

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**INDICIOS DE EXPLOTACIÓN DE RECURSOS MINERALES
METÁLICOS DURANTE LA PREHISTORIA TARDÍA Y
PRIMERA HISTORIA, A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE TURBERAS
EN LOS PIRINEOS OCCIDENTALES (NAVARRA)**



Roberto Vidal Eguiluz

Vitoria-Gasteiz, 2022

DPTO. GEOGRAFÍA, PREHISTORIA Y ARQUEOLOGÍA



Facultad de Letras

Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología

INDICIOS DE EXPLOTACIÓN DE RECURSOS
MINERALES METÁLICOS DURANTE LA
PREHISTORIA TARDÍA Y PRIMERA HISTORIA, A
TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE TURBERAS EN LOS
PIRINEOS OCCIDENTALES (NAVARRA)

Tesis doctoral

Roberto Vidal Eguiluz

Programa de Doctorado:

Cuaternario: Cambios Ambientales y Huella Humana

Directores

Dr. Álvaro Arrizabalaga Valbuena

Dra. María José Iriarte Chiapusso

Vitoria-Gasteiz, 2022

A mi familia, Montse, Leire y Amaia

*“..., por consecuencia de la
progresiva diferenciación de la Ciencia, las minucias de hoy serán
acaso mañana verdades importantes” (Santiago Ramón y Cajal).*

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) y en el Servicio de Análisis de Araba y Bizkaia (SGIKER), de quienes he recibido ayuda en todo momento y a quienes quiero transmitir mi gratitud.

Las razones que motivaron el presente trabajo fueron, por un lado, el interés que provocó en mí la aplicación del conocimiento científico al ámbito antropológico, puesto que por aquel entonces impartía docencia en el Departamento de Ingeniería Minero Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Escuela de Ingenieros de Bilbao de la EHU/UPV, y por otro, la oportunidad que se me ofrecía en el Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología para incorporarme a un equipo multidisciplinar de investigación en el año 2008. La crisis económica iniciada ese año hizo que tuviésemos que abandonar el proyecto por falta de financiación. Han transcurrido diez años hasta que la investigación de los metales en las turberas navarras se ha retomado y al fin se ha podido dar por concluida la presente tesis.

Deseo transmitir mi agradecimiento a mis directores, los profesores Álvaro Arrizabalaga y M^a José Iriarte, por haberme permitido formar parte de este equipo poniendo a mi disposición los recursos necesarios para desarrollar este trabajo, por su apoyo en todo momento, asesoramiento, colaboración en el muestreo, sedimentología y revisión, así como a los miembros del equipo, Miren y Ainhoa.

A los técnicos del Servicio Central de Análisis de Álava, Mamen y Ali, que en todo momento me han apoyado con sus consejos y dedicación en la realización de los ensayos.

A Javier García, por su colaboración en el laboratorio de metrología, gracias a él pude hacer las calcinaciones.

A Asier Vallejo, por su entrega desinteresada en la interpretación estadística y revisión de la tesis, así como por su ayuda y continuos consejos.

Mi agradecimiento también para Jon Martínez Txoperena, por la información facilitada y colaboración en trabajo de campo, así como a mi amigo y colega José Félix Alonso, por su ayuda y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Por último a todas las personas, sin citar, que me han ayudado con su ánimo y comprensión durante estos años de investigación.

1. INTRODUCCIÓN	27
1.1-Objetivos	30
1.2-Conceptos generales	32
1.3-Las turberas o depósitos límnicos o limnéticos	33
1.3.1-Tipos de turberas	34
1.3.2-Las turberas como fuente de información ambiental	35
1.4-Geoquímica de las turberas	36
1.5-Antecedentes de la investigación geoquímica en turberas	38
1.5.1-Análisis bibliográfico	39
1.6-Fuentes de la contaminación	49
1.6.1-Antecedentes desde la prehistoria reciente	50
1.6.2-Actividades contaminantes	55
1.6.3-Base documental y explotaciones mineras en el Pirineo navarro	56
1.6.4-Actividad industrial en el Pirineo navarro	60
1.6.5-Dataciones absolutas en el entorno de estudio	61
1.7-Encuadre del área de estudio, ubicación geográfica y geológica de las turberas	67
2. METODOLOGÍA	71
2.1-Análisis de turberas	73
2.1.1-Muestreo de los depósitos turbosos	73
2.1.2-Determinación básica de LOI (Lost On Ignition)	75
2.1.2.1-Objetivo	75
2.1.2.2-Protocolo de análisis	75
2.1.3-Análisis geoquímicos	77
2.1.3.1-Ventajas e inconvenientes de ICP-MS	78
2.1.3.2-Reactivos y disolventes	80
2.1.3.3-Muestreo	80
2.1.3.4-Tratamiento de muestras	81
2.1.4-Tratamiento estadístico de datos	86
2.1.4.1-Análisis univariante y formulación de valores de fondo	86
2.1.4.2-Análisis bivariante (matriz de correlación)	88

	<u>Páginas</u>
2.1.4.3-Análisis multivariante	88
2.1.4.4-Interpretación de datos	89
2.2-Análisis minera	89
2.2.1-Objetivos	89
2.2.2-Muestreo mineral	89
2.2.3-Análisis mineralógico por Difracción de rayos-X (DRX)	89
2.2.4-Análisis geoquímico	90
2.3-Interpretación	92
3. RESULTADOS	93
3.1-Turbera de Arxuri	95
3.1.1-Localización y descripción del depósito	95
3.1.2-Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)	97
3.1.3-Análisis de metales	99
3.1.4-Análisis de isótopos de Pb	100
3.1.5-Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad	102
3.1.6-Correlaciones entre elementos	110
3.1.7-Análisis multivariante	110
3.1.8-Síntesis y correlación de resultados para Arxuri	112
3.2-Turbera de Baltsagorrieta	115
3.2.1-Localización y descripción del depósito	115
3.2.2-Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)	117
3.2.3-Análisis de metales	119
3.2.4-Análisis de isótopos de Pb	121
3.2.5-Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil Profundidad	122
3.2.6-Correlaciones entre elementos	131
3.2.7-Análisis multivariante	132
3.2.8-Síntesis y correlación de resultados para Baltsagorrieta	134
3.3-Turbera de Belate	137
3.3.1-Localización y descripción del depósito	137

3.3.2-Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)	139
3.3.3-Análisis de metales	140
3.3.4-Análisis de isótopos de Pb	141
3.3.5-Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil Profundidad	143
3.3.6-Correlaciones entre elementos	150
3.3.7-Análisis multivariante	150
3.3.8-Síntesis y correlación de resultados para Belate	152
3.4-Turbera de Gesaleta	155
3.4.1-Localización y descripción del depósito	155
3.4.2-Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)	156
3.4.3-Análisis de metales	158
3.4.4-Análisis de isótopos de Pb	169
3.4.5-Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad	161
3.4.6-Correlaciones entre elementos	172
3.4.7-Análisis multivariante	172
3.4.8-Síntesis y correlación de resultados para Gesaleta	174
3.5-Humedal de Jauregiaroztegi	177
3.5.1-Localización y descripción del depósito	177
3.5.2-Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)	179
3.5.3-Análisis de metales	180
3.5.4-Análisis de isótopos de Pb	181
3.5.5-Contenidos de materiales, variación y distribución en el perfil Profundidad	183
3.5.6-Correlaciones entre elementos	190
3.5.7-Análisis multivariante	191
3.5.8-Síntesis y correlación de resultados para Jauregiaroztegi	193
3.6-Minas de Lantz	195
3.6.1-Localización y descripción del depósito	105

	<u>Páginas</u>
3.6.2-Resultados mineralógicos y geoquímicos de minas de Lantz	198
3.7-Mina La Segura	203
3.7.1-Localización y descripción del depósito	203
3.7.2-Resultados mineralógicos y geoquímicos de mina La Segura	206
4. DISCUSIÓN	209
5. CONCLUSIONES	221
6. BIBLIOGRAFÍA	225
ANEXO I: yacimientos arqueológicos	249
ANEXO II: análisis de humedales	257
ANEXO III: análisis de minerales	267

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

CAPÍTULO 1

1.1-Encuadre geológico del área de estudio	58
1.2-Situación de los ochenta expedientes mineros de cobre registrados	60
1.3-Cronograma de dataciones radiocarbónicas con las turberas en Amarillo	65
1.4-Encuadre del área de estudio con los humedales	67
1.5-Situación de los humedales y las minas de Lantz y Mezkiritz	68
1.6-Mapa geológico del área de estudio	70

CAPÍTULO 2

2.1-Sondeo manual	73
2.2-Sondeo mecánico de percusión	73
2.3-Extracción de testigo en sonda manual	74
2.4-Horno de calcinación Hobersal HD 330 PADP	76
2.5-Crisoles con muestras calcinadas	77
2.6-Condiciones de trabajo del equipo G1834B	79
2.7-Equipo ICPMS 7500ce utilizado	79
2.8-Condiciones de trabajo del microondas Berghof	82
2.9-Microondas Berghof para digestión	82
2.10-Proceso de preparación de las diluciones	83
2.11-Difractómetro PANalytical Xpert PRO	90

CAPÍTULO 3

3.1-Mapa de ubicación de Arxuri	95
3.2-Imagen aérea del humedal	96

3.3-Mapa geológico del entorno de Arxuri	97
3.4-Arxuri: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C	98
3.5-Arxuri: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos	109
3.6-Análisis multivariante de Arxuri PC2 (18%) vs PC1 (55%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc	111
3.7-Arxuri: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)	113
3.8-Mapa de ubicación de Baltsagorrieta	115
3.9-Imagen aérea del humedal	115
3.10-Mapa geológico de Olagüe con la turbera Baltsagorrieta (1)	116
3.11-Baltsagorrieta: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C	119
3.12-Baltsagorrieta: estratigrafía geoquímica de elementos Inorgánicos	131
3.13-Análisis multivariante de Baltsagorrieta PC2 (19%) vs PC1 (50%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc	133
3.14-Baltsagorrieta: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)	135
3.15-Mapa de ubicación de Belate	137
3.16-Imagen aérea del humedal	137
3.17-Mapa geológico del entorno de Belate	138
3.18-Belate: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C	140
3.19-Belate: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos	149

3.20-Análisis multivariante de Belate PC2 (23%) vs PC1 (36%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc	151
3.21-Belate: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)	153
3.22-Mapa de ubicación de Gesaleta	155
3.23-Imagen aérea del humedal	155
3.24-Mapa geológico del entorno de Gesaleta (1)	156
3.25-Gesaleta: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C	158
3.26-Gesaleta: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos	171
3.27-Análisis multivariante de Gesaleta PC2 (27%) vs PC1 (42%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc	173
3.28-Gesaleta: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valores superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)	175
3.29-Mapa de ubicación de Jauregiaroztegi	177
3.30-Imagen aérea del humedal	177
3.31-Mapa geológico del entorno de Jauregiaroztegi	178
3.32-Jauregiaroztegi: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C	180
3.33-Jauregiaroztegi: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos	190
3.34-Análisis multivariante de Jauregiaroztegi PC2 (32%) vs PC1 (46%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc	192

3.35-Jauregiaroztegi: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valores superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)	194
3.36-Situación de las minas de Lantz	195
3.37-Mapa geológico de la zona	196
3.38-Característica sección ovoide en Otaño II, de una mina antigua y mina Aierdi IV	197
3.39-Filón con malaquita en la mina Aierdi IV	199
3.40-Difractogramas RDX de muestras de mineral de Otaño II	202
3.41-Situación de la mina La Segura, Jauregiaroztegi y yacimientos arqueológicos	203
3.42-Mapa geológico del entorno de la mina La Segura	204
3.43-Antigua galería de la mina La Segura y muestras de azurita y malaquita	205

TABLAS

CAPÍTULO 1

1.1-Registros mineros	59
-----------------------	----

CAPÍTULO 3

3.1-Arxuri: medidas de tendencia central y variabilidad	102
3.2-Matriz de correlación de elementos normalizados de Arxuri	110
3.3-Baltsagorrieta: medidas de tendencia central y variabilidad	122
3.4-Matriz de correlación de elementos normalizados de Baltsagorrieta	132
3.5-Belate: medidas de tendencia central y variabilidad	143
3.6-Matriz de correlación de elementos normalizados de Belate	150
3.7-Gesaleta: medidas de tendencia central y variabilidad	161

3.8-Matriz de correlación de elementos normalizados para Gesaleta	172
3.9-Jauregiaroztegi: medidas de tendencia central y variabilidad	183
3.10-Matriz de correlación de elementos normalizados para Jauregiaroztegi	191

En esta tesis doctoral analizamos la contaminación por metales depositados en cinco humedales del Pirineo navarro (Arxuri, Baltsagorrieta, Belate, Gesaleta y Jauregiaroztegi), con la finalidad de discernir procesos derivados de actividades mineras y metalúrgicas durante la Prehistoria Tardía y Primera Historia. De igual modo, se analiza el contenido en materia orgánica del sedimento, susceptible de proporcionarnos información paleoambiental. Hemos estudiado además antiguas explotaciones mineras próximas, en Lantz y Mezkiritz, en busca de su trazabilidad isotópica con relación a las fases contaminantes detectadas en los humedales. Las dataciones radiocarbónicas obtenidas en el marco del proyecto TREMEDAL nos ayudan a concretar cronológicamente estos fenómenos que hemos investigado, junto a las afecciones provocadas en el medio, desde el Tardiglacial, hasta el momento actual.

