campaña	$LD(2C, 1E) = LD(2C) \cdot F(1E)$	$LD(2C, 3E) = LD(2C) \cdot F(3E)$
	$LD(2C, 2E) = LD(2C) \cdot F(2E)$	$LD(2C, xE) = LD(2C) \cdot F(xE)$
Tercera campaña	$LD(3C, 1E) = LD(3C) \cdot F(1E)$	$LD(3C, 3E) = LD(3C) \cdot F(3E)$
	$LD(3C, 2E) = LD(3C) \cdot F(2E)$	$LD(3C, xE) = LD(3C) \cdot F(xE)$
Cuarta campaña	$LD(4C, 1E) = LD(4C) \cdot F(1E)$	$LD(4C, 3E) = LD(4C) \cdot F(3E)$
	$LD(4C, 2E) = LD(4C) \cdot F(2E)$	$LD(4C, xE) = LD(4C) \cdot F(xE)$

Ecuación 7, Cálculo de los límites de detección en sedimentos para cada campaña (2ª, 3ª y 4ª)

Como se ha comentado en el apartado 7.2, los análisis de la primera campaña se realizaron y obtuvieron con un procedimiento diferente a las otras campañas [22], por eso sus límites de detección se obtienen de los informes de ensayo procedentes del laboratorio de corrosión de la PUCP [23]. Los límites de detección para todas las campañas se presentan en la Tabla 11.

#### Límites de detección por campañas y etapas (LOD)

Especie / Campaña		Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Al (mg/kg)	1 etapa	-	1	1	1
	2 etapa	-	1	1	1
	3 etapa	-	5	5	5
	Etapa $x \leq 0,063$	-	2,4	2,4	2,4
Fe (mg/kg)	1 etapa	-	2	2	2
	2 etapa	-	2	2	2
	3 etapa	-	10	10	10
	Etapa $x \leq 0,063$	-	4,8	4,8	4,8
Zn (mg/kg)	1 etapa	-	100	100	0,1
	2 etapa	-	100	100	0,1
	3 etapa	-	500	500	0,5
	Etapa $x \leq 0,063$	-	240	240	0,24
Cu (mg/kg)	1 etapa	0,1	0,04	0,04	0,04
	2 etapa	-	0,04	0,04	0,04
	3 etapa	0,1	0,2	0,2	0,2
	Etapa $x \leq 0,063$	-	0,096	0,096	0,096



Cr (mg/kg)	1 etapa	0,1	1	1	1
	2 etapa	0,1	1	1	1
	3 etapa	-	5	5	5
	Etapa x ≤ 0,063	-	2,4	2,4	2,4
Pb (mg/kg)	1 etapa	0,1	0,02	0,02	0,02
	2 etapa	-	0,02	0,02	0,02
	3 etapa	0,1	0,1	0,1	0,1
	Etapa x ≤ 0,063	-	0,048	0,048	0,048
Cd (mg/kg)	1 etapa	0,1	0,02	0,02	0,02
	2 etapa	-	0,02	0,02	0,02
	3 etapa	0,1	0,1	0,1	0,1
	Etapa x ≤ 0,063	-	0,048	0,048	0,048
Hg (mg/kg)	1 etapa	0,02	0,02	0,02	0,04
	2 etapa	0,02	0,02	0,02	0,04
	3 etapa	0,02	0,1	0,1	0,2
	Etapa x ≤ 0,063	0,02	0,048	0,048	0,096
As (mg/kg)	1 etapa	0,05	0,04	0,04	0,04
	2 etapa	-	0,04	0,04	0,04
	3 etapa	0,05	0,2	0,2	0,2
	Etapa x ≤ 0,063	-	0,096	0,096	0,096
Ni (mg/kg)	1 etapa	-	0,04	0,04	0,04
	2 etapa	-	0,04	0,04	0,04
	3 etapa	-	0,2	0,2	0,2
	Etapa x ≤ 0,063	-	0,096	0,096	0,096

Tabla 11, Límites de detección de sedimentos, por campañas. Datos de la UPC en mg/kg.

Durante la realización del proyecto, se observa que algunos valores de los límites de detección son mayores que algunos valores de concentración de las especies. Por definición, el límite de detección debería ser el valor mínimo, pero en este caso no es así porque se obtuvo el límite de detección mediante calibración.

Una vez obtenidos los límites de detección, ya se pueden incorporar a los datos de trabajo. Se sustituyen los valores nulos y/o negativos de los datos iniciales de sedimentos por los límites de detección recalculados, según especie, etapa y campaña. Se observa que finalmente sólo se utilizan los límites de Cr, Hg y As, ya que se tienen datos completos de todas las otras especies.

En el Anexo C se incluyen todos los datos y tablas de trabajo.



## 8. Análisis de componentes mayoritarios y metales traza en agua

### 8.1. Datos de agua realizados por la DESA

#### 8.1.1. Análisis estadístico – geográfico

Se realiza el tratamiento de datos de agua, expuesto en el apartado 6.1, de metales y semimetales recogidos por la DESA y se introducen en el programa de análisis estadístico SPSS. Únicamente se trabaja con los metales Cu, Cr, Fe, Mn, Pb y Zn. Los no metales no se incluyen en este análisis por la existente falta de datos y la consecuente incompatibilidad con el programa SPSS (apartado 6.1.5).

Del análisis inicial de estos datos se obtienen comunalidades muy bajas. Como se trabaja con 6 metales, en lugar de descartar las especies con menor comunalidad con el fin de mejorar las del resto, se amplía el número de factores a obtener, que inicialmente era de 2. Así pues, la decisión final es la obtención de 4 factores, que aseguran comunalidades y varianzas óptimas. Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Tabla 12.

	Componentes principales				C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	
Cu	<b>0,928</b>				0,872
Cr				<b>0,997</b>	0,995
Fe	<b>0,759</b>	0,300			0,771
Mn	<b>0,747</b>	0,441			0,843
Pb			<b>0,949</b>		0,988
Zn		<b>0,958</b>			0,965
A. I. <sup>b</sup>	2,11	1,21	1,09	1,02	
V. A. (%) <sup>c</sup>	35,24	55,44	73,64	90,55	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada (%).  
No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 12, Resultados del PCA para las muestras de agua de la DESA.

En la Tabla 12 se observa que el valor de comunalidades obtenido es mayor del 0,7 en todas la especies, razón por la que este análisis se considera adecuado. Además, se obtiene una varianza acumulada del 90,55%, por lo que la cantidad de información explicada es considerada adecuada y valida el análisis estadístico obtenido.





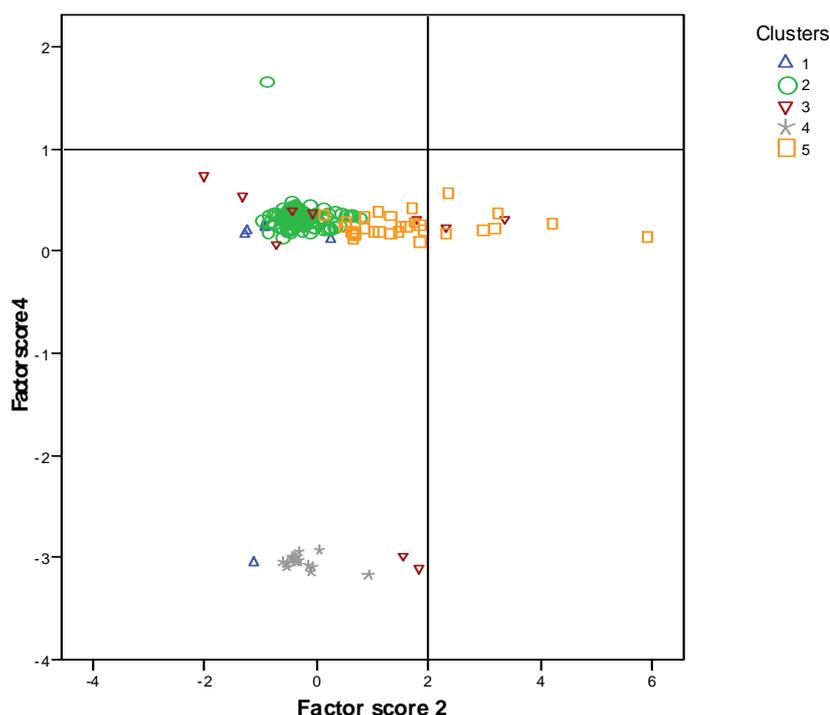


Fig. 13, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de los datos de agua de la DESA

Relacionando los resultados expuestos, se obtiene que los analitos Cu, Fe y Mn, que comparten un mismo comportamiento (factor 1), están presentes, de forma muy intensa, en la subcuenca Llapa, sobretodo en LI5. También destacan LI0, LI4 y LI6, mientras que R00 lo hace en la subcuenca del Rejo.

Zn se manifiesta en importantes picos de concentración en LI5, aunque también lo hace en SJ1, LI4 y T5, mientras que Cr presenta su máxima cantidad en el punto P1. Las mayores concentraciones de Pb se encuentran en el punto LI5, además de T7, R00, SJ3 y T5.

Se observa que la tendencia de estos metales, según los datos de la DESA, es presentarse de forma masiva en el punto LI5 de Llapa. Esto puede ser debido a la proximidad de la base minera y a sus procesos, aspecto que se discute en el apartado 10.

### 8.1.2. Análisis temporal

El análisis temporal se realiza a partir de los datos de metales y semimetales en agua de la DESA con las modificaciones incorporadas expuestas en la metodología.

Primeramente, se obtienen los valores promedio, desviación estándar, mínimo y máximo de cada especie a lo largo de los años estudiados, de modo que se obtiene una idea general de la evolución de la concentración de cada especie a lo largo del tiempo. Si el promedio y el máximo son valores próximos, se llega a la conclusión que la concentración se ha



mantenido constante a lo largo del período estudiado. En caso contrario, dicha diferencia estará causada por un aumento puntual o progresivo de la concentración de la especie estudiada. En el Anexo A se adjunta la tabla de valores origen de los siguientes gráficos.

El gráfico Fig. 14 es una representación porcentual de los promedios de las concentraciones a lo largo de los años estudiados, donde se puede apreciar la variación temporal del promedio de la concentración de cada especie. En este caso se observa que Cr es el único metal que presenta una concentración constante, mientras que Cu, Mn y Pb muestran que hay picos en 2003, Fe en 2004 y Zn en 2005.

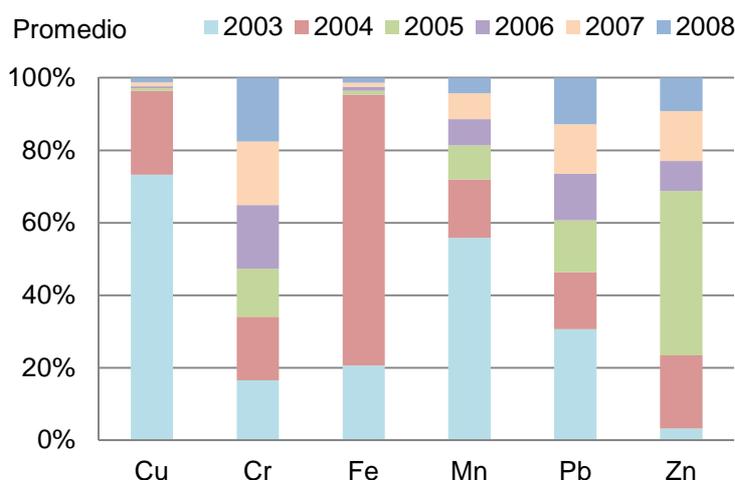


Fig. 14, Representación porcentual temporal de los promedios de los datos de agua de la DESA.

La Fig. 15 es del mismo tipo que la Fig. 14 y muestra los máximos de concentración. En ella destaca el máximo en 2003 de las especies Cu, Cr, Mn y Pb, el máximo en 2004 de Cu y Fe, y el de Zn en 2005.