Tanto en esta tesis doctoral, como en otras en curso dentro de una perspectiva multiproxy del citado proyecto TREMEDAL, se han analizado las fases de antropización regional mediante diversos métodos experimentales, obteniendo una visión precisa sobre la transformación del paisaje territorial. Esta alteración se manifiesta desde el Neolítico, debido al clareo del bosque para su uso pastoril y agrícola. Desde el Calcolítico, con el inicio de una minería metálica y metalurgia incipientes, las prácticas de carboneo inherentes a estas actividades implican una nueva afección, de creciente intensidad.

Los estudios se han llevado a partir de sondeos abiertos en los diferentes humedales. Bajo la perspectiva incluida en esta tesis, hemos analizado muestras de sedimento y turba que han sido directamente muestreadas sobre estas columnas, procesadas para su estudio y analizadas en equipos ICPMS. Los resultados obtenidos han sido interpretados a partir de métodos estadísticos y quimiometría.

Las conclusiones más relevantes de esta tesis doctoral son de orden metodológico, ya que ha quedado convalidada la aproximación geoquímica seguida para la obtención de interesantes resultados de tipo arqueológico y paleoambiental. Para el medio regional estudiado, en el que los procesos de antropización del medio se suponían tardíos, probablemente históricos, se comprueba que arrancan desde la Prehistoria con cerámica. Igualmente, las actividades de minería y metalurgia se constatan desde el mismo Calcolítico, mientras que la información más fiable solo remontaba hasta época imperial romana. Consideramos un dato importante que, partiendo de la firma isotópica de las explotaciones mineras estudiadas, hayamos sido capaces incluso de identificar el origen concreto de la contaminación metálica en el humedal de Arxuri. En definitiva, aunque la perspectiva *multiproxy* empleada en el marco del proyecto TREMEDAL obliga a trabajar con registros parciales, consideramos que, la relevancia de las conclusiones obtenidas

permite validar, tanto esta, como otras aproximaciones empleadas para el estudio de los citados humedales.

This doctoral thesis analyses metal pollution in five areas of wetland in the Pyrenees in Navarre (Arxuri, Baltsagorrieta, Belate, Gesaleta and Jauregiaroztegi) in order to discern processes derived from mining and metallurgical activity in Late Prehistory and early History. At the same time, the contents of the organic matter in the sediment has been analysed to obtain palaeoenvironmental information. Ancient mine workings in Lantz and Mezkiritz have been studied to determine their isotopic traceability in relation to the pollutant phases detected in the wetlands. Radiocarbon dates obtained in the framework of the TREMEDAL Project help to specify the chronology of these phenomena as well as other impacts on the environment from the late glacial period to the present.

In this doctoral thesis, as in other ongoing theses within the multiproxy perspective of the TREMEDAL Project, the regional anthropisation phases have been studied through various experimental methods in order to obtain a precise picture of the transformation of the territorial landscape. These alterations have taken place since the Neolithic, when the forests were cleared for farming activity. From the Chalcolithic onwards, when incipient metal ore mining and metallurgy commenced, the production of charcoal inherent to those activities involved further impact, of increasing intensity.

The research has been based on cores collected in the different wetland areas. In accordance with the approach followed in this thesis, sediment and peat samples have been taken directly from these cores, processed for their study and analysed by ICP-MS equipment. The results have been interpreted by statistical and chemometric methods.

The most significant conclusions of this doctoral thesis refer to the methodology, as the geochemical approach has been validated by the interesting archaeological and palaeoenvironmental results achieved. For the area of study, where the processes of the anthropisation of the environment were assumed to have been late and probably took place in historical times, it has shown that they were introduced at the time of prehistory with pottery. Similarly, mining and metallurgy has been detected since the Chalcolithic, whereas the most reliable information only went back to the time of the Roman Empire. It is noteworthy that, based on the isotopic signature of the mine workings that have been studied, it was even possible to identify the exact source of the metal pollution in the Arxuri wetland. In sum, although the multiproxy perspective used in the framework of the TREMEDAL Project implies working with partial records, the importance of the conclusions that have been reached supports the validation of both this and other approaches used to study these wetlands.

Capítulo 1. Introducción

1 INTRODUCCIÓN

Las turberas de montaña del Pirineo navarro se abordan como objeto de investigación en esta tesis, dado el gran interés que presentan como hábitats reconocidos por la Unión Europea (EUR 25 abril 2003), como consecuencia de la acumulación de vegetales en condiciones especiales a lo largo de varios miles de años durante el Cuaternario. Las turberas representan bienes naturales a proteger, y como tales, se enmarcan en los “tipos de hábitat naturales de interés comunitario” de la Unión Europea, bien por estar en peligro de desaparición, bien por su importancia para el conocimiento y protección de la biodiversidad. Las turberas y humedales, como bien a proteger, se insertan en el plan mundial de actuaciones en la Convención Relativa a los Humedales (Ramsar). Por este motivo (Hidalgo, 2009) se incluyen dentro de las Zonas de Especial Conservación (ZEC), de la Red Natura 2000 red ecológica europea para la conservación y mantenimiento de estos ecosistemas. Por tanto, representan una referencia fundamental en España para la conservación de la biodiversidad. Esto hace que presenten una forma diferenciada a la de su entorno, como auténticos almacenes de paleovegetación que han absorbido parte de las emisiones metálicas atmosféricas que analizaremos con detalle a lo largo de este trabajo, en toda su profundidad o espesor.

El motivo por el cual hemos seleccionado esta zona de estudio (el Pirineo y Prepirineo navarro) como objeto de la investigación para esta Tesis Doctoral, se origina por haber participado en el verano del año 2008 en el trabajo de campo en que se llevaron a cabo los primeros sondeos mecánicos sobre turberas de la zona y, posteriormente, por haber realizado el trabajo de suficiencia investigadora, en sus apartados metodológico y bibliográfico sobre este interesante tema. Este trabajo formó parte originalmente de un proyecto de la Comunidad de Trabajo de Pirineos (CTP) y del Observatorio Pirenaico de Cambio Climático (OPCC) y, por tanto, su objetivo es común al del propio Consorcio de la Comunidad de Trabajo de los Pirineos, el estudio de ecosistemas sensibles en este entorno. Además de la CTP, este proyecto también se englobaba en TREMEDAL, que fue un proyecto LIFE Naturaleza, que tenía por objetivo mejorar el conocimiento de estos hábitats y también llevar a efecto proyectos de restauración y conservación, así como la información y sensibilización de la sociedad (<https://lifetremedal.eu/>).

El objetivo que se persigue en esta Tesis Doctoral es detectar las fases de enriquecimiento en contenidos metálicos sobre el registro de las turberas, que podamos relacionar con posibles actividades mineras y metalúrgicas a partir del Calcolítico, aunque también se estudian los demás tramos de los sondeos. Partimos de la hipótesis de que las

actividades de carboneo (imprescindibles para las actividades de reducción de mineral y templado o fusión del metal) emiten microcarbones aerosolizados a la atmósfera, que luego precipitan en estos medios sedimentarios. Del mismo modo, los citados hornos de reducción del mineral y tratamiento del metal también provocan la volatilización de partículas de estos componentes, que se acumulan en los mismos entornos.

Esta investigación es un complemento a la función docente en el Departamento de Ingeniería Minero Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Escuela de Ingenieros de Bilbao de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU).

Este tipo de trabajos, dada su complejidad, debe abordarse de manera holística, en el marco de un equipo multidisciplinar que analice el objeto de la investigación desde la óptica de cada especialidad. En este sentido, los sondeos efectuados en los humedales citados han sido abordado con una perspectiva multiproxy, incluyéndose en el mismo el análisis de los microcarbones (Ainhoa Aramburu), los microrrestos no Esporopolínicos o NPP (Amaya Echazarreta), los microrrestos polínicos –pólenes y esporas- (María José Iriarte-Chiapusso y Miren Ayerdi) y la cronología radiométrica (Alvaro Arrizabalaga). En este marco, bajo la dirección de María José Iriarte-Chiapusso y Alvaro Arrizabalaga, se ha desarrollado esta Tesis Doctoral, en la que Roberto Vidal Eguiluz se ha ocupado de la investigación del contenido orgánico de las muestras, del análisis de sus metales y de ciertos isótopos. De este modo se alcanza el conocimiento aportado no solamente por cada investigador individualmente, puesto que al final se puede ver de qué modo interaccionan las diferentes disciplinas y lograr un conocimiento más completo del medio al hacer una puesta en común.

La investigación de un medio tan sensible nos permite tener un conocimiento del mismo y, a la vez, poder determinar la intensidad, cronología y posible causa de las afecciones al medio vegetal y las contaminaciones por metales registradas en estos medios sedimentarios. Se trata de una circunstancia compleja, dado el carácter exógeno y distante de los focos contaminantes en la mayoría de las ocasiones cuando se trata de contaminación metálica.

1.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es situar en el marco cronocultural de la Prehistoria avanzada y primera Historia los orígenes de la minería metálica y de la

metalurgia en la vertiente sur de los Pirineos occidentales, así como conocer el grado de afección que provocan los metales en las turberas y medio natural a través de la aplicación del método geoquímico. Para ello, analizaremos el contenido de una serie de metales pesados como el escandio (Sc), cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd), plomo (Pb) e isótopos estables del plomo (Pb206, Pb207, Pb208), registrados en cinco humedales (Jauregiaroztegi, Gesaleta, Baltsagorrieta, Arxuri y Belate) y se estudia la influencia en el medio que ha podido provocar la explotación al menos desde época romana de un yacimiento polimetálico en Lantz y otro en Mezkiritz. Nuestros resultados analíticos, junto con las dataciones, nos permitirán deducir en qué periodos la actividad minero-metalúrgica humana es la responsable de dichos registros. El estudio de los isótopos del plomo, así como su trazabilidad estadística, nos lleva a asignar o no un origen determinado una vez analizadas las muestras minerales. De igual modo, se estudia el Lost On Ignition (LOI) para estimar los contenidos de materia orgánica (MO) en cada una de las muestras analizadas y ponerlo en relación con potenciales situaciones climáticas durante el pasado. Además, esta tesis supone la aplicación de este tipo de analíticas en las citadas turberas del norte de Navarra, bajo una completa perspectiva interdisciplinar, que enriquece la información derivada de los resultados.

El trabajo de investigación se desarrolla mediante el siguiente procedimiento:

Primero: Para la recopilación documental de la temática en el norte de Navarra, partimos de los estudios previos existentes sobre la materia y de los documentos de la Administración sobre la minería local.

Segundo: Trabajo de campo (Geomorfología, Estratigrafía). Recopilar información georreferenciada acerca de los depósitos. Elección de las áreas potenciales de actuación y las disciplinas a implicar en el trabajo.

Tercero: Toma de muestras de los archivos turbosos y mineros elegidos. Por un lado, los métodos de sondeo utilizados y el intervalo de muestreo en el archivo ambiental en función de la resolución temporal y con objeto de captar la señal metalúrgica y hacer la reconstrucción paleoambiental.

Cuarto: Procedimientos analíticos a utilizar (Geoquímica, Mineralogía, Sedimentología), y que se describen en el capítulo 2, referido a la Metodología.

1.2 CONCEPTOS GENERALES

El norte de Navarra constituye un área de interesantes características climáticas dentro de la Zona Atlántica, donde podemos hallar depósitos turbosos y medios paraturbosos. Su carácter oceánico se ve influido por la proximidad de la cordillera pirenaica. Presenta clima suave y húmedo, con precipitaciones frecuentes, y notablemente afectado por el ciclo invierno-verano. A este clima hay que sumar un relieve con suavidad de formas y una estructuración espacial condicionada por la naturaleza de sustratos litológicos y ecosistemas diferenciados, predominantemente de naturaleza ácida y favorable al desarrollo de turberas. Las turberas se encuentran en una primera fase de formación carbonosa, consistente en acumulación vegetal con contenidos variables y elementos terrígenos que se asocian con un clima glacial terminal.

Las áreas de distribución de estas turberas son pequeñas cuencas de montaña, con altitudes situadas entre los 500 m. y 1.000 m. sobre el nivel del mar actual. Se trata de turberas minerotróficas o *fens* en lengua inglesa, alimentadas por agua de lluvia, nieblas y aportes hídricos de las laderas próximas en relación con los materiales litológicos implicados en cada caso (Heras *et al.*, 2011). Esta tipología se ha podido adoptar después de analizar el contexto geológico de los humedales estudiados, y ver que se encuadran dentro del contexto hidrogeológico regional que relaciona los humedales con las aguas subterráneas de cada entorno. Esto quiere decir que estas turberas no solo se alimentan del agua de la lluvia o nieblas, sino que también reciben aportes procedentes de la escorrentía superficial, como acontece en Jauregiaroztegi y de la subálvea o subterránea como ocurre con las restantes.

Este aspecto relativo a los factores de enriquecimiento de metales pesados de interés ambiental, se presenta como novedoso en el ámbito de la investigación sobre orígenes de la metalurgia y minería metálica en el occidente pirenaico al plantearse sobre la totalidad de las turberas conocidas en esta zona. La minería metálica fue una actividad que se llevó a cabo en Navarra desde la Prehistoria (Maluquer, 1962; Vidal, 2012) debido a la gran abundancia de yacimientos minerales de naturaleza ígnea y a su amplia distribución geográfica. La mayor concentración polimetálica de cobre de Francia, ya beneficiada, la encontramos en Baja Navarra, en una zona además próxima a la de nuestra investigación, en el distrito minero polimetálico de Banca en el valle de Baigorri (Pyrénées-Atlantiques-Francia). Esta es la razón por la que abordé el inventario de minas metálicas en el sector noroccidental de Navarra, actividad que está concatenada con la metalurgia como fuente contaminante de emisiones y el consiguiente depósito de metales

aerosolizados en las turberas. Lamentablemente, esta fuente documental minera está limitada en el tiempo a los dos últimos siglos, produciéndose una falta de referencia temporal. A pesar de esto, hemos catalogado los yacimientos del entorno con cronologías posteriores al Neolítico para enmarcar adecuadamente el área de investigación.

1.3 LAS TURBERAS O DEPÓSITOS LÍMNICOS O LIMNÉTICOS

Las turberas son sistemas edáficos auto retroalimentados (Martínez-Cortizas *et al.* 2000) y las condiciones que han disparado su formación hay que buscarlas en los paleoambientes de finales de la última glaciación e inicios del Holoceno, por un lado, y por otro, en el acoplamiento entre condiciones ambientales y actividad humana durante el Holoceno.

Desde el punto de vista hidrológico, las turberas minerotróficas, alimentadas fundamentalmente por aportes de agua subterránea o escorrentía superficial, son comunes en la zona norte de Navarra. Se forman mediante la acumulación progresiva de materia orgánica vegetal, en un espesor variable, sobre un depósito basal impermeable, de naturaleza heterogénea y que en ocasiones se asocian a ambientes de periglaciario. Es decir, para su formación resulta determinante que se den una serie de condicionantes geoambientales adecuadas. En primer lugar, es necesario contar con un substrato impermeable, un suelo con mal drenaje o con formaciones sedimentarias semipermeables; de esta forma el agua permanecerá de manera continua en el suelo, impidiendo la aireación del mismo. Debe estar conectada con algún tipo de acuífero que aporte parte de su recurso hídrico. En tercer lugar, el clima debe ser húmedo y fresco. Las formaciones vegetales que componen una turbera, se encuentran dominadas por musgos del género *Sphagnum*, capaces de almacenar gran cantidad de agua, y por numerosas plantas que permanecen vivas en su parte superior pero que están muertas en profundidad. Todos estos vegetales muertos que permanecen en el interior se acumulan en grandes capas y dan lugar a lo que se conoce como turba. Estos depósitos tardan en acumularse miles de años y se pueden alternar con otros sedimentos generalmente de textura fina como lutitas o arenas, en contenido variable, determinando lo que se denominan como fases minerales.

La turbera presenta el registro paleontológico evolutivo de la flora del lugar y facilita información sobre la vegetación que estuvo asentada en sus alrededores en los últimos miles de años, a lo largo de los cuales se ha formado. Esta información se basa en las sucesivas capas de polen que la turbera atrapa cada año en su lento crecimiento. Estos

granos se transforman y fosilizan en el medio ácido y reductor característico de las turberas, conservándose hasta nuestros días. En este sentido, el estudio de los restos botánicos contenidos en estos depósitos, susceptibles de datación radiocarbónica por su carácter orgánico, puede emplearse para el estudio de la antigua vegetación de la zona con una alta resolución.

1.3.1 Tipos de turberas

Existen diferentes clasificaciones de turberas basadas en criterios concurrentes proporcionados por la Hidrología, la Geomorfología y la Botánica (Martínez-Cortizas *et al.*, 2000). Teniendo en consideración la variable hidrológica, las turberas minerotróficas y ombrotólicas son comunes en el noroeste de la Península Ibérica.

En los Pirineos se pueden encontrar los siguientes tipos de turberas (Gadea, 1966; Gracia, 1976):

- 1) Turberas de alta montaña o *Hochmoore*, con esfagnos, sobre suelo silíceo, Ph=4,5. En la Península Ibérica, las encontramos en los Pirineos, como Estany de Malniu, en Maranges, la Cerdaña. También en los Pirineos centrales.
- 2) Turberas higropéticas. Las encontramos en la parte más alta de los Pirineos.
- 3) Turberas pantanosas. Proviene de esfagnales. En los Pirineos, a unos 1800 m de altitud. Ph= 4.
- 4) Lagunas turbosas colmatadas. Aparecen en los Pirineos en el fondo de los altos valles. Vegetación constituida por esfagnos e hipnáceas, acompañados por *Scirpus*, *Nimphaea*, etc.
- 5) Turberas planas o *Hachmoor*. Turberas de hipnáceas. En substratos calcareos. A unos 2000 m. de altitud. Las encontramos en los Pirineos, en las zonas de Andorra o Aigües Tortes (Estany Llong).
- 6) Turberas marginales. Con dominancia de hipnáceas; pH=4. A orillas de lagos y estanques a partir de los 2000 m. Aparecen en muchos ibones y estanques de los Pirineos aragoneses y catalanes.
- 7) Musgos turbosos de arroyos de alta montaña. Con hipnáceas (*Drepanocladus revolvens*) y ciperáceas (*Carex fusca*). Sobre substrato calcáreo; pH=6,5. A 1800 m. de altitud.
- 8) Musgos turbosos de curso alto de los ríos; ph=6. La vegetación muscínea está

constituida por hipnáceas.

9) Tapices y almohadillas de musgos turbosos. Con hipnáceas y *Philonotis*. Pueden presentarse en substrato ácido o básico.

En el caso del norte de Navarra, los humedales objeto de estudio, se consideran zonas húmedas de carácter atlántico y que se corresponden con una génesis natural, asociadas al área del macizo de Quinto Real-Alduines, Cinco Villas y macizo de Oroz-Betelu.

1.3.2 Las turberas como fuente de información ambiental

Estos espacios representan auténticas bibliotecas de la Historia Natural del Cuaternario, y su estudio se lleva a cabo en todo el mundo para conocer los cambios ambientales acaecidos durante el Pleistoceno y Holoceno.

Para iniciar una investigación paleoambiental es preciso seleccionar archivos con registros ambientales perfectamente preservados, es decir depósitos lo más completos posibles que mantengan sin alteración significativa, tanto la deposición vegetal como la metálica atmosférica y, en especial, los elementos que pretendemos analizar. Estos archivos ideales los encontramos en las turberas.

La complejidad de estos estudios hace necesario crear equipos multidisciplinares especializados en el Cuaternario, para comprender el funcionamiento de estos ecosistemas. Los estudios polínicos, de carbones y de metales nos permiten recrear las condiciones ambientales del momento y ver cómo han evolucionado esos ambientes antiguos. Aplicando el sentido genético, la reconstrucción es el intento de establecer el itinerario opuesto: mediante el estudio de las condiciones actuales, establecer los procesos implicados en la génesis de las mismas y las condiciones ambientales dominantes (bióticas y abióticas) que debieron estar implicadas en el origen y evolución diacrónica de la turbera. Al igual que en Geología o en Paleontología, se aplica el principio del Actualismo. Las disciplinas a considerar se pueden agrupar, simplificadaamente, del siguiente modo:

- Disciplinas de las Ciencias de la Tierra: Geología, Geografía y los sistemas de información geográfica.

- Disciplinas que se encargan del registro fósil o subfósil: Paleontología, Palinología.

- Disciplinas que se encargan del estudio de los restos de la cultura material: Arqueología, Prehistoria. (Martínez-Cortizas *et al.*, 2000).

1.4 GEOQUÍMICA DE LAS TURBERAS

Las turberas minerotróficas, son turberas minerogénicas desde el punto de vista hidrológico y reciben el aporte hídrico, no sólo del flujo atmosférico, sino también del entorno hidrogeológico inmediato. Es decir, se trata de turberas con alimentación hídrica, tanto por escorrentía superficial, como subterránea. Pueden tener su origen en entornos con un nivel freático próximo a la superficie o con aportes de ladera del entorno (García-Rodeja y Fraga, 2009). Como consecuencia de su aislada ubicación, alejada de grandes núcleos de población, polígonos industriales y rutas de comunicación de primer orden, estos espacios naturales resultan especialmente sensibles a las emisiones contaminantes de todo tipo, que quedan bien registradas en su secuencia sedimentaria. Además, y como consecuencia de su evolución, mantendrán en su “archivo” estas variaciones contaminantes que se producen a lo largo del tiempo originadas por procesos naturales como el vulcanismo o los incendios, y por los procesos antrópicos, como la industrialización. En opinión de diferentes autores “...las alteraciones en los flujos de estos elementos serán tanto más significativas en cuanto que se trate de elementos litogénicos...” (Lantzy *et al.*, 1979) como aluminio (Al), hierro (Fe), silicio (Si), titanio (Ti), primarios como calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg), sodio (Na), o aquellos considerados elementos traza como cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), zinc (Zn...).