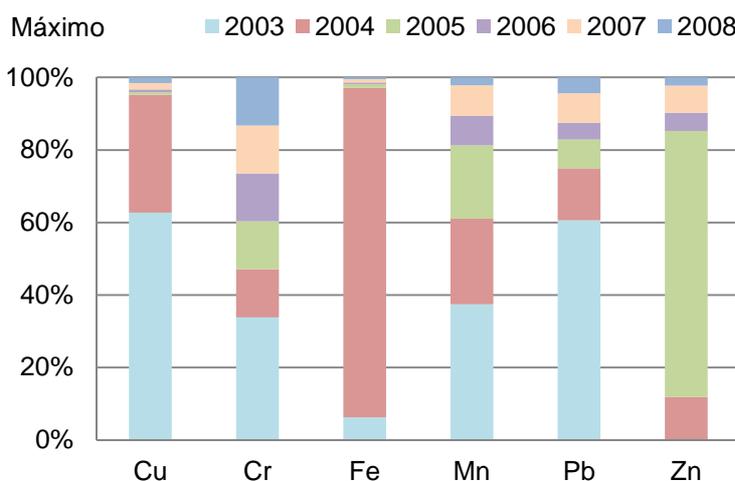


Fig. 15, Representación porcentual temporal de los máximos de los datos de agua de la DESA.



### 8.1.3. Análisis de no metales

Como se ha comentado en el apartado 6.1.5 de este proyecto, se realiza el análisis de los no metales por separado de los metales.

Se utiliza el modelo factorial obtenido en el PCA (descrito en el apartado 8.1.1) y se compara con las concentraciones de las especies no metálicas en cuestión (TDS, pH, EC y T), con el fin de relacionar los datos monitoreados de las cuatro especies con las puntuaciones factoriales obtenidas en el PCA y asignarles uno de los factores conocidos. En el Anexo A se incluye este proceso comparativo.

Se observa que TDS y EC manifiestan un mismo comportamiento, similar al representado por los factores 2 y 3 (ligados a las especies Zn y Pb), que pH presenta un comportamiento parecido al expresado por el factor 4 (Cr) y que T no manifiesta ninguna semejanza con ninguno de los factores.

También se lleva a cabo un análisis temporal de los datos disponibles. En la subcuenca Llapa, en el punto LI0 no se observan valores destacables de cualquier de los no metales; en LI4 destaca el mínimo de pH en mayo de 2003, los máximos de EC en abril y mayo de 2005 y los máximos de TDS en julio de 2005, febrero de 2006 y julio de 2007; en LI5 destacan los mínimos de pH en mayo y julio de 2003 y enero de 2008 y el máximo de TDS y EC en julio de 2005; mientras que en LI6 destaca junio de 2005 por los máximos de TDS y EC.

En la subcuenca del Rejo, en el punto R00 destacan los picos de TDS y EC en las fechas de mayo de 2005, febrero de 2006 y julio de 2008; en R5 destacan los picos de TDS y EC en enero de 2006; y en R6 destacan los máximos de TDS y EC en enero de 2006 y julio de 2008.

En la subcuenca de Tembladera, en el punto SJ1 se observan los máximos de TDS y EC en las fechas agosto y noviembre de 2005; en SJ2 los picos de TDS y EC se producen en mayo y noviembre de 2005 y junio de 2006; en SJ3 se observan los mayores valores de TDS y EC en noviembre de 2005 y junio de 2006; en T5 los picos producidos, muy destacables, de TDS y EC se observan en agosto y noviembre de 2005; en T6 se producen en noviembre de 2005 y febrero de 2006; y en T7, también muy destacado, el máximo de TDS y EC se observa en mayo de 2005.

En el punto P1 se observa cierta periodicidad en la presentación de valores importantes de TDS y EC en los meses de julio – agosto, en concreto en los años de 2005 a 2008, además del pico de EC en julio de 2003.



pH y T sufren pequeñas variaciones en sus valores pero pueden considerarse constantes o esperados en todos los puntos, con excepción de los ya comentados en la subcuenca Llapa. Con la información obtenida, se esperarían valores bajos de pH en P1 debido al pico relativo de Cr conocido en este punto, pero no ocurre así porque en realidad la concentración de Cr no es elevada.

En el Anexo A se adjuntan las tablas que permiten entender el procedimiento seguido y los resultados completos.

#### **8.1.4. Distribución espacio – temporal**

En este apartado se agrupan los resultados obtenidos del análisis factorial (estadístico – geográfico) y del análisis temporal, con el fin de conocer cuáles son los puntos por donde se produce contaminación y si esto sucede con un patrón temporal. De este modo se podrá establecer una relación entre estos picos y las actividades antropogénicas, en el caso que las hubiera. Dicho análisis se lleva a cabo a partir de los gráficos que se detallan en el Anexo A.

En un primer grupo se encuentran Cu, Mn y Fe. Estos metales siguen un mismo factor en el PCA y manifiestan tendencias similares. Cu tiene su máximo en LI5 (marzo de 2003), con los otros picos en este mismo punto (años 2003 y 2004), mientras que Mn tiene su máximo en LI5 (octubre de 2003 y julio de 2004), con los otros picos que le siguen del punto LI5 en 2003 y 2004, el pico de SJ1 de noviembre de 2005 y el de R00 en mayo de 2004. Fe tiene un máximo absoluto en el punto LI5, totalmente aislado, en julio de 2004, que es 13,85 veces mayor que el siguiente pico, de mayo de 2004. Estas tres especies presentan una tendencia muy similar, ya que muestran contenidos mucho mayores en el período 2003 a 2005, que los del período 2005 – 2008.

En un siguiente grupo se encuentra el Zn, que sigue el segundo factor del PCA, tiene su máximo en SJ1 (noviembre de 2005) y picos destacables en LI4 (mayo de 2005) y LI5 (mayo y julio de 2004).

Pb y Cr, que siguen los factores tres y cuatro respectivamente, muestran características similares, ya que tienen una mayoría de valores correspondientes al límite de detección y presentan concentraciones constantes. Aun así, el máximo de Pb se produce en LI5 (mayo de 2003) mientras que el de Cr se produce en P1 (mayo de 2003).

TDS tiene sus mayores picos en LI5, en los años de 2005 a 2008, seguido de T7 en mayo de 2005, de igual manera que EC, que presenta sus mayores valores en LI5. En el caso del pH, son interesantes los valores mínimos, debido a su significado ácido. Los menores valores de pH se producen en los puntos LI5 y LI4 en los meses de mayo a julio de 2003.



## 8.2. Datos de agua realizados por la UPC

### 8.2.1. Análisis estadístico – geográfico

Una vez tratados los datos, siguiendo lo anteriormente expuesto en el apartado 6.2, se introducen en el programa de análisis estadístico SPSS sin la necesidad de descartar especies o variar los parámetros automáticos predeterminados del programa. Los resultados del análisis de componentes principales (PCA) se detallan en la Tabla 13.

	Componentes principales							C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	
pH	-0,445		0,409	<b>-0,637</b>				0,913
EC	0,388	<b>0,788</b>						0,923
TSS	0,300		<b>0,868</b>					0,910
TDS		0,360	0,649	-0,403			-0,301	0,911
Cl <sup>-</sup>		0,639	0,361			0,421		0,914
CN WAD					<b>0,924</b>			0,911
CN Total					0,301		<b>0,895</b>	0,923
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		0,312	<b>0,777</b>					0,827
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			0,629		0,616			0,886
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		0,415		-0,442	0,305	0,414	-0,467	0,898
Al	<b>0,877</b>							0,925
As	0,488					<b>0,744</b>		0,847
Ca	0,576	<b>0,741</b>						0,940
Cd	<b>0,903</b>							0,842
Cr				<b>0,922</b>				0,954
Cu	<b>0,915</b>							0,932
Fe	<b>0,847</b>					0,307		0,869
Mg		<b>0,941</b>						0,951
Ni	<b>0,865</b>							0,848
Pb	0,376	-0,313		0,467		0,526		0,805
Zn	<b>0,727</b>	0,310						0,781
A. I. <sup>b</sup>	5,83	3,17	2,79	2,07	1,82	1,57	1,46	
V. A. (%) <sup>c</sup>	27,74	42,85	56,14	66,00	74,67	82,13	89,09	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada (%). No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 13, Resultados del PCA para las muestras de agua de la UPC.

Se observa que el valor de comunalidades obtenido es mayor del 0,7 en todas las especies, razón por la que este análisis se considera adecuado. Además, se obtiene una varianza acumulada del 89,09%, por lo que la cantidad de información usada se considera adecuada y valida el análisis estadístico obtenido.

Teniendo en cuenta estos resultados, en la Tabla 13 se observa que las tendencias de las especies estudiadas se expresan en 7 componentes o factores. Cu, Cd, Al, Ni, Fe y Zn (y Ca en menor medida) siguen el factor 1 y comparten una misma tendencia, mientras que



Mg, EC y Ca (y  $\text{Cl}^-$  en menor medida) siguen el factor 2. TSS y  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  (y TDS y  $\text{NH}_4^+$  en menor medida) siguen el factor 3, mientras que Cr y pH, que manifiestan comportamientos opuestos, lo hacen de acuerdo al factor 4. CN WAD (y  $\text{NH}_4^+$  en menor medida) se asemejan al factor 5, As y Pb al factor 6 y, por último, CN Total va ligado al comportamiento expresado por el factor 7.

Para poder proseguir con el análisis y poder realizar las representaciones gráficas necesarias, se obtiene un dendrograma que permite decidir, según las características de las variables originales, el número de clústeres con los que se va a trabajar (ver el apartado 5.6.3 de este trabajo). Se adjunta el dendrograma obtenido en el Anexo B.

Cabe destacar que los análisis conglomerados que permiten dibujar los dendrogramas son análisis estadísticos de la familia de los componentes jerárquicos, por tanto, distintos y complementarios al PCA, que es un análisis factorial.

A partir de las representaciones gráficas siguientes, se relacionan los factores del PCA con las agrupaciones clúster, que dan mayor información sobre los puntos geográficos, de modo que se conoce cuál es la presencia de cada especie en la geografía de la cuenca.

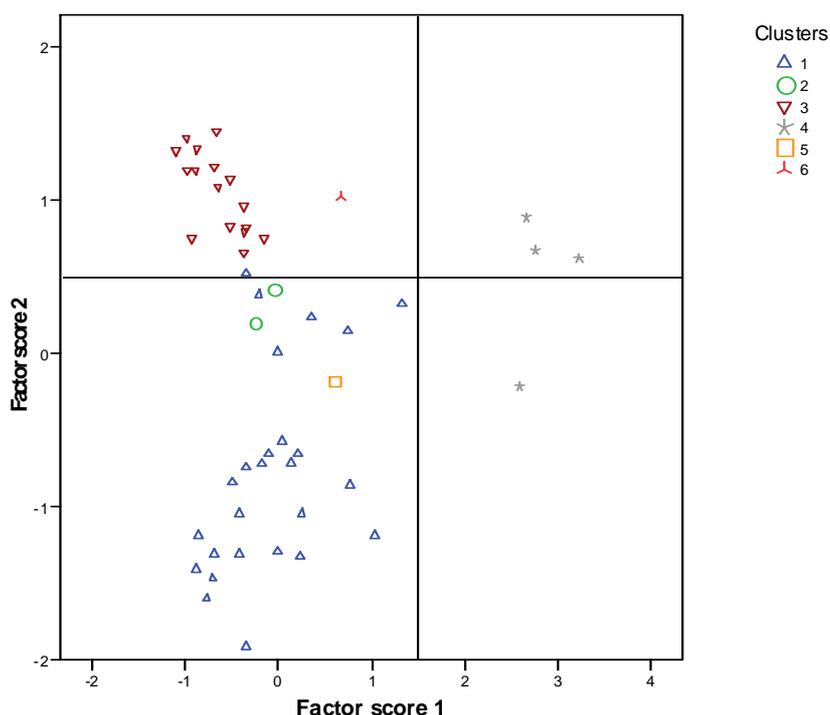


Fig. 16, Factores 1 y 2 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC.