Otra circunstancia que se debe tener en cuenta son los procesos migratorios metálicos que en ocasiones se puedan producir en el seno del propio sedimento y que podrían alterar la interpretación de los resultados.

El estudio de estas deposiciones contaminantes en momentos pasados, nos permite determinar la importancia del impacto ambiental, sobre estos entornos sensibles y a la vez conocer su dinámica y evolución medioambiental de manera cronológica. En consecuencia, el objeto de este estudio es conocer la carga de contaminantes metálicos, datar los momentos en los que se inicia esta circunstancia y su evolución y poder concretar cuáles son las primeras fuentes contaminantes antropogénicas. Como es natural, las fases contaminantes han afectado a los cinco humedales de manera diferente como consecuencia del origen de las emisiones, su ubicación geográfica y de las condiciones climáticas del momento.

Durante el año 1980 se llevó a cabo una investigación en Massachusetts que se considera imprescindible (Hemond, 1980) en el ámbito de la Geoquímica, según la perspectiva que nosotros empleamos en este trabajo. En esta investigación fue analizado

el perfil de una turbera de acuerdo con la química del intercambio de iones, mientras que el plomo se distribuye de acuerdo con las tendencias históricas de la precipitación atmosférica de plomo. Las dataciones mediante el Pb^{210} fueron empleadas como herramienta para determinar la tasa neta de acumulación de turba en una turbera ombrotrofica y de los metales, como K, Mg y Pb en la misma.

Para lograr nuestro objetivo no es necesario analizar la totalidad de los elementos químicos, sino solamente los más representativos y utilizados en este tipo de investigaciones, como son los elementos traza (Sc, Cu, Zn, Cd, Pb), determinados isótopos del plomo (Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}) y sus relaciones isotópicas vinculadas con las fuentes de emisión y los niveles naturales de fondo. Este estudio también se podría haber llevado a cabo con más elementos químicos, si bien, hemos seleccionado los que hemos considerado más pertinentes. De este modo, se pueden identificar no solamente emisiones globales de contaminación, sino focos de emisión locales que han podido originar un mayor impacto ambiental como consecuencia de su proximidad. En una derivada de este análisis, con el objetivo de precisar las posibles fuentes de esta contaminación, hemos analizado muestras de mineral procedentes de yacimientos mineros próximos. En síntesis, este ha sido el procedimiento que se ha seguido en la presente investigación para determinar el origen de las fuentes contaminantes, y poder determinar las minas de donde se extrajo el mineral a beneficiar mediante procedimiento metalúrgico.

Este tipo de investigaciones se están llevando a cabo en este momento a nivel global (Renberg *et al.*, 1994; Monna *et al.*, 2004; Kylander *et al.*, 2005), y están poniendo en relación fases contaminantes detectadas en turberas con focos de emisión que distan a veces miles de kilómetros, al verse arrastradas por los flujos de aire dominantes. El foco primario serían las minas de mineral y el origen preciso de las emisiones a la atmósfera, la aerosolización en los hornos de reducción de mineral de micropartículas metálicas, con la misma firma isotópica que la de la mina colindante. Estas micropartículas, arrastradas por el viento, terminarían sedimentando en humedales y turberas como los estudiados en esta Tesis.

Como se ha podido apreciar, los estudios que se han llevado a cabo hasta el momento analizan los aportes de elementos traza, entre los cuales se encuentran el Cd, Cu, Zn y Pb para medir fases contaminantes de diverso origen, transportadas de modo natural por el aire. Las relaciones isotópicas de Pb se han utilizado para identificar las fuentes de emisión (Martínez-Cortizas *et al.*, 2001). La presente investigación implementa esta metodología en su desarrollo.

1.5 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN GEOQUÍMICA EN TURBERAS

Los objetivos se centran desde el primer momento en valorar el comportamiento de ese entorno natural, como consecuencia del aporte contaminante y de su dinámica medioambiental.

El término Geoquímica, especialidad de las Ciencias de la Tierra, se utilizó por primera vez en 1836, por el químico C.F. Schönbein. Como ciencia que explica la historia elemental, solo se pudo formar en el momento que se hizo real la noción de elemento químico, cuando se comprendió la construcción atómica y la configuración electrónica.

A partir de ese momento, esta ciencia se hace más compleja y se divide en distintos subcampos, como son la Geoquímica regional, aplicada a la exploración minera, y la Geoquímica de isótopos. Las áreas de investigación son diversas y entre todas podemos destacar la Geoquímica de los elementos traza y la de los isótopos estables que aplicamos aquí. De este modo, podemos decir que esta técnica de investigación es aplicada desde antiguo.

En alusión a la investigación en turberas, se puede afirmar que la capacidad de las turberas de absorber los aportes contaminantes atmosféricos las hace objeto de investigación preferente, al permitir discriminar los niveles de fondo (*background*), los contenidos metálicos y los niveles isotópicos relacionados con fuentes naturales y las derivadas de procesos antropogénicos que pueden cubrir miles de años.

Muchos de los trabajos pioneros sobre la química de los elementos traza como Bario, (Ba), Berilio (Be), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Galio (Ga), Manganeseo (Mn), Molibdeno (Mo), Niquel (Ni), Plomo (Pb), Vanadio (V), Zinc (Zn), Circonio (Zr) en turba se deben a los estudios llevados a cabo en los años cincuenta en turberas finlandesas, escocesas y suecas, así como las primeras interpretaciones de los elementos contaminantes en perfiles. Desde ese momento se realizan investigaciones con elementos traza e isótopos de plomo de manera más generalizada. El análisis bibliográfico, sobre las investigaciones más relevantes, se centra en el entorno europeo puesto que de haber ampliado el ámbito geográfico el capítulo se habría hecho interminable y se sintetizan a continuación.

1.5.1 Análisis bibliográfico

Como acabamos de indicar, la historia de los análisis geoquímicos aplicados a los depósitos sedimentarios no tiene una tradición excesivamente larga. En el presente trabajo iniciamos una revisión de artículos a partir de los años setenta del siglo XX, fecha considerada como suficiente puesto que contempla un período de casi diez lustros. Este plazo de tiempo nos permite analizar la evolución del estado de las investigaciones hasta el momento actual. Concretamente, comienzo con una cita del año 1973 sobre una investigación efectuada en Gran Bretaña (Lee *et al.*, 1993) y donde los investigadores intentaron conocer la contaminación por plomo atmosférica reflejada en muestras de turba desde el siglo XVIII. Como consecuencia del estudio, llegaron a inferir el impacto de las actividades humanas.

De igual modo, los investigadores en Escandinavia (Damman, 1978) estudiaron los contenidos en la turba de doce nutrientes, entre ellos el Calcio, Aluminio, Hierro, Manganeso, Plomo, Zinc y se plantean el enriquecimiento zonal en el perfil.

En Gran Bretaña, en 1979 se estaban estudiando las concentraciones de Pb, Zn, Cu en turberas (Elisabeth *et al.*, 1979) y estos autores argumentan las bajas tasas que contienen de Zn por la posibilidad de ser lixiviado desde la superficie, frente al Pb y Cu. Consideran la turba como un monitor de la contaminación.

La técnica geoquímica ya era utilizada en Geología e investigación de yacimientos minerales para comparar muestras con isótopos más o menos radiogénicos o de valores similares en Alemania, Inglaterra, Holanda y Polonia (Hans *et al.*, 1978). Hasta esa fecha, pocos estudios habían considerado los metales traza en el ciclo atmosférico y se plantea reconocer modelos para ver el origen de la contaminación (Nriagu, 1979) e incluso llega a establecer un balance entre las emisiones antropogénicas y las generadas de forma natural por las plantas, relacionando los metales con su origen.

Tal y como acontecía en otros lugares, en los países nórdicos se ha tenido una gran inquietud por el estudio de las emisiones atmosféricas y han hecho una importante aportación. En Noruega se analizan trece turberas, se detecta Pb mediante la técnica de absorción atómica (Hvatum *et al.*, 1983) y se aportan resultados de análisis de elementos pesados como As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Va. La contaminación por Pb también es detectada en Suecia (Renberg *et al.*, 1994) y se determina como generada en época pre-industrial, asumiendo que procede de áreas remotas.

Como consecuencia de la necesidad de mantener un mismo nivel de referencia en relación a los valores de fondo de los contenidos geoquímicos, se tabulan los valores medios de las concentraciones elementales de la corteza terrestre (Wedepohl, 1995). La composición de las turberas varía ampliamente (Shotyk, 1996a; Shotyk, 1996b) dependiendo de su composición botánica y grado de descomposición, analizan Cu, U, Pb, Zn y el enriquecimiento comparado con la corteza terrestre

Durante el año 1996 y como consecuencia de la necesidad de hacer una puesta en común, tuvieron lugar unas jornadas en la universidad de Berna para debatir sobre los metales acumulados en turberas y depositados por la atmósfera (Shotyk *et al.*, 1997). Se analizan los resultados del Pb detectado en Suiza y Alemania a través del análisis de perfiles verticales. Se ha estudiado la composición isotópica del Pb para ver la importancia del Pb de las gasolinas y el Pb antropogénico sobre el suelo (Shotyk, 1996a; Shotyk, 1996b). En Escocia, detectan la contaminación de Pb, al igual que en el oeste de Europa, Suiza e Inglaterra. De igual modo, se ha percibido en el noroeste de España y es estudiada desde la era romana (Martínez *et al.*, 1997), Suiza (Shotyk *et al.*, 1997), Alemania y Noruega (Görres y Frenzel, 1997; Kempter *et al.*, 1997), Inglaterra (West *et al.*, 1997) y Suecia (Bränvall *et al.*, 1997).

Las investigaciones precedentes aprecian un aumento de los valores naturales del Pb junto a otros elementos, en los humedales, con el descubrimiento de los metales y alcanzan valores máximos durante el Imperio Romano, hace unos 2000 años (Renberg *et al.*, 1994) y en periodo medieval (Bränvall *et al.*, 1997; Martínez-Cortizas *et al.*, 1997; Kempter *et al.*, 1997; Shotyk *et al.*, 1997; West *et al.*, 1997), y dándose un gran incremento durante la revolución industrial (Shotyk *et al.*, 1997; Farmer *et al.*, 1997). En 1980 se producen los máximos valores con la gasolina con Pb (Bränvall *et al.*, 1997; Martínez-Cortizas *et al.*, 1997; Shotyk *et al.*, 1997) y a partir de ese momento se produce un descenso en Europa por la eliminación del Pb en la gasolina.

En turberas de Suiza se obtuvieron valores por encima de los de fondo a 235 cm de profundidad con datación de 5500 BP. Los valores pre-antropogénicos se encuentran entre 0,28-0,04 µg/g en capas profundas de turberas de Suecia (Bränvall *et al.*, 1997) en contraste con Europa Central, donde se dan concentraciones 100 veces superiores. Los valores de fondo del Pb son los que se generan como consecuencia de procesos naturales de la materia mineral, exclusivamente en pantanos ombrotroficados, en diversos lugares como Suecia (Bränvall *et al.*, 1997) y Suiza (Shotyk *et al.*, 1997).

Hay otros elementos que también presentan máximos de deposición atmosférica como mercurio (Hg), Cadmio (Cd) (Steinnes 1997), Niquel (Ni), Vanadio (V), Cromo (Cr), Arsenio (As), Antimonio (Sb), Selenio (Se). Los investigadores (Swennen y Van der Sluys, 1998), continúan analizando en Bélgica y Luxemburgo muestras de sedimento aluvial para determinar Zn, Pb, Cu, As, C¹⁴ y valores de fondo preindustriales e industriales ligados a actividad diversa.

En el Pirineo Central se analizó el perfil de un lago de alta montaña (Camarero *et al.*, 1998) y se ha estudiado el posible origen de los flujos de Pb en el lago, en particular los provocados por las máximas concentraciones antiguas. Los resultados obtenidos indican contaminación por Pb datados en 670 BC en los sedimentos del lago Redó, que originó la minería romana en la zona. Los valores isotópicos se corresponden con valores procedentes de sedimentos en Europa.

En Suiza aprecian un continuo crecimiento de las emisiones de polvo atmosférico desde 12370 BP en una turbera en el estanque del Gruère, en las montañas del Jura y lo relacionan además con los cambios climáticos, con los máximos 10590 BP (Dryas reciente) y 8230 BP. Además, se ha estudiado la afección al paisaje y la relación isotópica con el contenido de Pb/Sc y se han utilizado factores de enriquecimiento (Shotyk *et al.*, 1998). Los perfiles de suelos analizados de manera aleatoria en el norte de Zurich se comparan con el perfil obtenido en un parque nacional. El objeto de la investigación era diferenciar antropogenismo de polución natural, a través de la composición de isótopos estables de plomo (Pb), de tal modo que la contaminación detectada en este estudio (Hansmann y Köppel, 2000) era caracterizada por la composición isotópica del Pb y se relacionaba con una fuente emisora.

Durante el año 1999, se investiga en Alemania (Kempter *et al.*, 2000), el efecto de la actividad minera a través de la concentración de Fe, Pb, Cu, y Zn de la troposfera, mediante el análisis químico de muestras procedentes de una turbera ombrotrofica. La conclusión del estudio dice que las concentraciones de los metales pesados se corresponden con la historia local.

La investigación en suelos continúa y en Suiza intentan alcanzar una visión general de las concentraciones de los elementos traza de los bosques del país y comparar los valores medidos con influencia antrópica frente al fondo litogénico. Se analizan 23 lugares y todos los horizontes genéricos del suelo C ó B/C para ver las concentraciones de As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Los patrones de enriquecimiento/agotamiento se mostraron

totalmente diferentes con la profundidad. Se encontró que la contaminación de los suelos forestales investigados era más grave para Pb y Zn (Blaser *et al.*, 2000). Se analizó agua en diez perfiles de suelo para conocer la solubilidad de todos los elementos y se pudo ver que se reducía con la profundidad.

En una turbera de Francia, próxima al yacimiento celta de Aeduan y mediante análisis geoquímico y de polen, se documentan las actividades de minería y fundición (Monna *et al.*, 2004). A través del perfil de Pb se detectan actividades mineras desde la Edad del Bronce final, 1300 a.C hasta los tiempos modernos y afecciones al paisaje. El Zn, Sb, Cd y Cu, como consecuencia de su carácter difuso no se pueden utilizar para llevar a cabo la reconstrucción histórica. El conocimiento de la contaminación pasada nos permite conocer el crecimiento de la actual sin sobrevalorarla.

Tras el accidente de la mina de Aznalcollar, se realiza un análisis de elementos contaminantes en el área. Los metales se relacionan con la mina. Las anomalías del sondeo se han reconocido entre los tramos (0-1,3 m) y (3-4 m) y se han detectado concentraciones de más de 100 veces los valores de fondo (Leblanc *et al.*, 2000). La asociación de metales es típica del mineral de Rio Tinto como actividad moderna y en el horizonte inferior se ha datado en 2530.

Utilizando análisis de concentraciones de Pb, isótopos de Pb^{206}/Pb^{207} y partículas de carbonato esfenooidal (SCP), se han estudiado los patrones de acumulación sedimentaria en un lago de Suecia. Se ha determinado el valor de fondo natural de los isótopos a diferente profundidad y en tres cuencas de lago. (Bindler *et al.*, 2001) explican algunas variaciones en las concentraciones de plomo (Pb) con el LOI y la profundidad del agua, que no están relacionadas con las variables de contaminación, contrariamente al modelo tradicional del enfoque sedimentario. La contaminación de Pb es cambiante con el tiempo desde el período clásico y se facilitan valores de isótopos de plomo en Europa y datos de contaminación por unidad de superficie.

Dos investigadores (Alonso-Martirena y García-Martinicorena, 2001) han estudiado los contenidos de metales pesados en suelos forestales de Navarra, analizando muestras distribuidas al azar por toda su geografía y concluyendo que el contenido de metales pesados en Navarra tiene valores similares a los del resto de países industrializados, superiores a la media mundial, excepto en el caso del manganeso.

Mediante la integración de la Palinología y la Geoquímica del plomo, se investiga en una turbera de Quinto Real (Navarra) la consecuente contaminación provocada por las

actividades minera y metalúrgica durante los últimos 5000 años (Galop *et al.*, 2001). Se encuentra evidencia de actividad desde el Bronce Medio hasta la época moderna.

De nuevo el análisis de isótopos de plomo en sedimentos lacustres, especialmente en los varvados, se muestra como un método útil para el estudio de la historia de la contaminación en Suecia (Renberg *et al.*, 2002). Su procedencia no solo es de origen local sino también originada en remotas áreas desde hace 3500 BP, al menos en el Hemisferio Norte. Utilizando las ratios isotópicas sobre los valores de fondo se determinan fases antropogénicas y la contribución relativa de la contaminación y el plomo natural sobre los sedimentos modernos, que es menor de 1,2. Se aprecian valores punta en periodo romano, el aumento en la Edad Media, el rápido incremento de la Segunda Guerra Mundial, el pico de la década de 1970 y el gran declive moderno.

En el Reino Unido, se estudian cuatro perfiles de cobre (Cu) de una turbera próxima a una mina de cobre de la Edad de Bronce y se datan con radiocarbono, confirmando el enriquecimiento de cobre en la turba durante el periodo conocido de la minería prehistórica. Estas altas concentraciones de cobre representan la evidencia de la contaminación atmosférica causada por la minería del cobre de la Edad del Bronce en las Islas Británicas (Mighall *et al.*, 2002). Los resultados de este estudio sugieren que el Cu puede estar inmóvil en la turba y que se puede utilizar para reconstruir la historia de la contaminación metálica de antiguas áreas mineras de cobre.

En Galicia (Martínez-Cortizas *et al.*, 2002) han analizado dos turberas ombrotáficas Penido Vello y PDC en la *Serra do Xistral* y se detecta contaminación desde hace 4600 años, asociando las ratios isotópicas con diferentes fases históricas. Por su parte, en la laguna de La Madus (Huelva), una de las más importantes de la península ibérica, (Renberg *et al.*, 2002) investigan la evolución y génesis de este humedal.

Las ratios isotópicas y las dataciones también se utilizan en Dumme Mosse, Rshultsmyren y Tranerö de Mosse tres turberas ombrotáficas del sur de Suecia para calcular flujos, examinar la tendencia atmosférica del Pb antes de 3500 BP, donde comienza la escalada de contaminación antropogénica. (Klaminder *et al.*, 2003) sugieren, como consecuencia de los bajos valores de las ratios isotópicas, grandes distancias de transporte en lugar de valores locales. Los rangos de valor de los isótopos indican diversas procedencias y calculan el valor de fondo junto al factor de enriquecimiento.

En Finlandia (Rausch *et al.*, 2005) investigan tres turberas Hietajaervi, Outokumpu y Harjavalta pertenecientes a la misma cuenca de aguas subterráneas para

analizar las trazas de metales atmosféricos de Zn, Cd, Co, Cu, Ni y se aprecia que las concentraciones en el agua subterránea eran independientes a las contenidas en la turba (fase sólida) y menores. Las deposiciones en las turberas eran diferentes y coherente con la migración posdeposicional de cada turbera y el cobre es fijado por el sedimento.

Combinando métodos geoquímicos, palinológicos y arqueometalúrgicos se pueden conocer los factores de deposición, cronología de los metales en detalle y la historia de la minería y metalurgia a escala local-regional a través del Pb. Durante la Edad Media fueron explotadas nuevas áreas mineras en Europa (Harz, Germany, Wales, U.K) y en consecuencia los pantanos eran más impactados (Shotyk *et al.*, 2005). La polución llega a Europa desde lugares remotos, incluso se ha detectado Pb procedente de la península ibérica en un pantano de Suiza y Pb y Sn contaminante, datado el período romano en las Islas Feroe.

La ratio isotópica juega un papel importante en cuanto que determina su posible origen y por esta razón los investigadores Kylander *et al.*, 2005) comparan los resultados obtenidos en la turbera Penido Vello de Galicia. La ratio de Pb^{206}/Pb^{207} oscila entre 1,15850-1,30855 en el tramo 195-292 cm y sugiere una fase pre-polución en el oeste europeo (>3206 BP) y los ratios comienzan a decrecer como evidencia de minería primitiva. En el resto del sondeo se relaciona con la minería en diversos lugares de Europa. Aparecen 8000 años de contaminación en el NO de España referidos a la evolución de los isótopos de plomo.

A través de las mediciones de elementos en el aire de América del Norte y de Europa los estudios han determinado que el Pb y el Zn son transportados a grandes distancias. De igual modo son típicos en el transporte el As, Cd, Hg y Sb con evidencias de Ag, Bi, In, Mo y Ti. Este no es un fenómeno reciente puesto que también se da asociado a superficies naturales (erosión eólica). El Pb y Zn enriquecen generalmente horizontes superficiales, aunque el Zn es más propenso a lixiviarse que el Pb en esta zona (Tyler, 1978), y al igual que el Hg se detectan en suelos ricos en materia orgánica (M.O.) y se enriquecen en los suelos orgánicos. (Steinnes y Friedland, 2006) encuentran valores muy altos en Zn que se pueden relacionar con el humus y la atmósfera deposicional.

Mediante el análisis polínico, sedimentológico e isótopos estables realizados en carbonatos y materia orgánica de una secuencia lacustre en El Portalet, Pirineo centro-occidental, se deduce que la deglaciación se produjo antes en los Pirineos que en otros lugares del norte de Europa y los Alpes. Diversos autores (González-Sampérez *et al.*,

2006) apuntan a una recuperación glacial de 22500 a 18000 años en la PA, coincidiendo con el último máximo glacial global.

En las turberas de la meseta de Hautes Fagnes en Bélgica se han registrado archivos de contaminación procedente de minas y fundición de otros lugares de Europa. (De Vleeschouwer *et al.*, 2007) aprecian flujos de contaminación desde tiempos romanos, utilizando análisis de isótopos de Pb, C¹⁴ Pb²¹⁰ además de metales pesados como Cu, Ni, Pb y Zn. Se estiman los valores de fondo y los factores de enriquecimiento, determinando que el origen de la contaminación es el continente y el Benelux. Los investigadores describen la afección por tamos y la asocian a su momento cultural.

Los investigadores (Cloy *et al.*, 2008) estudian en Escocia cuatro turberas, Flanders Moss, Red Moss of Balerno, Turclossie Moss y Carsegowan Moss, mediante el análisis del Pb y sus isótopos, y a través de las dataciones con radiocarbono detectan hechos antropogénicos desde hace 2500 años. De este modo se llega a la conclusión de haber recibido emisiones contaminantes desde el continente europeo, incluido valores isotópicos que se corresponden con emisiones procedentes de España, detectadas en Quinto Real (Navarra). Su origen sería la mina de Río Tinto en época romana.

Se ha demostrado la capacidad de la Geoquímica para estudiar el cambio ambiental producido en Europa, sobre todo a través de la turba, donde es posible ver las puntas de los máximos impactos producidos por la agricultura, minería y otras industrias. Siguiendo ese criterio (Renson *et al.*, 2008) estudian muestras tomadas en un humedal en Bélgica a través de dos sondeos, analizando el Si, Al, Na, K, Zn, Pb y los isótopos del plomo. Los resultados sugieren que el plomo procede de Bélgica ya era extraído desde época romana, relacionando las puntas de contaminación con posibles fuentes.