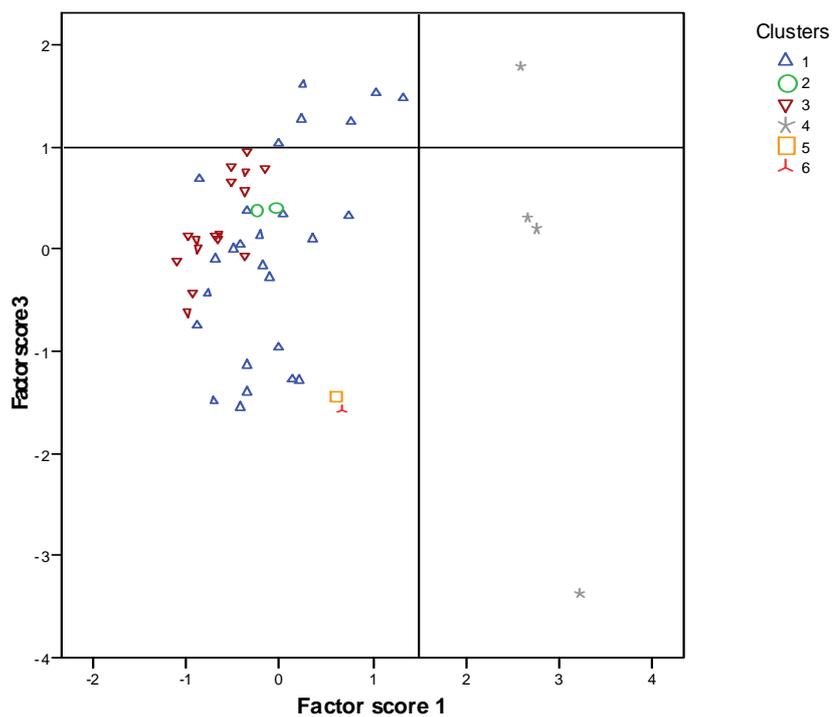


Fig. 17, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC.

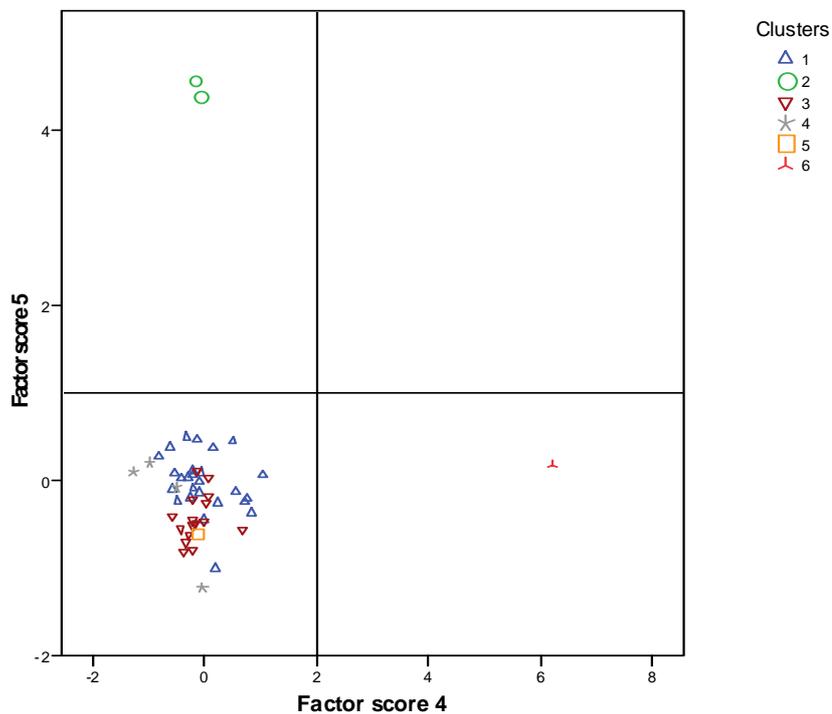


Fig. 18, Factores 4 y 5 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC.



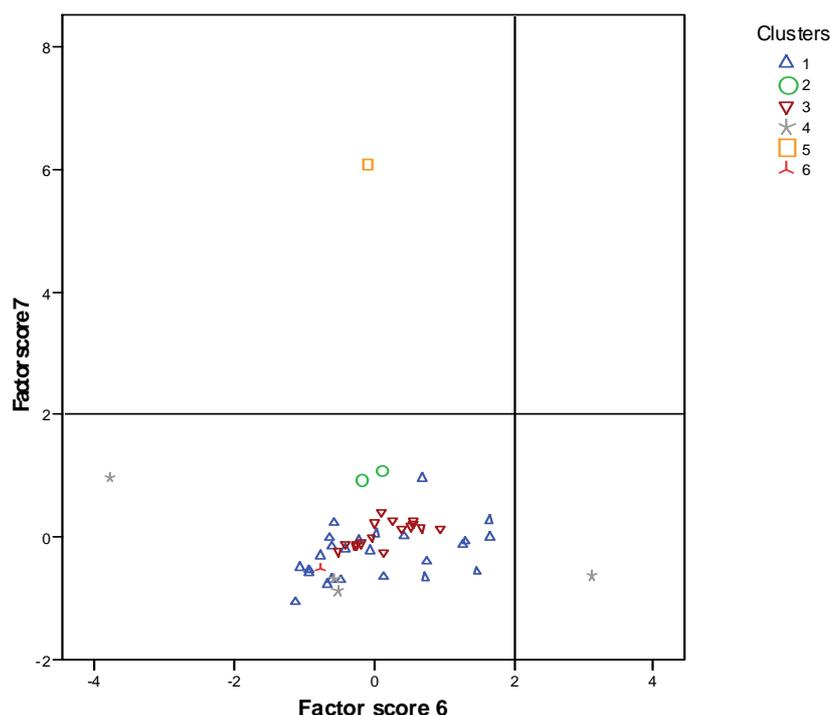


Fig. 19, Factores 6 y 7 para el PCA escogido de los datos de agua de la UPC.

En este proyecto se analizan los puntos que más acentúan su semejanza con el factor. En la Fig. 16, el punto LI5 es el que sigue el primer factor de forma destacada, mientras que los puntos que siguen el segundo factor son más variados. En este caso, todos los puntos ubicados en Tembladera (T1, T2, T3, T4, T5 y T6) siguen con fuerza dicho factor, además del LI4 y el LI5.

El tercer factor o componente se manifiesta de forma intensa en LI5, R1, LI3 y R0, aunque también pueden destacarse los puntos R2, R1 y R4, como puede observarse en la Fig. 17. En la Fig. 18 se pueden observar los factores cuarto y quinto, seguidos por los puntos LI4, y R1 y R2, respectivamente, mientras que el punto LI5 sigue el factor 6 y LI1 el factor 7, como puede observarse en la Fig. 19.

Combinando los resultados obtenidos en el análisis estadístico, se obtiene que Cu, Cd, Al, Ni, Fe y Zn (y Ca en menor medida) se concentran en el punto LI5 de forma destacada. Mg, EC y Ca (y Cl<sup>-</sup> en menor medida) lo hacen en todos los puntos de Tembladera muestreados (T1, T2, T3, T4, T5 y T6), además del LI4 y el LI5. TSS y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (y TDS y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en menor grado) se manifiestan de forma intensa en LI5, R1, LI3 y R0, aunque también pueden destacarse los puntos R2, R1 y R4. Cr y pH, que manifiestan comportamientos opuestos, se concentran en LI4, mientras que CN WAD y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, este último en menor medida, lo hacen en R1 y R2. As y Pb se presentan de forma destacada en el punto LI5, mientras que CN Total lo hace en LI1.



Se observa que la tendencia de los metales y semimetales, en general, es la de presentar mayores concentraciones en las subcuencas de Llapa y Rejo, en puntos cercanos a las bases mineras. En el caso de las especies no metálicas, la tendencia es la de presentarse de forma generalizada por toda la cuenca, a excepción del CN (Total y WAD) que muestra máximos en Rejo y Llapa, únicamente.

### 8.2.2. Análisis temporal

El análisis temporal se realiza a partir de los datos de agua de la UPC con los límites de detección y modificaciones incorporados, tal como se expone en la metodología.

Se obtienen los valores promedio, desviación estándar, mínimo y máximo de cada especie a lo largo de las cuatro campañas, de modo que se obtiene una idea general de la evolución de la concentración de cada especie a lo largo del tiempo. Si el promedio y el máximo son valores próximos, se concluye que la concentración se ha mantenido más o menos constante a lo largo del período estudiado. En caso contrario, dicha diferencia estará causada por un aumento puntual o progresivo de la concentración de la especie estudiada.

A partir de los promedios y máximos de cada especie en cada campaña se realizan las Fig. 20 y Fig. 21, que tienen como objetivo entender cuál es la evolución de las concentraciones de las especies, como una primera aproximación. En el Anexo B se adjunta la tabla de valores origen de dichos gráficos.

La Fig. 20 muestra los promedios, de forma porcentual y por cada especie, de las cuatro campañas en toda la cuenca. Si el promedio se mantiene más o menos constante a lo largo de las campañas, significa que la concentración media de la especie en toda la cuenca es constante y no sufre grandes variaciones. Si se observa que el promedio en una campaña es mayor que el resto, se sospecha de algún evento puntual que haya implicado un aumento de la concentración de la especie, como por ejemplo puede ser un vertido.

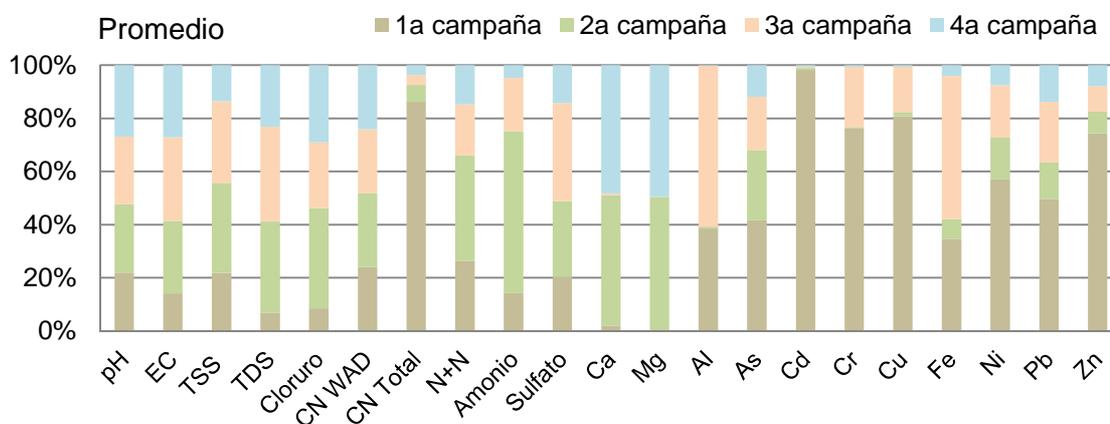


Fig. 20, Representación porcentual temporal de los promedios de los datos de agua de la UPC.



La Fig. 21 es del mismo tipo que la Fig. 20, esta vez con la representación porcentual de las concentraciones máximas de cada especie en cada campaña, y mantiene las detecciones realizadas en la figura anterior, ya que en ambas gráficas se descubren las mismas tendencias.

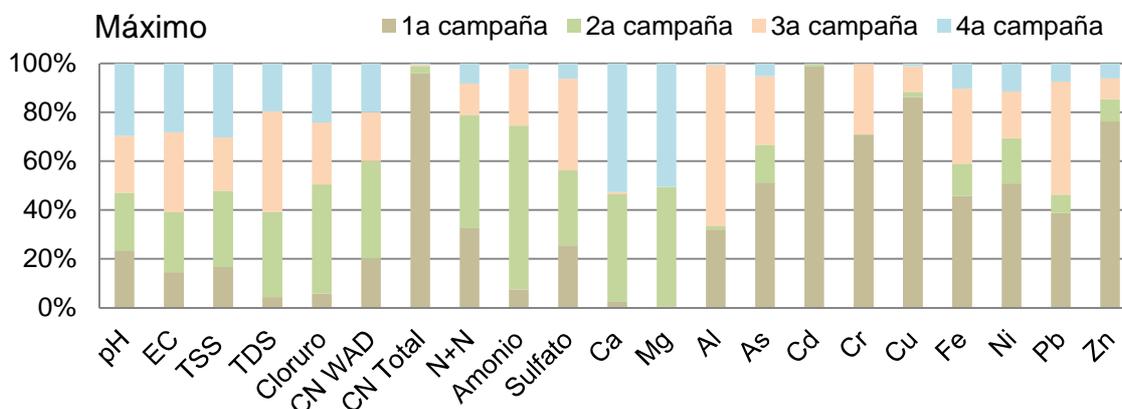


Fig. 21, Representación porcentual temporal de los máximos de los datos de agua de la UPC

Los no metales (pH, EC, TSS, TDS, Cloruro, CN WAD, Nitratos y nitritos y Sulfato), a excepción del Amonio, del CN Total, del Ca y Mg, presentan un promedio de concentración considerablemente constante, del que se deduce que no ha habido un cambio drástico de su contenido. En el caso del Amonio se observa que el promedio en la segunda campaña es mayor que el resto, mientras que en el CN Total es el promedio de la primera campaña el que, en comparación con el resto, es extremadamente mayor. Ca y Mg se muestran muy similares, siendo la segunda y cuarta campañas las de mayor contenido.

Los metales y semimetales presentan un comportamiento completamente diferente a los no metales, donde se observan dos tendencias diferentes. Al, Cd, Cr, Cu y Fe presentan mayores promedios en la primera y tercera campañas, mientras que As, Ni, Pb y Zn tienen su máximo en la primera campaña, dejando las otras tres con contenidos más bajos.

### 8.2.3. Distribución espacio – temporal

En este apartado se agrupan los resultados obtenidos del análisis factorial (estadístico – geográfico) y del análisis temporal, con el fin de conocer cuáles son los puntos por donde se produce contaminación y si esto sucede con un patrón temporal. De este modo se podrá establecer una relación entre estos picos y las actividades antropogénicas, en el caso que las hubiera. Dicho análisis se lleva a cabo a partir de los gráficos que se detallan en el Anexo B.



Para los metales Cu, Cd, Al, Ni y Fe, que siguen el primer factor, el máximo de concentración se produce en LI5\_1 (primera campaña), y los picos que le siguen son las posteriores campañas de este mismo punto (LI5\_2, LI5\_3 y LI5\_4). Se observa que LI4 (en todas sus campañas) tiene valores ligeramente superiores al resto de puntos de Llapa, Rejo y Tembladera.

Zn, aunque forme parte del primer factor, manifiesta su máximo en LI3\_1, y los picos en LI5, en todas sus campañas, son los siguientes más destacables.

Mg, EC, Ca y Cloruros, que forman parte del segundo factor del PCA, también muestran picos en común. En el caso de Mg, su máximo absoluto se encuentra en LI5\_1, seguido del resto de muestras en las campañas posteriores (LI5\_2, LI5\_3 y LI5\_4) y de todas las muestras de LI4 (en todas las campañas). Además, existen contenidos elevados de Mg, superiores a los picos de Llapa, en todos los puntos de la región de Tembladera.

EC y Ca tienen su máximo en LI5\_3, seguido del resto de campañas en este mismo punto y de R0\_3. También debe destacarse, en las dos especies, el punto LI4\_1, los puntos del Rejo R1\_2, R1\_4, R2\_2 y R2\_4 y todos los puntos de Tembladera, donde también se observan valores destacables. Ca es el analito con mayor contenido, superando Mg y Cloruros.

Los Cloruros tienen su máximo en R1\_2, seguido del punto R2\_2. En Tembladera también se observan valores destacables de esta especie, excepto los puntos T5\_3 y T6\_4, que tienen concentraciones del orden de los valores más bajos. En este caso, debe puntualizarse que se acentúa el contenido de cloruros en los puntos muestreados durante la cuarta campaña.

El siguiente factor sería el formado por TSS, Nitratos y nitritos, TDS y Amonio. TSS tiene su máximo absoluto en LI5\_2 y LI5\_4, presentando LI5\_3 un valor muy similar. En el Rejo se observan valores destacables en R0\_3 y en todos los otros puntos, siempre en primera y tercera campañas (R1\_1, R1\_3, R2\_1, R2\_3, R3\_3, R4\_1), es decir, en época de lluvias. En Tembladera, en cambio, siempre es la segunda campaña la que tiene mayor contenido (T1\_2, T2\_2, T3\_2, T4\_2, T5\_2), aunque T3\_3 también es del orden, seguido de la tercera y después la cuarta.

TDS tiene su máximo en LI5\_3, seguido de las otras muestras en este mismo punto. El punto LI4 debería destacarse por su contenido (campañas segunda, tercera y cuarta), y también los puntos del Rejo R0\_3, R1\_2, R1\_4, R2\_2 y R2\_4. Así mismo, Tembladera muestra concentraciones destacables de TDS, aunque se mantienen constantes a lo largo de toda la subcuenca.

Los Nitratos y nitritos y el Amonio manifiestan comportamientos bastante similares. Tienen los máximos en el punto R1\_2, seguido muy de cerca por el R2\_2. A parte de estos, del



Amonio podría destacarse el R0\_3, igual que para los Nitratos y nitritos, que además presentan contenidos elevados en LI3\_1, LI4 (campañas segunda, tercera y cuarta), todo el punto R1, la primera y tercera campañas de R2, R3 y R4, y las segundas campañas de todos los puntos de Tembladera, aunque el resto de campañas también son importantes.

Cr y pH presentan comportamientos opuestos. Mientras que el máximo de Cr se produce en el punto LI4\_1 y no destaca ninguno más, pH tiene su mínimo en este mismo punto y su máximo en LI5\_4, mientras que el resto de muestras de LI5 presentan valores de pH menores al promedio.

CN WAD tiene su máximo en R1\_2 y R2\_2, mientras que el resto de puntos se encuentran por debajo del límite de detección. As muestra su máximo en LI5\_1, y Pb en R0\_3 aunque, de éste último, también deberían destacarse las primeras campañas de los puntos LI1, LI2, LI3, LI4, LI5, R1, R2, R3 y R4 y el punto R1\_3. CN Total tiene su pico en LI1\_1.

Estos resultados ratifican los obtenidos en el estudio estadístico, ya que se obtienen los mismos, hecho que confirma la veracidad de estas conclusiones.



## 9. Análisis de metales traza en sedimentos

### 9.1. Análisis estadístico – geográfico

Se realiza el tratamiento de datos, anteriormente expuesto (apartado 7), y se introducen en el programa de análisis estadístico SPSS. En este caso se estudian cada una de las etapas de la extracción secuencial (SES) por separado y la etapa total de la pseudo – digestión, para poder entender de forma clara los resultados.

La digestión de muestras por microondas se realiza con el fin de descomponer eficazmente la matriz de la muestra, de forma que los analitos de interés sean liberados y solubilizados, y obtener los valores totales de los analitos de estudio. Los métodos de extracción secuencial en diferentes etapas (SES) permiten caracterizar las formas químicas en las cuales los metales traza están presentes en los sedimentos y cuantificar la asociación de los elementos traza con cada una de estas fases, de modo que se aporta información acerca de la movilidad, disponibilidad y persistencia como contaminantes.

Los analitos con los que se trabaja son los metales y semimetales: Al, Fe, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Hg, As y Ni.

#### 9.1.1. Primera etapa

La introducción de todos los datos disponibles da resultados aceptables que permiten el estudio de los mismos sin tener que descartar ningún analito. Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Tabla 14.

Se observa que Fe presenta un valor bajo de comunalidad que, según los criterios anteriormente expuestos (ver apartado 5.6.2), implicaría su descarte, pero teniendo en cuenta que el resto de comunalidades es bueno y que la varianza acumulada es del 83,92%, se decide aceptar estos resultados con el fin de poder estudiar todas las especies.

Como puede observarse en la Tabla 14, se obtienen 4 factores. El primero está formado por los metales Zn, Cd, Ni y Cu (y Al en menor medida) que manifestarán un mismo comportamiento. El segundo factor representa la tendencia que comparten Fe, Al, Pb y Cr (este último de forma opuesta), mientras que As y Pb siguen el factor 3. Finalmente, Hg sigue el cuarto factor de forma única, lo que manifiesta un comportamiento único y diferente al resto de metales.



	Componentes principales				C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	
Al	0,523	0,624	-0,437		0,890
Fe		<b>0,719</b>			0,619
Zn	<b>0,907</b>	0,319			0,941
Cu	<b>0,762</b>		-0,352		0,793
Cr		<b>-0,794</b>			0,729
Pb		0,524	<b>0,707</b>		0,882
Cd	<b>0,872</b>				0,848
Hg				<b>0,963</b>	0,936
As			<b>0,908</b>		0,859
Ni	<b>0,867</b>			0,341	0,897
A. I. <sup>b</sup>	3,35	2,04	1,76	1,24	
V. A. (%) <sup>c</sup>	33,49	53,91	71,52	83,92	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores Iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada.

No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 14, Resultados del PCA para la 1ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC.

Para poder proseguir con el análisis y poder realizar las representaciones gráficas necesarias, se obtiene un dendrograma que permite decidir, según las características de las variables originales, el número de clústeres con los que se va a trabajar (como se ha explicado en el apartado 5.6.3). Se adjunta el dendrograma obtenido en el Anexo C.

A partir de las representaciones gráficas siguientes, se relacionan los factores extraídos en el PCA con los puntos geográficos, de modo que se conocerá cuál es la presencia de cada especie en la geografía de la cuenca.

La Fig. 22 muestra los factores 1 y 3. El punto que sigue con mayor intensidad el factor 1 es el R1 (3 veces), mientras que el tercer factor es seguido por R0 y los puntos de Tembladera T2, T1, T4, T3 y T5.

El punto que sigue con más fuerza el segundo factor es el R0, mientras que T4 es el que se puede destacar del factor 4, como representa la Fig. 23.

Combinando los resultados obtenidos estadísticamente mediante el PCA y el HCA, se observa que las especies Zn, Cd, Ni y Cu (y Al en menor medida), se concentran en R1, mientras que Fe, Al, Pb y Cr, con comportamiento opuesto al resto de analitos, lo hacen en el punto R0. Los analitos As y Pb se concentran en el punto R0 y los de Tembladera T2, T1, T4, T3 y T5, mientras que Hg lo hace en T4 de forma destacada.



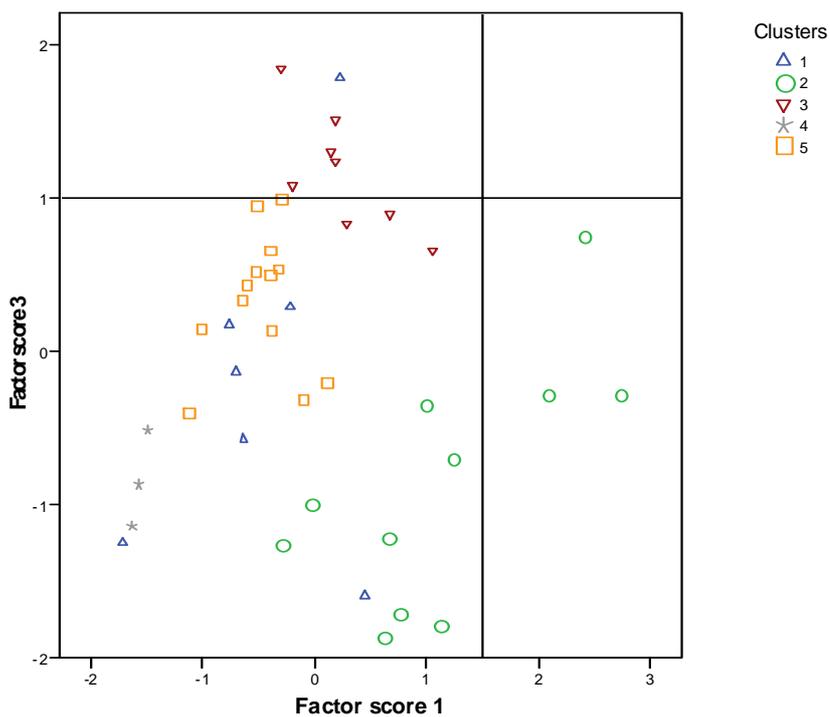


Fig. 22, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la 1ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.