El estudio que desarrollan (Pèlach *et al.*, 2009) del polen de la turbera Mata en Valencia d'Aneu (Lleida), permite recrear la dinámica del paisaje de los últimos 2000 años. La conclusión indica que el impacto humano es el influyente más importante, y no el clima, en el desarrollo de los bosques de hayas.

En una turbera Bagno Bruch de Polonia (Smieja-Król *et al.*, 2010) se investigó la composición mineralógica de lodo de transición "Bagno Bruch" subsuperficial, con concentraciones de Zn, Pb y Cd. El Pb parcialmente disuelto y el ZnS aparecen como componentes traza en todo el perfil. El comportamiento de los oligoelementos en las turberas contaminadas se controla mediante procesos de disolución/precipitación de minerales. La formación de minerales autógenos, formados en el lugar donde se encuentran

(ZnS, Barita, Yeso), indica condiciones redox complejas y redistribución de elementos en el lodo de transición.

A través de los isótopos de plomo se determina la contaminación de otro tiempo y se comparan datos procedentes de Europa, Australia, Norte América y Sur América. Examinan el espacio temporal de las puntas de máxima contaminación con hechos regionales y locales importantes. (Kylander *et al.*, 2010) estiman que las ratios isotópicas del plomo de 1,16-1,18 en Suecia, Francia y España entre 4000-3000 BC se justifican con recorridos de grandes distancias. En general esas regiones tienen una variación de ratios de Pb^{206}/Pb^{207} de 3-8% y es posible reconstruir los cambios climáticos en esas regiones a partir del análisis de los isótopos.

Se estudian los paleolagos Villaseca y La Mata (León) (Jalut *et al.*, 2010) formados durante una fase de deglaciación (Weichselian/Würm) y aportan datos que se comparan con los de El Portalet en Huesca, entre el O. del Cantábrico y Pirineos Centrales.

La secuencia polínica de la Basa de la Mora (Macizo de Cotiella, Pirineo Central), indica que la evolución de la vegetación durante los últimos 2000 años, ha estado condicionada en gran parte por las etapas climáticas (Pérez-Sanz *et al.*, 2011) que se han sucedido en el NE de la península ibérica. Los taxones relacionados con las actividades antropogénicas (cultivos y pastos) tienen proporciones bajas, lo que indica un impacto humano leve sobre el paisaje.

En Letonia han estudiado las turberas minerotróficas Elki y Viki Mires, ubicadas en una depresión de Austrumkurs Highland, a través del análisis de Na, Mg, K, Mn, Fe, Cu, Ca, Cd, Co, Cr, Ni y Pb. En la zona superior predomina el impacto antropogénico mientras que en la inferior indica flujo de agua subterránea/efecto de saturación (Krūmins *et al.*, 2011). De igual manera, la acumulación de turba en Store Mosse en Suecia facilita polvo atmosférico que proporciona información complementaria (Kylander *et al.*, 2013). Se utilizó turba para la reconstrucción paleoclimática, desde hace 8500 años, con ratios geoquímicos.

La contaminación de Pb de origen minero en el sur peninsular es muy importante durante la Edad del Bronce, desde 3900 BP y hasta la Edad del Hierro. Los autores afirmaron que “*La contaminación por plomo durante el período de tiempo en el registro de Río Seco es apenas distinguible de la época pre-metalúrgica*” (García-Alix *et al.*, 2013, página 458). El valor de fondo de los contenidos de plomo en el sedimento varía dependiendo de la influencia de la minería local, se facilitan dataciones de Cu y se estudian

niveles de contaminación por Pb y Cu con dataciones en la laguna de Río Seco en Sierra Nevada, SE peninsular.

En la secuencia de la Basa de la Mora, en los Pirineos Centrales, los datos *multiproxy*, incluida la Geoquímica, (Pérez-Sanz *et al.*, 2013) muestran una marcada variabilidad climática en la zona central del sur de Pirineos a lo largo del Holoceno. Se presentan pocas alteraciones antropogénicas hasta 700 d.C.

En el lago Marboré (Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido), se realiza el registro histórico de la contaminación atmosférica por Pb a través de un sondeo de 6 metros y se analizan un total de 19 elementos. Los investigadores afirman “*La influencia humana es muy baja en los lagos de alta montaña y por eso son un lugar ideal para llevar a cabo el estudio de contaminación transportada y sedimentada a larga distancia*” (Mata *et al.*, 2013, páginas 71-72). En este lago se registra actividad antrópica desde época romana hasta la actualidad.

El presente estudio reconstruye la historia local, relacionando los picos de contaminación y la explotación, así como el agotamiento de la mina La Molina en Asturias. Durante la investigación (Martínez-Cortizas *et al.*, 2013), se hallan ratios de isótopos de plomo pre-contaminación. Estos valores se comparan con los de la turbera de Quinto Real en Navarra y otros de Europa para establecer flujos y rangos de transporte. En total se analizan 14 elementos, Si, Al, Fe, Ti, Ga, Rb, Y, Zr, Th, Mn, Cu, Ni, As, Pb y se identifican fases desde 500-300 BC hasta 480-600 AD desde la Edad de Hierro hasta la época romana.

Los isótopos de plomo han sido utilizados para determinar el origen geológico de metales usados para elaborar objetos. De igual modo (Huelga-Suarez *et al.* 2014) se aplica este método para investigar la minería del cobre en la mina El Milagro de Asturias y compararla con la de El Aramo también en Asturias.

Las investigaciones (Cooke *et al.*, 2015) prosiguen y se estudian los niveles de contaminación del Pb en sedimentos de lago, relacionándose con la producción de Pb global y en diversos lugares de Europa incluido uno de los Pirineos. Durante el año 2016 se investigan las turberas Elku, Salas, Svētupes y Viķu en Letonia a través del análisis de 13 metales, incluyendo Zn, Cu, Pb y Cd, LOI y carbonatos (Krūmins, 2016).

Hay evidencia de contaminación metálica por minería y metalurgia en el SO de Europa desde el Calcolítico a la Edad del Bronce después de estudiar un perfil de la turbera La Molina (Asturias) (Martínez-Cortizas *et al.*, 2016). Se ha datado en 4980 cal BP (5140-

4840 cal BP con el 95% de probabilidad), y se obtienen los valores en M.O., Si, Al, Ti de la materia mineral y elementos traza Cr, Cu, Zn, Pb, así como los isótopos estables de Pb que trazan la contaminación metálica.

Los isótopos de plomo sirven para comparar dos turberas separadas 1000 años durante el periodo romano (Allan *et al.*, 2018). Las concentraciones de Pb oscilan entre 0,1 y 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con el máximo entre 15 y 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y los valores de fondo se establecen por unidad de superficie. Los isótopos indican contaminación de Pb por minería y metalurgia durante el periodo romano. El registro sedimentario indica que la contaminación procede de otras fuentes del continente y compara ratios isotópicas de turbera con otras de Europa y España.

La investigación (Oliva-Urcia *et al.*, 2018) analiza la última deglaciación y cambio ambiental, durante el Holoceno en el lago Marboré de los Pirineos, a través del registro geoquímico y paleomagnético. Presenta picos de Pb en los sedimentos, 3-16 cm y 120-140 cm a 2000 BP que han sido datados en época romana y moderna, demostrando la distribución global de la deposición de metales, incluso en lagos de alta montaña.

Los sedimentos de tres lagos, Estanya, Basa de la Mora y Marboré en el sur de los Pirineos centrales, han determinado de manera eficiente el registro de la contaminación de los últimos seiscientos años (Corella *et al.*, 2018). La minería local en los Pirineos y las actividades de fundición regional en España y sur de Francia pueden explicar el enriquecimiento del plomo en la primera fase de contaminación y el uso de gasolina con plomo desde mediados del siglo XX impulsa el mayor factor de enriquecimiento de plomo encontrado hasta finales del siglo XX. Aún duplican los niveles actuales, más bajos, los pre-industriales.

Como síntesis de lo anterior, se puede concluir que las investigaciones llevadas a cabo en toda Europa aplican una metodología semejante en el análisis tanto de sedimentos actuales, como de suelos, turberas o incendios. Como hemos podido ver en el punto 1.5.1 la investigación iniciada en Gran Bretaña con el análisis del Pb (Lee *et al.*, 1973), se amplía con el número de elementos analizados en otra turbera de Escandinavia (Damman, 1978). El número de investigaciones se extienden por Europa y es en Suiza donde se intenta separar la contaminación de la polución natural (Shotyk *et al.*, 1998). Otro análisis referente busca la fuente emisora contaminante a través de los isótopos de Pb (Hansmann *et al.*, 2000), mientras que se elaboran trabajos semejantes en Francia (Monna *et al.*, 2000), Reino Unido (Mighall *et al.*, 2002), Suecia (Klaminder *et al.*, 2003) o Finlandia (Rausch *et al.*, 2005) entre otros. Esta metodología apenas habría cambiado en casi 200 años, desde

C.F. Schönbein, de no haber sido por la incorporación de nuevos equipamientos analíticos. En algunos estudios se utilizan las trazas metálicas para comparar con el origen contaminante de áreas próximas, como es nuestro caso, sin embargo, otros detectan fases de contaminación que tienen su origen a miles de kilómetros e incluso en otros continentes. En una turbera de Escocia se detecta contaminación procedente de España (Cloy *et al.*, 2008) y se comienzan a utilizar los isótopos de Pb para el estudio del cambio climático (Kylander *et al.*, 2010) y paleoclima en Suecia (Kylander *et al.*, 2013). Este tipo de investigaciones prosiguen de igual modo en Pirineos (Cooke y Bindler, 2015), Letonia (Krūmins, 2016) y se estudian fuentes contaminantes procedentes de Europa y España en período romano (Allan *et al.*, 2018). En España se han aplicado los mismos criterios al estudiar las turberas en Pirineos (Camarero *et al.*, 1998; Galop *et al.*, 2001), en Galicia (Martínez-Cortizas *et al.*, 2002), en Huelva (Renberg *et al.*, 2002) y en Galicia (Kylander *et al.*, 2005). La aplicación de este método al análisis climático se utiliza en Pirineos (González-Sampériz *et al.*, 2006), en León (Jalut *et al.*, 2010), en Pirineos (Pérez-Sanz *et al.*, 2013) y la contaminación en Sierra Nevada (García-Alix *et al.*, 2013), Pirineos (Mata *et al.*, 2013; Martínez-Cortizas *et al.*, 2013), Asturias (Huelga-Suarez *et al.*, 2014; Martínez-Cortizas *et al.*, 2016) y Pirineos (Corella *et al.*, 2018). La peculiaridad de nuestra investigación incorpora no sólo el estudio geoquímico de metales y el de isótopos de Pb sino también el análisis de LOI, que mediante procesos de calcinación determina la concentración de MO de cada muestra. Esto permite proporcionar información climática al análisis de los perfiles, a la vez que complementa la interpretación geoquímica y las fases de antropización.

1.6 FUENTES DE LA CONTAMINACIÓN

La actividad humana se ha convertido en un importante parámetro de condicionamiento geológico, afectando en mayor o menor medida a los grandes sistemas terrestres (hidrosfera, litosfera, biosfera, atmósfera). Esta irrupción del ser humano provoca una alteración de los flujos naturales de muchos componentes. Aquí podemos poner como ejemplo, tanto las emisiones atmosféricas de los gases que provocan el efecto invernadero, como las extracciones mineras de diversas sustancias minerales que, bien directamente, o a través de su procesamiento industrial, liberan metales que contaminarán el entorno. Se ha aceptado, de manera general, que la contaminación es una consecuencia del desarrollo tecnológico; sin embargo, en los últimos veinte años se ha puesto de manifiesto que este criterio es aplicable, no solamente a los tiempos modernos, sino

también a la Prehistoria. La acumulación de metales pesados (Monna *et al.*, 2004) en ciertos ecosistemas se corresponde con incendios o con fases de metalurgia primitiva.