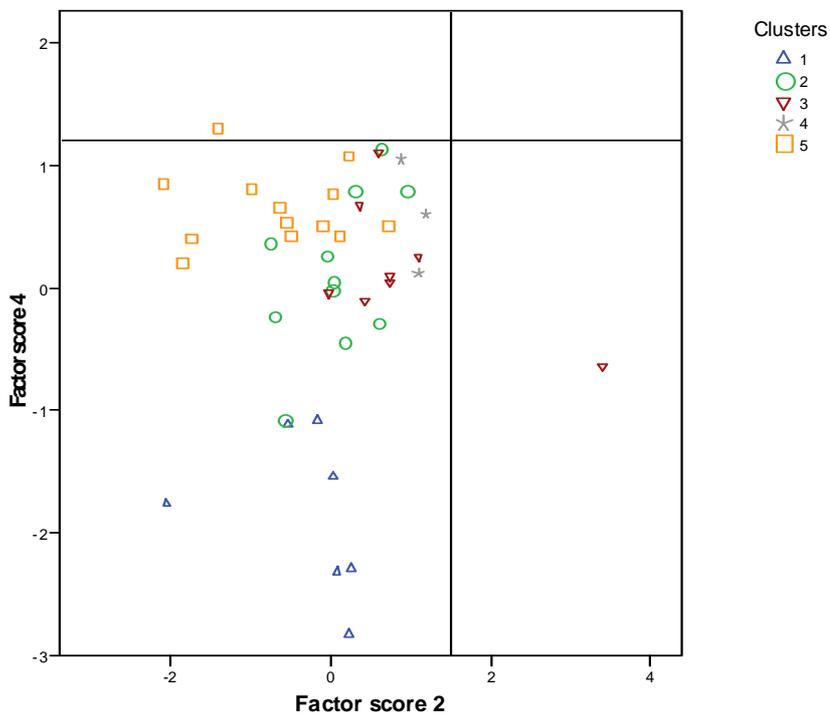


Fig. 23, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la 1ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.



### 9.1.2. Segunda etapa

La introducción de todos los datos disponibles no da resultados aceptables directamente, se obtienen comunalidades muy bajas de 3 componentes o factores. A partir de los resultados, existe la opción de descartar Cu y repetir el análisis manteniendo los 3 factores iniciales, pero se siguen obteniendo malos resultados, con la opción de descartar otros metales como el Cr y seguir el procedimiento expuesto en el apartado 5.6.2.

En este caso se opta por trabajar con todos los datos iniciales e imponer 4 factores, para no descartar 2 o 3 especies del estudio. De este procedimiento se obtienen mejores resultados, pero el descarte de Cr es necesario. Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Tabla 15.

	Componentes principales				C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	
Al	<b>0,958</b>				0,958
Fe	<b>0,870</b>				0,836
Zn	0,341	<b>0,748</b>		0,470	0,922
Cu				<b>0,936</b>	0,931
Pb	<b>0,826</b>				0,799
Cd		<b>0,932</b>			0,914
Hg			<b>0,941</b>		0,897
As	0,515	0,517	-0,495		0,818
Ni	<b>0,854</b>				0,840
A. I. <sup>b</sup>	3,49	1,89	1,29	1,24	
V. A. (%) <sup>c</sup>	38,75	59,78	74,16	87,93	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores Iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada.

No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 15, Resultados del PCA para la 2ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC.

Descartando el Cr se obtienen comunalidades muy buenas, como puede observarse en la Tabla 15, y se obtiene una varianza acumulada del 87,93%, aspecto que corrobora la bonanza de la elección escogida.

Como muestra la tabla, se obtienen 4 factores. El primer factor es el que representa la tendencia del Al, Fe, Ni y Pb (y As en menor medida), mientras que Cd y Zn (y As con menor fuerza) siguen el segundo factor. El tercer factor representa el comportamiento manifestado por Hg, mientras que el cuarto representa el del Cu.

Para poder proseguir con el análisis y poder realizar las representaciones gráficas necesarias, se obtiene un dendrograma que permite decidir el número de clústeres con los que se va a trabajar (como se ha explicado en el apartado 5.6.3). Se adjunta el dendrograma obtenido en el Anexo C.



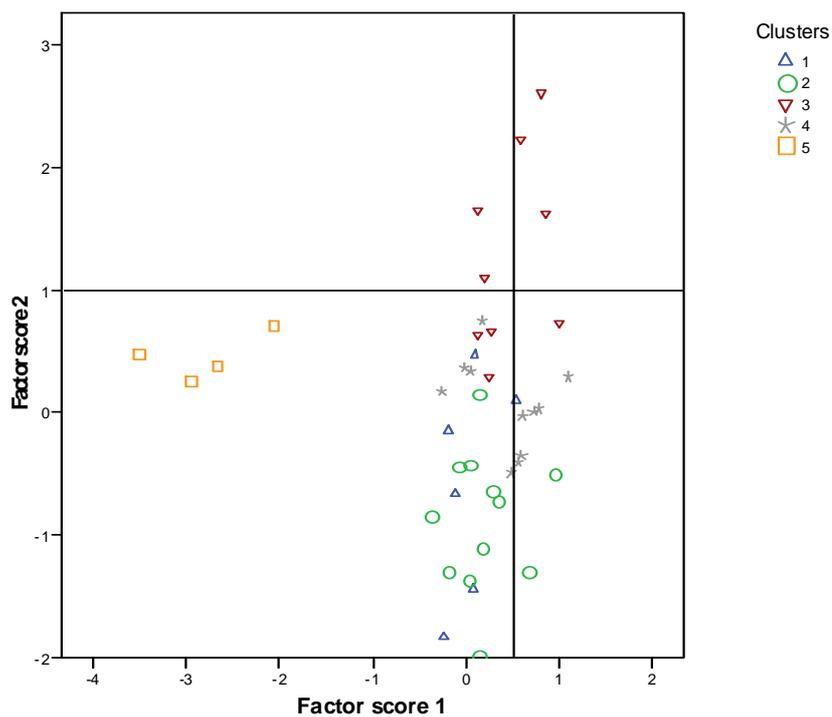


Fig. 24, Factores 1 y 2 para el PCA escogido de la 2ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.

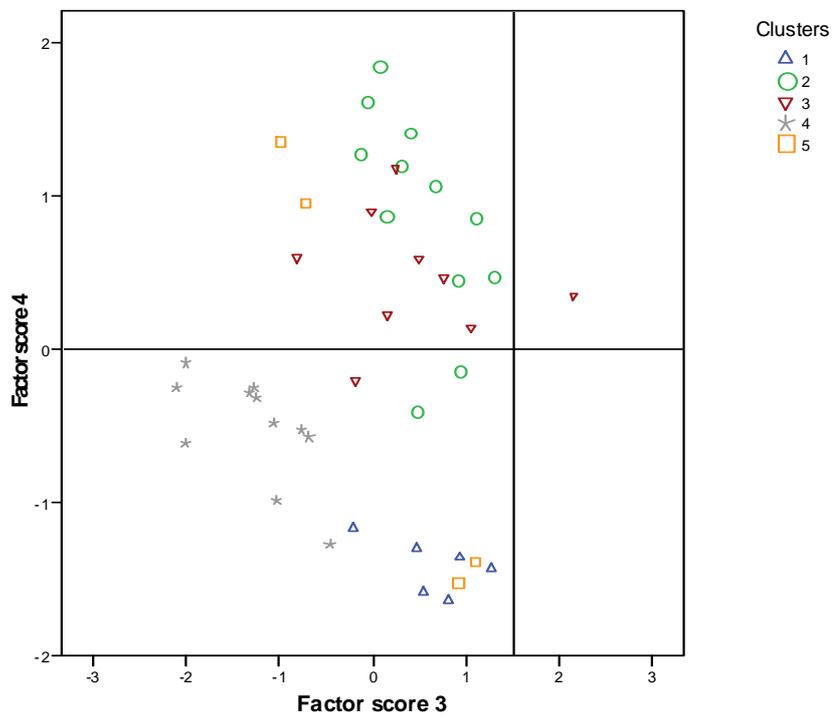


Fig. 25, Factores 3 y 4 para el PCA escogido de la 2ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.



En la Fig. 24 están representados los puntos y los factores primero y segundo, donde se observa que los puntos y clústeres siguen de forma más intensa el segundo factor que el primero. Así, el primer factor es seguido por muchos puntos de forma poco intensa, aunque destacan T1, LI5, LI4, R2 y R1, seguidos por los de Tembladera (T5, T6, T2, T3 y T7). El clúster 3 es el que más sigue al segundo factor, con los puntos R1, R2, LI5, LI3 y T1 como los más destacados.

En el caso de los factores 3 y 4, se observa que, en general, los puntos siguen más al cuarto factor, como puede verse en la Fig. 25. El factor 3 es seguido únicamente por R1, mientras que hay muchos puntos que presentan el factor 4. En este caso, los más destacables son LI4 (3 veces) y LI1, seguidos por los puntos LI2, R3, LI5 (3), LI3 (3), T5, T3 y R1 (3).

Del estudio estadístico se concluye que Al, Fe, Ni y Pb (y As en menor medida), se concentran en muchos puntos pero de forma poco intensa, como son T1, LI5, LI4, R2 y R1, seguidos por los de Tembladera (T5, T6, T2, T3 y T7). Cd, Zn y As presentan sus mayores contenidos en los puntos R1, R2, LI5, LI3 y T1, mientras que Hg se concentra en R1 únicamente. Cu, por su parte, se presenta en los puntos LI4 y LI1, seguidos por los puntos LI2, R3, LI5, LI3, T5, T3 y R1.

### 9.1.3. Tercera etapa

Del análisis realizado con todos los datos iniciales, se obtienen comunalidades aceptables (valores en torno a 0,7 y 0,9) y una varianza acumulada del 82,51%, con cuatro componentes como resultado. Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Tabla 16.

	Componentes principales				C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	
Al		0,638	0,478	-0,356	0,819
Fe	0,561	0,552			0,708
Zn	<b>0,900</b>				0,895
Cu	<b>0,803</b>				0,757
Cr			<b>0,940</b>		0,891
Pb		<b>-0,915</b>			0,881
Cd	<b>0,872</b>				0,858
Hg				<b>0,964</b>	0,942
As	<b>0,839</b>				0,727
Ni	0,627	0,477	0,344		0,772
A. I. <sup>b</sup>	3,70	1,92	1,40	1,23	
V. A. (%) <sup>c</sup>	37,00	56,19	70,19	82,51	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores Iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada.

No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 16, Resultados del PCA para la 3ª etapa de las muestras de sedimentos de la UPC.



La Tabla 16 muestra los factores obtenidos. El primero de ellos está formado por las especies Zn, Cd, As y Cu (y Ni y Fe en menor intensidad). El segundo componente está formado por Pb y Al (y Fe en menor medida), donde Pb presenta comportamiento opuesto a los otros dos, mientras que el tercer factor viene representado por el Cr y el cuarto por Hg.

Para poder proseguir con el análisis y poder realizar las representaciones gráficas necesarias, se obtiene un dendrograma que permite decidir el número de clústeres con los que se va a trabajar (como se ha explicado en el apartado 5.6.3). Se adjunta el dendrograma obtenido en el Anexo C.

Cabe destacar que los análisis conglomerados que permiten dibujar los dendrogramas son análisis estadísticos de la familia de los componentes jerárquicos, por tanto, distintos y complementarios al PCA, que es un análisis factorial.

A partir de las representaciones gráficas siguientes, se relacionan los factores anteriores con los puntos geográficos, de modo que se conocerá cuál es la presencia de cada especie en la geografía de la cuenca.

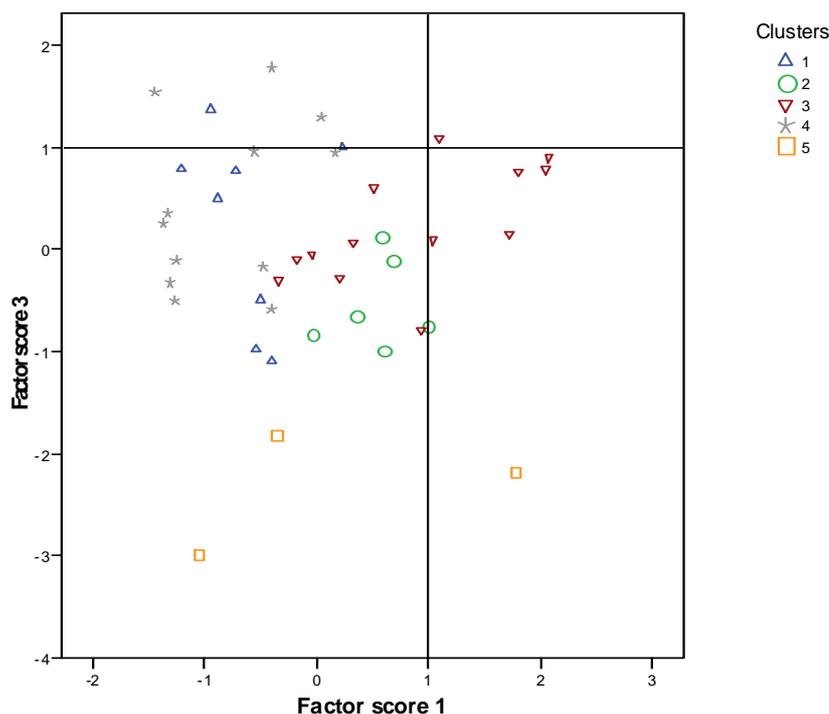


Fig. 26, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la 3ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.



La Fig. 26 representa el primer factor, seguido por los puntos R1 (3), R0 y T5, y el tercer factor, seguido por los puntos LI2, LI1 (2) y LI4.

La Fig. 27 muestra que los puntos LI5 (3), LI3 (3), LI4 (3) y LI2 siguen el segundo factor, mientras que los puntos T6, T5, T1, T2, T4 y T3, de Tembladera, y los puntos LI4 y LI2 siguen el cuarto.

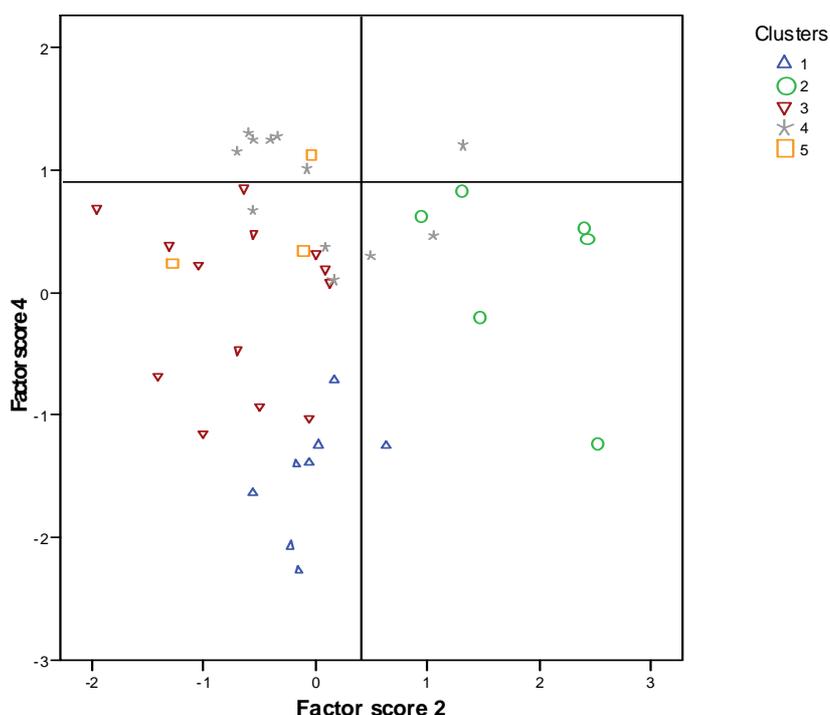


Fig. 27, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la 3ª etapa de los datos de sedimentos de la UPC.

Las conclusiones que se extraen de dichos resultados son que las especies Zn, Cd, As y Cu (y Ni y Fe en menor intensidad), se concentran en los puntos R1, R0 y T5, mientras que Pb, Al y Fe, este último en menor medida, se presentan en los puntos LI5, LI3, LI4 y LI2.

Por otra parte, el Cr se concentra en los puntos LI2, LI1 y LI4, mientras que Hg lo hace en los puntos T6, T5, T1, T2, T4 y T3, de Tembladera, y los puntos LI4 y LI2, de Llapa.

#### 9.1.4. Etapa total de la pseudo – digestión

Se realiza el análisis de todos los datos disponibles y se obtienen 3 factores con comunalidades aceptables (valores de 0,6 a 0,8) y una varianza acumulada del 80,81%. Para mejorar las comunalidades, se imponen 4 factores.

Los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la Tabla 17.



	Componentes principales				C <sup>a</sup>
	1	2	3	4	
Al				<b>0,944</b>	0,935
Fe		<b>0,912</b>			0,910
Zn	<b>0,857</b>			0,330	0,954
Cu	0,485	0,689		0,405	0,915
Cr			<b>0,948</b>		0,933
Pb	<b>0,794</b>			-0,417	0,880
Cd	<b>0,941</b>				0,903
Hg	0,485	0,673			0,777
As	0,605	0,639		-0,322	0,904
Ni			<b>0,848</b>	0,343	0,927
A. I. <sup>b</sup>	3,12	2,36	1,96	1,60	
V. A. (%) <sup>c</sup>	31,24	54,87	74,44	90,39	

<sup>a</sup> Comunalidades, <sup>b</sup> Autovalores Iniciales, <sup>c</sup> Varianza acumulada.

No se muestran los valores por debajo de 0,3.

Tabla 17, Resultados del PCA para la etapa total de las muestras de sedimentos de la UPC.

La Tabla 17 muestra los factores obtenidos. El primero de ellos está formado por las especies Cd, Zn y Pb (y As en menor intensidad). El segundo componente está formado por Fe, Cu, Hg y As, mientras que el tercero viene representado por Cr y Ni, y el cuarto por Al.

Para poder proseguir con el análisis y poder realizar las representaciones gráficas necesarias, se obtiene un dendrograma que permite decidir, según las características de las variables originales, el número de clústeres con los que se va a trabajar (como se ha explicado en el apartado 5.6.3). Se adjunta el dendrograma obtenido en el Anexo C.

Las siguientes figuras representan las agrupaciones de puntos en forma de clústeres y permiten conocer qué puntos geográficos siguen cada componente o factor.

La Fig. 28 muestra que el punto R1 (3 veces) es el que sigue más intensamente el primer factor, seguido de los puntos R0 y R2 (2). El tercer factor, en cambio, es seguido por los puntos T6 y T1.

El segundo factor es seguido por los puntos LI5 (3 veces) y LI3, aunque también deben destacarse los puntos R0, T1, LI4 (2) y LI3, como muestra la Fig. 29. Finalmente, los puntos LI4 (3 veces) y R1 son los que siguen el cuarto factor.

De los resultados anteriores, se muestra que Cd, Zn, Pb y As son las especies que presentan mayor concentración en el punto R1, seguido de los puntos R0 y R2. Fe, Cu, Hg y As se presentan, en mayor medida, en los puntos LI5 y LI3, aunque también deben destacarse los puntos R0, T1, LI4 y LI3. Los analitos Cr y Ni se concentran en T6 y T1, mientras que Al lo hace en LI4 y R1.



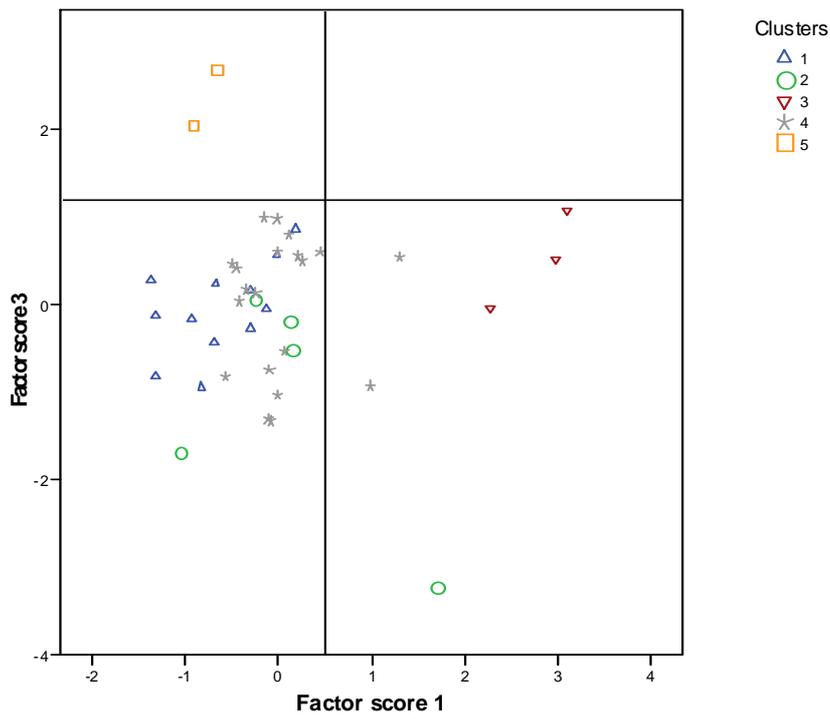


Fig. 28, Factores 1 y 3 para el PCA escogido de la etapa total de los datos de sedimentos de la UPC.

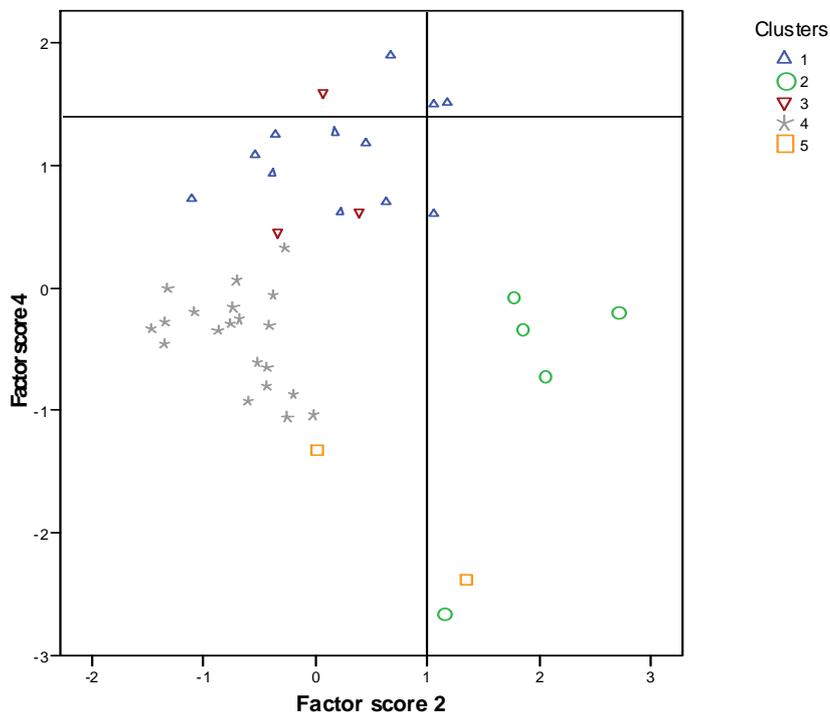


Fig. 29, Factores 2 y 4 para el PCA escogido de la etapa total de los datos de sedimentos de la UPC.



## 9.2. Análisis temporal

Se lleva a cabo un análisis temporal de los datos de la pseudo – digestión, con el objetivo de conocer la temporalidad de los contenidos totales máximos.

La Fig. 30 muestra una representación porcentual de los promedios de concentración de las especies según las campañas realizadas. Esta figura permite conocer en qué momento se produce una variación del contenido del analito.

Como puede observarse, Pb y Hg tienen un aumento del promedio en la tercera campaña, mientras que el resto de metales y semimetales presentan un promedio bastante regular a lo largo del tiempo.

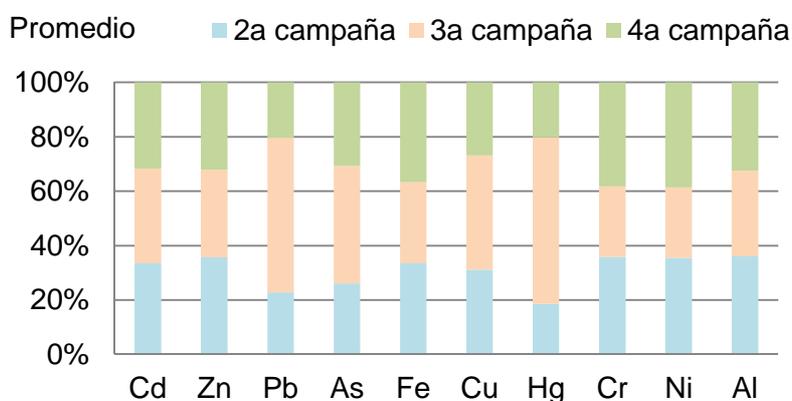


Fig. 30, Representación porcentual temporal del promedio de la concentración total de la pseudo – digestión.

Con la ayuda de las figuras que se incluyen en el Anexo C, se observa que Cd y Zn presentan tendencias muy similares, ya que comparten los máximos en los puntos R1 (segunda y tercera campañas) y los dos picos siguientes más importantes, en los puntos R1 y R2 (cuarta campaña).

Pb y As, por su parte, tienen su máximo en R0 (tercera campaña) y los picos más importantes en R1 y LI5 (segunda y tercera campañas).