Los yacimientos arqueológicos, que hasta hace poco eran considerados el objetivo central de la investigación, se ven progresivamente complementados en su información con los diferentes estudios paleoambientales que se refieren con creciente frecuencia a otros depósitos no acumulados por la actividad humana. La combinación yacimiento-entorno puede dar una visión más próxima a la compleja relación de los grupos humanos con el medio físico que les facilitó los recursos. Los indicios de microcarbones y metales en los humedales y en las turberas pueden ser un indicador de antropización del territorio próximo o de áreas más alejadas. Actividades como los incendios y las carboneras son generadoras de microcarbones, que se depositan en los humedales y que están ligadas a actividades económicas como el pastoreo o la metalurgia. De igual manera, los procesos de reducción mineral y fusión metalúrgica originan fases contaminantes a través de los aerosoles emitidos a la atmósfera y que trasladan elementos metálicos, que serán depositados en turberas. Estos depósitos de contaminación metálica son un claro indicador de procesos de antropización del medio, desde el Calcolítico.

En este territorio navarro se puede percibir una afección humana continuada al medio desde el Neolítico de manera extensiva, y relacionada con incendios con el fin de obtener pastos. La minería y la metalurgia se han practicado desde el Calcolítico con mayor o menor intensidad y se detecta una contaminación vinculada a la industria y a la agricultura hasta el siglo XXI.

1.6.1 Antecedentes desde la Prehistoria reciente

La metalurgia del cobre se inicia en el momento que los minerales del cobre son separados del resto de componentes mediante la aplicación del calor hasta lograr la reducción del cobre y separarlo del resto de componentes.

Los minerales de cobre aparecen, tanto en forma nativa, como en forma de óxidos, carbonatos o sulfuros (Cornelius, 1976), de tal modo que su primera utilización se puede asignar a una etapa premetalúrgica (Delibes de Castro y Fernández-Miranda 1993).

La denominada metalurgia se inicia con el proceso de fusión mineral que en nuestro caso son azurita $(\text{CO}_3)_2 \text{Cu}_3 (\text{OH})_2$ y malaquita $\text{CO}_3 \text{Cu}_2 (\text{OH})_2$, carbonatos de cobre hidratados de origen supergénico por exposición a condiciones atmosféricas y que se encuentran en zonas de oxidación de los filones de cobre, asociados a otros minerales

de cobre y hierro que encontramos en las calizas de nuestro área de investigación en Navarra.

A pesar de que el punto de fusión del cobre se encuentra próximo a 800°C, la temperatura del proceso debe ser alrededor de 1000°C para eliminar los componentes volátiles o bien 1100°C si contiene hierro divalente para transformarlo en trivalente. Para adquirir el conocimiento metalúrgico primitivo se ha recurrido a la experimentación, utilizando procedimientos de fusión primitivos, bien a través de crisol (Rovira, 2005) o a través de la réplica de hornos primitivos (Rovira, 1999). Los elementos básicos que se requieren son el mineral, un horno o recipiente para la fusión, carbón vegetal y aire para aportar oxígeno al proceso y alcanzar la temperatura de fusión. El mineral se obtiene en los yacimientos de Lantz y Mezkiritz, mediante laboreo subterráneo y superficial, debiéndolo transportar hasta el lugar de procesado, que con toda probabilidad se encontraría en las proximidades de las minas.

La descripción que sobre carbonización hizo Hofman indica que “...*El combustible a utilizar en el proceso metalúrgico es el carbón vegetal, obtenido mediante el proceso de carbonización. Este proceso consiste en calentar la leña fuera del contacto con el aire o con una cantidad limitada para separar la parte volátil y obtener un carbón con un elevado potencial calorífico y de gran poder reductor cuya forma no se altera durante la combustión...*” (Hofman 1925, página 225). Solo se utiliza cuando el carbón está en contacto con el mineral. La carbonización puede doblar el poder calorífico de la leña hasta alcanzar las 6750 calorías/Kg. La utilización del carbón vegetal permite alcanzar temperaturas más altas en el proceso que con la leña y reducir el tiempo empleado en el proceso. El investigador, basándose en la experimentación dice “...*El consumo de carbón puede fijarse en 13 kilos, para obtener 65 kilos por cada kilo de cobre en lingote y dice que para conseguir dicho carbón serían necesarios unos 500 kilos de madera seca...*” (Rovira 1999, página 109)

Con los datos expuestos se puede deducir que las labores de carboneo han originado áreas de clareo en los bosques y han emitido una gran cantidad de aerosoles a la atmósfera durante su proceso.

Los tipos de hornos de los cinco experimentos que se han replicado en Gorny (Rovira, 1999) se pueden resumir en dos, uno se corresponde con un simple hoyo en el suelo con un diámetro de 15-30 cm y misma profundidad y otro cilíndrico de mampostería y barro con un diámetro de 40 cm y una profundidad de 40-50 cm. La ventilación se realizó

mediante fuelles, aunque también se pudo haber hecho insuflando aire a través de una caña.

El proceso metalúrgico completo se inicia con la separación de la azurita y malaquita del resto de componentes, reduciéndolos a un tamaño de 2-3 cm para concentrar la riqueza. Seguidamente y con el horno precalentado, se colocan capas alternas de carbón y mineral comenzando y acabando con el carbón para facilitar la fusión reductora. Por supuesto, no se aplican fundentes para facilitar la escorificación.

En el inicio de la ignición, se introduce aire con un fuelle y se dan dos fases, una oxidante al insuflar y otra reductora al llenar de aire el fuelle. Las dos fases se aprecian por el cambio de color durante el proceso. El resultado que se obtiene es una escoria con cobre que hay que triturar para separar los granos de cobre y refundirlos posteriormente en un crisol con carbón vegetal para obtener un lingote. Son numerosos los yacimientos donde han aparecido, sobre todo en el sur de la península ibérica (Rovira, 2005), vasijas de diversos tamaños que han sido utilizadas como crisol.

Durante el proceso, se originan aerosoles contaminantes que son transportados por medio aéreo hasta los lugares de deposición, que en nuestro caso son las turberas. Este procedimiento descrito debió ser utilizado en la zona que investigamos, puesto que no se han descubierto hasta la fecha estructuras de fusión ni escoriales. Por otro lado, (Rovira, 1999, página 109) y sin contar la extracción mineral, estima que las operaciones descritas pueden ser ejecutadas por dos o tres personas en unas ocho horas y obtener unos 200 gr de cobre. Este sería el modelo seguido durante las primeras edades tempranas de la metalurgia.

Hasta el año 2005 eran pocas las evidencias arqueológicas de las explotaciones mineras que se habían dado en la zona, pero la prospección del entorno tanto en el valle de Baigorri como del área comprendida entre Baztán y Orbaiceta (Navarra-España), en zonas próximas a la frontera han mostrado un buen número de explotaciones mineras que contienen diversas mineralizaciones. Se tiene evidencia arqueológica de varias explotaciones de hierro desde época romana, aunque la mayor parte de ellas se corresponden con actividades llevadas a cabo entre los siglos XVIII y XX, y que se encuentran bien documentadas en la Sección de Minas de la Comunidad de Navarra.

Como se demuestra en esta investigación, ha existido actividad minera desde la Prehistoria reciente, aunque con toda probabilidad las muestras de laboreo hayan quedado

enmascaradas por trabajos posteriores e incluso no se hayan localizado aún espacios primitivos destinados a la actividad metalúrgica.

Es difícil discernir con precisión el final del Neolítico de los comienzos del Calcolítico, se debe pensar más como una continuidad. No sabemos con precisión el momento de la introducción de la metalurgia, pues los primeros objetos de metal pudieron ser simplemente importados. Se considera un elemento técnico, como son la aparición de las puntas de retoque plano para considerar un Calcolítico inicial o antiguo, todavía sin cobre. Coincide con el inicio de las inhumaciones colectivas, de la expansión demográfica, que desembocará en el Calcolítico pleno. Estos fenómenos tienen lugar a partir del III milenio a.C. Este Calcolítico antiguo, periodo de transición del Neolítico al Calcolítico, se data mayoritariamente en el mediterráneo peninsular con datación muy antigua en San Juan ante Portam Latinam con 6204-5484 cal BP y 6177-5471 cal BP y que puede prolongarse este Calcolítico antiguo hasta la aparición de los primeros objetos de metal y de la cerámica campaniforme, hasta aproximadamente 4200/4100BP (Armendáriz, 1997). En el análisis del cronograma de dataciones (Fig. 1.3) se puede apreciar que este período cultural se muestra aún más antiguo en Gipuzkoa, en el dolmen de Trikuaitzi, con 6394-5746 cal BP.

A partir de la aparición del cobre y de la cerámica campaniforme, se considera una segunda etapa, el Calcolítico pleno, prácticamente inseparable del Bronce antiguo de otras regiones. El número de yacimientos de este período, en Navarra, es más bien escaso y con un número de dataciones cronológicas limitadas, que analizamos para cotejar con las obtenidas en las turberas a partir de un gráfico de seriación temporal de dataciones previamente calibradas. Armendáriz cita el hallazgo de un molde para fundir y de datación imprecisa en las proximidades de un dolmen navarro. (Armendáriz, 1997). Los asentamientos son domésticos y se han detectado restos con indicios de fundición en Navarra (Sesma 1995; Rodríguez de la Esperanza 2005) correspondientes a moldes de fundición, crisoles y vasijas de reducción al menos en ocho yacimientos de las Bardenas Reales asignados a Calcolítico-Bronce.

En el entorno próximo de las turberas no hay un asentamiento calcolítico reconocido, hasta el momento, de manera que probablemente se pueda tratar más bien de grupos reducidos de mineros (García-Sanjuan y Hurtado, 1997) que establecían campamentos temporales, como así ha ocurrido en otras zonas del sudoeste.

Los procesos culturales del Calcolítico, en sus comienzos, son difícilmente separables de un proceso de neolitización progresivo, hasta la Edad del Bronce (Ortiz,

1990), como así podemos ver en el cronograma de fases culturales (Fig. 1.3). En la secuencia clásica del Holoceno, con una nomenclatura cuestionada, esto acontecería durante el período climático Sub-boreal (2.500-750 a.C.), que tiene coincidencia parcial con el Calcolítico y la Edad del Bronce. A partir del Neolítico se produce la expansión (Beguiristain, 1976) en el modo de producir alimentos y el beneficio de recursos mineros, que caracterizan a la Edad de los Metales.

Relacionaré más adelante, una serie de yacimientos en el País Vasco, Navarra, Pirineos Atlánticos y Huesca, pertenecientes a la primera edad de los metales, junto a las turberas con dataciones de C^{14} para encasillar culturalmente, los periodos comprendidos por el Neolítico, Calcolítico y la Edad del Bronce. De este modo, podemos hacer una asignación cultural al origen de las diferentes fases contaminantes. Lo que no se puede hacer, debido al número limitado de dataciones, es asignar tramos bien definidos correspondientes a cada periodo cultural.

En el Valle de Baigorri se han descrito dos distritos mineros y metalúrgicos en los montes Larla y Errola, con cronologías comprendidas entre el siglo II a.C, final de la Edad del Hierro, y el siglo IV d.C, en la memoria del proyecto “Paleoambiente y dinámicas de antropización de la montaña vasca” (Beyrie *et al.*, 2003) y que mantuvieron actividad durante el siglo XX. Es muy probable que en las explotaciones más antiguas beneficiaran el mineral sobre el propio yacimiento, por resultar el proceso más sencillo.