Fe presenta su máximo de contenido en LI5, aunque muestra valores altos en todos los puntos de Llapa en todas las campañas y tiene un pico destacable en T1 en la cuarta campaña de monitoreo.

Cu tiene sus máximos en LI4, R1 y R0, punto que comparte con el máximo de Hg en la tercera campaña realizada.



Finalmente, Cr, Ni y Al muestran valores bastante constantes a lo largo de la cuenca y de las campañas, de modo que no tienen picos importantes, aunque debe destacarse un mínimo común en R0.

### 9.3. Análisis de movilidad

En el apartado 7.1 de este proyecto se ha expuesto el origen de los datos de sedimentos con los que se trabaja y la base teórica de la que se parte para analizar los resultados obtenidos.

La Fig. 31 muestra una representación de los resultados obtenidos, donde puede observarse la proporción de los metales traza en sedimentos según las etapas de la extracción secuencial. Porcentajes mayores del 10% significan riesgos de contaminación moderados, mientras que superar el 30% representa un riesgo de contaminación del medio ambiente muy alto [24].

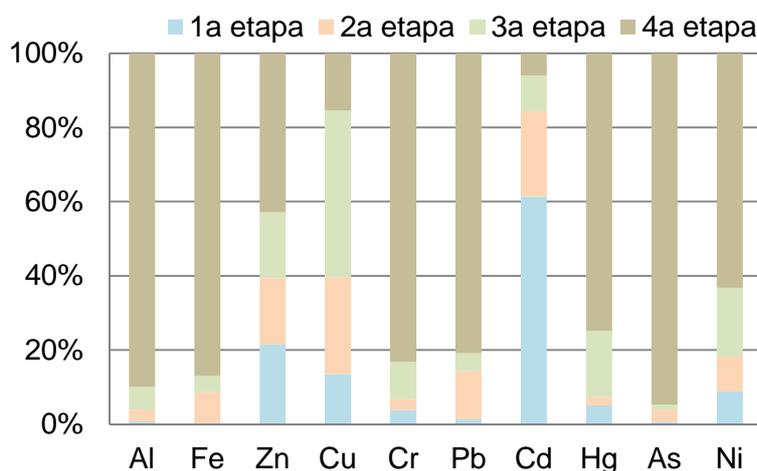


Fig. 31, Proporción de metales traza en sedimentos (datos de la UPC).

La Fig. 31 muestra los valores promedio de cada especie en todos los puntos de la cuenca por todas las muestras tomadas, es decir, para todas las campañas de monitoreo. En el Anexo C se adjuntan las figuras realizadas por campañas y por puntos, que permiten un análisis detallado de cada especie.

La primera etapa o fracción soluble en ácidos corresponde a los iones intercambiables, contiene los metales que precipitan o co-precipitan con los carbonatos y es la más inestable. Se considera un indicador del depósito del metal o de la potencial contaminación y aporta información de la contaminación más reciente. En este caso, Cd y Zn son los que presentan



un mayor porcentaje de primera etapa, más de 60 y 20% respectivamente, mientras que Cu y Ni presentan valores mayores al 10%.

La segunda etapa está asociada a los metales ligados a los oxo – hidróxidos de Mn y Fe, que son liberados debido a su inestabilidad en condiciones reductoras. En este caso, Cu y Cd presentan porcentajes mayores del 20%, mientras que Zn, Pb y Ni lo hacen con valores mayores que el 10%.

La tercera etapa o fracción oxidable es la ligada a los metales asociados a la materia orgánica que pueden ser movilizados por los procesos de descomposición. Los metales ligados a los sulfuros pueden ser extraídos en esta fracción. En este caso, el Cu es el único analito que supera el 20% en esta etapa, mientras que Zn, Cr, Cd, Hg y Ni superan el 10%.

Al, Fe, Cr, Pb y As son los analitos con más de un 80% en la cuarta etapa (o etapa residual), lo que significa un bajo porcentaje de fracción móvil. Los sedimentos muestreados están poco contaminados por estas especies, presentan bajas concentraciones, de modo que no se consideran un riesgo para el medio ambiente por estar fijados en la matriz del sedimento.

De los resultados obtenidos, se concluye que Cd, Zn y Cu son los metales de origen antropogénico más recientes, con más presencia en toda la cuenca del Jequetepeque y con un riesgo serio de contaminación del medio ambiente.

Cd y Zn, con porcentajes en la primera etapa de más del 60 y 20%, respectivamente, se atribuyen a las actividades mineras realizadas en la cuenca hidrográfica estudiada, de igual forma que Cu y Cd, que presentan porcentajes mayores del 20% en la segunda etapa y que se encuentran en sedimentos situados en regiones con vertidos y efluentes industriales.

Además, Cu es el único analito que supera el 20% en la tercera etapa, mientras que Al, Fe, Cr, Pb y As son los analitos asociados a las características intrínsecas del sedimento y, por lo tanto, se considera que no son especies que pongan en riesgo el medio ambiente.

#### **9.4. Distribución espacio – temporal**

Para la pseudo – digestión o etapa total, se observa que los resultados del análisis estadístico del PCA y del HCA coinciden con los del análisis temporal, de modo que las conclusiones obtenidas quedan validadas (apartados 9.1.4 y 9.2).

Para las etapas de la extracción secuencial, se combinan las conclusiones del análisis estadístico del PCA y HCA con las del análisis de movilidad, para caracterizar el comportamiento de las especies con más detalle y conocer qué puntos son los que presentan las especies más móviles y, por lo tanto, la contaminación o vertido más reciente.



Las especies más móviles son el Cd, Zn y Cu. A partir de los resultados del PCA y HCA, se destaca que Zn y Cd, los metales más presentes en la primera etapa de la extracción secuencial por etapas (SES), se concentran en el punto R1.

Cu, uno de los metales más presentes en la segunda etapa del SES y el mayoritario en la tercera, se concentra en todos los puntos de Llapa y en R3, mientras que Cd, presente también en la segunda etapa, se concentra en los puntos R1, R2, LI5, LI3 y T1.

Estos resultados indican que la región de Llapa y Rejo, en general, y el punto T1 de Tembladera, son los que presentan una deposición de metales más reciente. Se puede establecer que Cd, Cu y Zn son de origen antropogénico puesto que se encuentran, principalmente, aguas debajo de las mineras y presentan un riesgo ambiental debido a su cantidad como a la posibilidad que el metal pase a la columna de agua.



## 10. Determinación de la afectación de los metales traza en la cuenca

En este proyecto se han analizado las muestras de agua y sedimentos mediante el análisis de componentes principales (PCA) y el análisis de conglomerados jerárquicos (HCA) con el fin de investigar la distribución de las especies y sus fuentes.

El área con el agua más contaminada de la cuenca del Jequetepeque es la subcuenca Llapa, aguas debajo de la minera Sipán, SL, fuente contribuyente continua de las especies TDS, Sulfatos, Ca, TSS, Al, Fe, Mg, Cloruros, Cu, Zn, Amonio y Nitratos y nitritos, y fuente puntual de Cr, As y CN Total. Para el caso de los sedimentos, esta subcuenca concentra los metales y semimetales Pb, As, Fe y Cu, que no destacan en el análisis de agua debido a su baja movilidad.

La subcuenca Rejo también contribuye, de forma importante, a la presencia de las especies estudiadas en agua, en este caso TDS, Sulfatos, Ca, TSS, Cloruros, Mg, Nitratos y nitritos, Al, Fe, Amonio, Zn, Pb, Ni, Cu y As. Además, es el área del río Jequetepeque que presenta sedimentos más contaminados, en este caso por las especies Cd, Zn, Cu, Pb, As y Hg.

Zn, Cu, As y Pb destacan tanto en las muestras de agua de la subcuenca del Rejo como en las de sedimentos, enfatizando la presencia de Cd, Zn y Cu en los sedimentos debido a su movilidad. Por este motivo, y por estar ubicadas aguas debajo de la MYSA, estas especies son atribuibles a la actividad antropogénica.

En la zona media de la cuenca, en Tembladera, cerca de la represa Gallito Ciego, se observan cantidades importantes, pero constantes, de TDS, Sulfatos, Ca, Nitratos y nitritos, Al, Fe, Amonio, Zn, Pb, Cu y As, tendencia que indica proveniencia natural. Por otro lado, no se observan concentraciones destacables en los sedimentos de esta zona.

Se observa que los valores homogéneos de TDS, Sulfatos, Ca, TSS, Mg, Cloruros, Nitratos y nitritos y Amonio, que se presentan por toda la cuenca, mayormente en la zona media, están relacionados con actividades antropogénicas, como pueden ser los fertilizantes o los floculantes provenientes de los tratamientos de agua llevados a cabo en las bases mineras [25].

Por otra parte, las concentraciones de Cr, Ni y Al en sedimentos presentan valores homogéneos y se atribuyen a las características naturales del sedimento.

Cabe destacar algunos picos extremos encontrados desde el 2003 hasta el 2005. El análisis temporal permite la detección de mayores concentraciones, en las muestras de agua



tomadas hasta el año 2005, especialmente de las especies Cu, Fe y Mn. Una posible explicación a este fenómeno es el cierre de Sipán, SL, en la subcuenca Llapa, y el fin de las extracciones de la subcuenca Rejo, que se produjeron en el año 2005. Por este mismo motivo, las concentraciones posteriores a 2005 se observan menores, aunque siguen siendo peligrosas las de las especies Cr, Cd, Cu, Mn, Fe y Zn.

En resumen, las mayores afectaciones por metales y semimetales se producen cerca de los emplazamientos mineros (Al, Fe, Zn, Cu, Pb, As y Ni en agua y Cd, Cu, Zn en sedimentos para la subcuenca Rejo y Al, Fe, Cu, Zn, Cr, As y CN Total en agua y Fe, Cu y As en sedimentos para la subcuenca Llapa), mientras que los valores de TDS, Sulfatos, Ca, TSS, Mg, Cloruros, Nitratos y nitritos y Amonio se manifiestan constantes en la cuenca del Jequetepeque.



## 11. Evaluación del impacto

El presente proyecto se enmarca en la cooperación al desarrollo humano y su objetivo es la determinación de la afectación producida por contaminantes de origen antropogénico en la cuenca del río Jequetepeque, por medio de un estudio que agrupa todos los datos de agua y sedimentos recogidos por diversas fuentes en la cuenca.

Con ello se pretende obtener una descripción química del estado actual de la cuenca, con el fin de conocer cuáles son los contaminantes presentes y su relación con las actividades mineras llevadas a cabo.

Se han estudiado las relaciones entre las especies, los puntos geográficos y los picos de concentración para obtener una distribución espacio – temporal global de los contaminantes. Dicha distribución indica que la subcuenca Llapa es la de aguas más contaminadas, con presencia de Al, Fe, Cu, Zn, Cr, As y CN Total, mientras que la subcuenca Rejo es la de sedimentos más contaminados, por los metales Cd, Zn, Cu, Pb, As y Hg. Con esta caracterización de las zonas con mayor riesgo ambiental, ahora pueden desarrollarse planes de remediación.

Por la propia definición del trabajo realizado, este estudio produce un impacto ambiental positivo en la zona de estudio, ya que se localizan las fuentes de contaminación con el fin de proponer proyectos de mejora a realizar en el futuro.





## 12. Presupuesto

En este apartado se detalla el coste económico de la realización del presente estudio, que consta del coste de los recursos humanos y del coste de los recursos materiales o de la información.

### 12.1. Recursos humanos

En este apartado se cuantifican los costes asociados al estudio llevado a cabo por el personal que ha participado en este proyecto. El coste se calcula en función de las horas dedicadas por cada persona y de la tarifa horaria correspondiente a su categoría profesional.

Las diferentes fases del proyecto han sido las siguientes:

- Búsqueda de información y antecedentes: tiempo invertido en consulta de información y documentación para conocer el estado del arte del total de la investigación.
- Familiarización con el software a utilizar.
- Tratamiento de datos: tiempo invertido en la recopilación y tratamiento de todos los datos necesarios para el estudio.
- Análisis de datos y resultados: tiempo invertido en el análisis estadístico, temporal y de movilidad de todos los datos disponibles para el estudio.
- Revisión de resultados: tiempo invertido en la repetición del análisis de todos los datos por cambios en el estudio, modificaciones y mejoras.
- Redacción del proyecto: tiempo dedicado a la redacción de la memoria y anexos del presente proyecto.
- Revisión y consultas: tiempo invertido en la revisión y consultas de la redacción del proyecto por parte de la directora, y cierre del proyecto.

En la Tabla 18 se pueden observar las categorías del personal que ha participado en cada una de las fases, la tarifa asociada y la facturación.

Las funciones de ingeniera júnior las ha llevado a cabo la alumna Natàlia Blázquez, mientras que las de ingeniero sénior han sido realizadas por la directora del proyecto, Cristina Yacoub.



Fase	Categoría	Tiempo (h)	Tarifa (€/h)	Facturación (€)
Búsqueda de información y antecedentes	1 ingeniera júnior	25	36	900
Familiarización con el software a utilizar	1 ingeniera júnior 1 ingeniera sénior	20	36+72	2.160
Tratamiento de datos	1 ingeniera júnior 1 ingeniera sénior	80	36+72	8.640
Análisis de datos y resultados	1 ingeniera júnior	125	36	4.500
Revisión de resultados	1 ingeniera sénior	135	72	9.720
Redacción del proyecto	1 ingeniera júnior	110	36	3.960
Revisión y consultas	1 ingeniera sénior	30	72	2.160
<b>Total</b>		<b>525</b>	<b>-</b>	<b>32.040</b>

Tabla 18, Coste de los recursos humanos.

## 12.2. Recursos materiales

Los recursos materiales usados en este proyecto se detallan en la Tabla 19.

Tipo	Material	Uds.	Precio Ud. (€/u)	Facturación (€)
Software	SPSS 15.0	2	1.024	2.048
Material de papelería	Papel (pack 500 hojas)	1	6	6
	Cartuchos de tinta	1	20	20
	Impresora	1	60	60
<b>Total</b>				<b>2.134</b>

Tabla 19, Coste de los recursos materiales.



### 12.3. Presupuesto total del proyecto

El presupuesto total del proyecto corresponde a la suma del coste de los recursos humanos y de los recursos materiales, como se muestra en la Tabla 20.

<b>Concepto</b>	<b>Facturación (€)</b>
Recursos humanos	32.040
Recursos materiales	2.134
<b>Total</b>	<b>34.174</b>

Tabla 20, Presupuesto total del proyecto.





## 13. Cronograma

En la Tabla 21 se muestra el cronograma de las actividades realizadas a lo largo del presente proyecto, definidas anteriormente en el apartado 12.1.

Actividad	2011										2012							
	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto
Búsqueda de información y antecedentes																		
Familiarización con el software a utilizar																		
Tratamiento de datos																		
Análisis de datos y resultados																		
Revisión de resultados																		
Redacción del proyecto																		
Revisión y consultas																		

Tabla 21, Cronograma del proyecto.





## Conclusiones

En este apartado se presentan las conclusiones extraídas del análisis realizado a lo largo de este proyecto, se comentarán los resultados obtenidos del análisis de los datos disponibles y se expondrán las discusiones realizadas.

Del análisis de los datos de agua de la DESA se concluye que las mayores concentraciones de metales y semimetales (Cu, Mn, Fe, Zn, Pb y Cr) se producen entre los años 2003 y 2005 en los puntos LI5, LI4, SJ1, R00 y P1. Los no metales (TDS y EC) presentan sus mayores valores entre los años 2005 y 2008 en el punto LI5 mayormente, mientras que pH presenta sus mínimos en los puntos LI5 y LI4 en el año 2003.

Del análisis de los datos de agua de la UPC se concluye que las mayores concentraciones de metales y semimetales (Cu, Cd, Al, Ni, Fe y As) se producen en la primera campaña del punto LI5 (año 2008), seguido de las otras campañas de los puntos LI5 y LI4 (años 2009 y 2010). En el caso del Zn el pico más importante se produce en el punto LI3 en el año 2008, Cr en LI4, también en 2008, y Pb en el punto R0, en noviembre de 2009. Los no metales presentan sus mayores picos en Llapa y Rejo, pero se presentan constantes y destacables también en Tembladera. TSS, Mg, EC, Ca y TDS presentan sus máximos en los puntos LI5 y LI4 (para todas las campañas). El pH tiene su máximo en el punto LI5 en junio de 2010 y su mínimo en LI4, en noviembre de 2008, mientras que CN Total tiene su mayor pico en LI1, también en noviembre de 2008. Los Nitratos y nitritos, Amonio, CN WAD y Cloruros, en cambio, presentan sus picos en el Rejo, en los puntos R1 y R2, en junio de 2009.

Del análisis de los datos de sedimentos de la UPC, en relación al contenido total de metales en sedimentos, se observa que los metales y semimetales (Cd, Zn, Pb, As, Cu, Hg, Cr, Ni y Al) presentan sus mayores valores en la subcuenca del Rejo, en los puntos R0, R1 y R2 en la segunda y tercera campañas. Fe, por su parte, destaca en la subcuenca Llapa, con su máximo ubicado en el punto LI5. En relación a la movilidad de los contaminantes, Cd, Zn y Cu son los más móviles y los que presentan mayor riesgo ambiental, los dos primeros concentrándose en los puntos R1 y R2, mientras que Cu lo hace de forma general en la subcuenca Llapa.

A partir de estos resultados se observa que las mayores afectaciones por metales y semimetales se producen cerca de los emplazamientos mineros, por lo que puede confirmarse que provienen como resultado de la actividad humana. En la subcuenca Llapa, donde reside la clausurada Sipán, S.L., se observa la afectación por parte de los contaminantes Al, Fe, Cu, Zn, Cr, As y CN Total en agua y Fe, Cu y As en sedimentos, mientras que en la subcuenca Rejo, donde reside MYSA, destacan las afectaciones provocadas por Al, Fe, Zn, Cu, Pb, As y Ni en agua y Cd, Cu, Zn en sedimentos. El caso de



los no metales (TDS, Sulfatos, Ca, TSS, Mg, Cloruros, Nitratos y nitritos y Amonio) es diferente, ya que las concentraciones manifestadas se observan constantes en toda la cuenca del Jequetepeque, de modo que se les asigna un origen natural.

Estos resultados constituyen una herramienta informativa potente que dan a conocer las condiciones ambientales actuales de la cuenca y, con ello, demuestran la necesidad de desarrollar proyectos y planes de remediación y mejora a medio y largo plazo.



## Agradecimientos

A Cristina Yacoub, por brindarme la oportunidad de participar en un proyecto de cooperación, por su confianza, paciencia, energía y continua e inestimable ayuda.

A Núria Miralles, por su apoyo, interés e indicaciones.

A mis compañeros/as de la universidad, por compartir mi alegría de realizar este proyecto.

A mis padres y a mi hermana Gal-la, por desafiarme y retarme cada día.

A l'Albert.

Y a todos los que me han animado a trabajar en este proyecto.





## Referencias

### Referencias bibliográficas

- [1] Garau, M., *Control de calidad de aguas y sedimentos para el estudio del impacto por metales en la cuenca con actividad minera del Jequetepeque, Perú*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2009. (<http://hdl.handle.net/2099.1/7408>)
- [2] Planas, M., *Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2010. (<http://hdl.handle.net/2099.1/10583>)
- [3] Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A., *Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake*. Journal of Hazardous Materials, vol. 160, 235-239, 2008.
- [4] CARE, W.W.F.f.N., Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, International Institut for Environment and Development, Centro Ecuménico de Promoción y Acción Social, *Proyecto Compensación Equitativa por Servicios Ambientales Hidrológicos (CESAH)*. Cajamarca, 2007.
- [5] Chunga Castro, F., *Cuenca social del Jequetepeque: Espacios Socioterritoriales – Administrativos en la gestión del agua*. Perú, 2006.
- [6] Isern Roselló, R., Martínez Planas, M., *Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2011. (<http://hdl.handle.net/2099.1/12248>)
- [7] Yacoub, C., *An evaluation of mine impacts in Andean Watersheds*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2009.
- [8] Bengraine, K. y Marhaba, T.F., *Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality*. Journal of Hazardous Materials, 100, 179-195, 2003.
- [9] Yacoub, C., Pérez-Foguet, A. y Miralles, N., *Trace metal content of sediments close to mine sites in the Andean region*. The Scientific World Journal, 2012, 12 pages, doi:10.1100/2012/732519, 2012.
- [10] Shrestha, S. & Kazama, F., *Assesment of surface water quality using multivariate statistical techniques. A case study of the Fuji river basin, Japan*. Environmental Modelling & Software, 22, 464-475, 2007.



- [11] Han, Y.M., Du, P.X., Cao, J.J. & Posmentier, E.S., *Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China*. Science of the Total Environment, 355, 176-186, 2006.
- [12] Joshi, U.M. & Balasubramanian, R., *Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff*. Chemosphere, 80, 310-318, 2010.
- [13] Li, S.Y. & Zhang, Q.F., (a), *Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China*. Journal of Hazardous Materials, 181, 1051-1058, 2010.
- [14] Li, S.Y. & Zhang, Q.F., (b), *Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques*. Journal of Hazardous Materials, vol. 176, 579-588, 2010.
- [15] Passos, E.D., Alves, J.C., dos Santos, I.S., Alves, J.D.H., Garcia, C.A.B. & Costa, A.C.S., *Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis*. Microchemical Journal, 96, 50-57, 2010.
- [16] Pérez, G. & Valiente, M., *Determination of pollution trends in an abandoned mining site by application of a multivariate statistical analysis to heavy metals fractionation using SM&T-SES*. Journal of Environmental Monitoring, 7, 29-36, 2005.
- [17] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-241/2008, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 14 de noviembre de 2008.
- [18] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-117/2009, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-077/2009*. San Miguel, Perú, 21 de julio de 2009.
- [19] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-249/2009, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-126/2009*. San Miguel, Perú, 11 de diciembre de 2009.
- [20] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-171/2010, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-062/2010*. San Miguel, Perú, 23 de agosto de 2010.
- [21] Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López – Sánchez, J.F., Rauret, G., *Use of the modified BCR three – step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils*. Environmental Pollution, vol. 152, no. 2, 330-341, 2008.
- [22] Sahuquillo, A., López – Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure A.M., *Use of a certified reference material for extractable trace metals to*



*assess sources of uncertainty in the BCR three – stage sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta, vol. 382, no. 3, 317-327, 1999.

- [23] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-247/2008, Análisis químico en muestras de sedimentos, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 27 de noviembre de 2008.
- [24] Villalobos – Castañeda, B., Alfaro – Cuevas, R., Cortés – Martínez, R., Martínez – Miranda, V., Márquez – Benavides, L., *Distribution and partitioning of iron, zinc, and arsenic in surface sediments in the Grande River mouth to Cuitzeo Lake, Mexico*. Environmental Monitoring Assessment, vol. 166, no. 1-4, pp. 331 – 346, 2010. DOI 10.1007/s10661-009-1005-7.
- [25] Yacoub, C., Pérez – Foguet, A., Miralles, N., *Risk assessment and seasonal variations in southern countries: Trace metal emissions in the Upper Basin Jequetepeque, Peru*. IWA Watermatex, San Sebastián, España, junio de 2011.

## Referencias complementarias

- [26] Bonet, M., *Propuesta de un protocolo de evaluación de calidad ecológica en la zona minera de la cuenca del Jequetepeque, Perú*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2011. (<http://hdl.handle.net/2099.1/13722>)
- [27] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-246/2008, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 27 de noviembre de 2008.
- [28] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-004/2009, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 16 de enero de 2009.
- [29] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-005/2009, Análisis químico en muestras de sedimentos, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 16 de enero de 2009.
- [30] Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica de Perú, *Informe de ensayo, ICP/INF-006/2009, Análisis químico en muestras de agua, ICP/PRE-118/2008*. San Miguel, Perú, 21 de enero de 2009.
- [31] Kartal, S., Aydin, Z. & Tokalioglu, S., *Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data*. Journal of Hazardous Materials, vol. 132, 80-89, 2006.
- [32] Yacoub, C., *Identificación y cuantificación de los efectos y consecuencias de los impactos ambientales generados por la minería de extracción de oro por lixiviación de cianuro. Caso Minería Yanacocha SRL, en Cajamarca, Perú*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2007. (<http://hdl.handle.net/2099.1/4110>)



- [33] Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, Centro Ecuménico de Promoción y Acción Social, *Análisis Preliminar de Riesgos para la Cuenca del Río Jequetepeque*. Cajamarca, Perú, 2006.