Durante el Calcolítico, sobre todo, y el Bronce, la minería se llevaría a cabo de modo puntual en pequeños yacimientos y por grupos reducidos de mineros que operarían probablemente de modo itinerante. Los autores (Martínez-Cortizas *et al.*, 2013) deducen que la minería extensiva se produce en la Península Ibérica durante la Edad del Hierro y la época romana y esta circunstancia queda registrada en la contaminación marcada en las turberas con los metales e isótopos de Pb.

Durante el año 1971 se da cuenta de una cuenca minera en Lantz que está formada por dos grandes explotaciones a cielo abierto y diez cavidades de las que se extraía mineral de hierro y otras sustancias. Cuenta con dataciones de materiales que corresponden a los siglos I y II de nuestra era (Tabar y Unzu, 1986). En este mismo yacimiento, en labores de reconocimiento, hemos podido constatar la existencia de minerales pertenecientes a una mena polimetálica de sulfuros con contenido de cobre y a partir de la cual, y por alteración, se habrían formado los minerales de hierro. Con posterioridad se seguirán explotando los recursos mineros y ya en tiempos modernos, se tiene constancia del cierre

de un arroyo en 1518 por los problemas de extracción de oro en el Baztán (Yanguas y Miranda, 1840).

Las explotaciones de galena, beneficiaban Pb, Cu y Ag en el siglo XVIII y las labores se llevaban a cabo en los filones de galena, en subterráneo y a cielo abierto. Quizás estos recursos carezcan de entidad suficiente para su aprovechamiento actual, de carácter industrial, sin embargo, parece muy razonable pensar que fueron beneficiados como extracciones de poca entidad o “domésticas” (Rodríguez de la Esperanza, 2002). Una actividad minera importante y localizada habría provocado una alteración relevante en el medio físico.

1.6.2 Actividades contaminantes

El entorno geográfico de las turberas está representado por la ruralidad, con una densidad poblacional muy baja, ocupada por núcleos urbanos de reducidas dimensiones y donde la ocupación laboral se centra en la actividad agrícola, ganadera o el sector servicios al encontrarse en parte afectada por la ruta jacobea. A veces estas actividades se compaginan, en algunos casos, con el trabajo en el sector industrial dado que la distancia aproximada al cinturón periurbano de Pamplona es de unos 50 Km.

Las vías de comunicación en su mayoría son autonómicas, a excepción de las nacionales 121-A que conduce al Baztán, y 135 y 138 que confluyen en Zubiri. Así pues, no parece que vayan a suponer una fuente considerable de impacto ambiental, aunque sí probablemente detectable (Farmer *et al.*, 1997), como acontece en este trabajo.

Evidentemente, esta descripción del entorno que nos ocupa, casi bucólica, no fue siempre así puesto que, como hemos visto en momentos pretéritos, los recursos mineros y la actividad metalúrgica, aunque de una forma un tanto puntual y dispersa, generaron recursos económicos y cierto impacto ambiental en la atmósfera del entorno.

No se constata la existencia de metalurgia antigua en la zona, y los restos metálicos se concretan en hallazgos puntuales en algunos yacimientos. De igual modo, tampoco aparecen elementos propios de actividad metalúrgica, tales como crisoles o moldes que indicarían un desarrollo tecnológico de fusión mineral. Esto no indica que no haya existido, sino que no se ha encontrado en un yacimiento arqueológico y además quizá tengamos en ese momento otro tipo de actividad. Es posible, por ejemplo, que tengamos en ese momento otro tipo de metalurgia en frío (o mediante templado), en la que se procese el cobre a partir de pequeños pedazos metálicos. En el año 2005, la investigadora Rodríguez de la Esperanza dice que en este caso el cobre puede tener un origen incluso

extrapeninsular. Sin embargo, solamente tendremos contaminación metálica en las turberas a partir de procesos pirometalúrgicos y que además presumiblemente tendrán su origen mayoritario en un entorno más local, como consecuencia de la abundancia de los yacimientos de cobre en la zona y que comprende la mayor concentración de metales de Navarra. Esto quiere decir que otra parte de la contaminación detectada se corresponderá con orígenes alejados del territorio, en ocasiones a una gran distancia (De Vleeschouwer *et al.*, 2007; Cloy *et al.*, 2008).

Estas emisiones contaminantes en el aire se han generado desde los focos, probablemente de la primera metalurgia de la zona, en el Calcolítico y se prolongan en los distintos momentos culturales hasta nuestros días con la irrupción del motor de combustión interna y la industrialización.

1.6.3 Base documental y explotaciones mineras en el Pirineo navarro

Recabamos toda la información disponible sobre el área (cartografía, climática, geología, turberas, minería, arqueología, hidrografía, fotografía, bibliografía) que nos ha permitido conocer mejor el medio a estudiar. En la búsqueda documental, hemos utilizado el archivo histórico de la Sección de Minas de Navarra, en relación con las labores mineras y de igual modo, la bibliografía existente sobre yacimientos arqueológicos y humedales. Servirá para enmarcar de manera precisa la investigación. La Sección de Minas cuenta con información en su archivo desde el siglo XVI.

La extracción minera supone una fase imprescindible para una actividad metalúrgica posterior, cuando partimos de una materia mineral. La metalurgia ha generado desde la Prehistoria gran cantidad de polvos voladores metálicos que han sido arrastrados por las corrientes de aire, en ocasiones a grandes distancias (Monna *et al.*, 2004). En otros casos, los recursos mineros eran extraídos en lugares próximos a los centros metalúrgicos, o incluso, estos estaban en la propia explotación minera.

La minería prehistórica surgió con la utilización del sílex como materia prima. Se extrajo al principio de yacimientos a cielo abierto, aunque con posterioridad se utilizó la minería subterránea para beneficiar esta sustancia. Las extracciones a cielo abierto son incontables, siendo más escasos los ejemplos de extracción en subterráneo.

El estudio de la minería metálica prehistórica está siendo abordado, sobre todo, desde el punto de vista de la metalurgia y en relación con áreas más o menos próximas a los recursos minerales. El análisis de restos de mineral o de escorias (Armada *et al.*, 2005) permite determinar con cierta precisión, mediante procedimientos químicos, las zonas de

procedencia. El hallazgo de minas metálicas prehistóricas, en muchas ocasiones, ha sido fruto de una intensa prospección arqueológica basada en argumentos y métodos científicos bien estructurados (Hunt, 1996). En otras ocasiones ha sido fruto del azar, la mayoría de las veces provocado por el propio avance extractivo de minas, que han cortado galerías antiguas que contenían materiales arqueológicos y un laboreo específico perfectamente diferenciable del actual.

La investigación documental ha permitido inventariar algunas explotaciones de época romana (Tabar y Unzu, 1986) y un número amplio de minas en la zona de contexto, explotadas sobre todo entre los siglos XVIII y XX.

Los yacimientos que se localizan en el entorno del área de estudio son de génesis ígnea y se presentan en forma de filón, constituyendo una paragénesis mineral que origina una diversidad amplia de sustancias explotadas, la mayor de Navarra (Tabla 1.1). Los contenidos metálicos proceden de la corteza superior (Velasco *et al.*, 1966) y de manera notoria el Pb.

En el Pirineo navarro, contamos también con alguna evidencia de afloramientos de minerales de cobre (Alday, 1995), como los yacimientos minerales del Valle del Baztán, Arive-Garralda-Arrieta, Arriete, Valle de Anué (Lantz), Mezkitritz, y Lusarreta, así como, más al sur, con los afloramientos de Artajona-Tafalla y Alaiz-La Peña.

Las labores mineras se concentran mayoritariamente en el norte del Baztan, valle de Baigorri, Valcarlos y valle de Aezkoa y, como es lógico, estos trabajos se asocian a las formaciones geológicas que albergan los criaderos de mineral. Se localizan en torno a un eje de orientación NO-SE que comienza al norte de Baztan, atravesando el Valle de Baigorri, Valcarlos y que muere al SE, en el Valle de Aezkoa.

En el Macizo de Quinto Real (Fig.1.1) las áreas filonianas se encuentran en el Ordovícico. Los filones están bien desarrollados en las cuarcitas, quedando interrumpidos en el Silúrico. Hay dos sistemas de filones, el primero con cuarzo, pirita, arsenopirita y cobres grises (tetraedrita), formando la masa principal, y bandas finas de blenda, galena y fluorita, próximas a las salbandas. Los cobres grises pueden tener algún contenido en mercurio, que ha sido objeto de explotación en Arike. El segundo con filones de siderita. (Faci -dir-, 1997). Además de estos recursos citados en la memoria del Mapa Geológico de Navarra, también aparecen otras mineralizaciones asociadas al hierro, como la hematites y la siderita; al cobre, como la calcopirita; y a veces, plata, asociada con la tetraedrita. En el Valle de Arce, la mineralización cuproargentífera del Urrobi se relaciona

con materiales Permo-Triásicos. El encuadre geológico del área de estudio corresponde al Mapa Geológico de Pirineos (González-Fernández y Orozco, 2009).

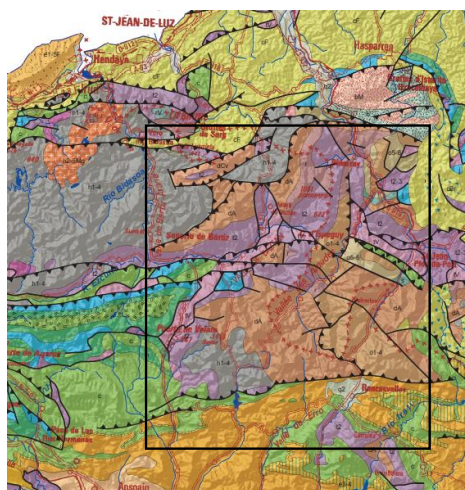


Fig.1.1. Encuadre geológico del área de estudio

Los minerales de cobre y plata de Banca en Baigorri, en el siglo XVIII y de Changoa en el siglo XIX en el Valle de Aezkoa, provienen del Ordovícico (Parent, 2006) y su extracción se realizaba en modo subterráneo. En el siglo XVIII se extrae mineral de hierro, hematites y goethita, en la mina Arburuandieta, que a principios del siglo XIX alimenta la fundición que renueva la Corona de España en Orbaiceta (Goenaga, 1862).

En el período Devónico se contienen mineralizaciones de hierro con hematites en Mendilaz (Valle de Aezkoa), hierro oolítico en Beodín (Quinto Real), los sulfuros se presentan asociados en blenda, pirita, galena, calcopirita en Urepel en el Valle de Baigorri y con calcopirita asociada al cinabrio, mineral de mercurio, en la mina Sta. Cecilia en Arive, en el Valle de Aezkoa. En el Baztan se han dado explotaciones de oro.

Entre Baigorri, Baztán y Erro, los minerales en el siglo XVIII se procesaron en la fundición de Eugui. Se explotan en España en 1773 cuatro sitios Legarchulo, Ystarbegui, Beodrin, y Gazola para la fundición de Orbaiceta. (Iglesias, 1977). Asimismo, en el siglo XIX se explota un filón con cobre y mercurio en la mina Santa Cecilia, en Arive.

Las actividades mineras de investigación y explotación de recursos minerales y geológicos cuentan con un Registro Minero de ámbito nacional, que consiste en un archivo público permanente y actualizado, en el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital,

de todos los derechos mineros existentes en el territorio nacional, con su mapa correspondiente. En el archivo de la Sección de Minas de Navarra hay registrados entre los años 1840 y 2000, en el área que nos afecta, un total de 101 expedientes mineros que se reflejan por sustancias y municipios en el siguiente cuadro:

MUNICIPIO	PLOMO (Pb)	ZINC (Zn)	COBRE (Cu)	TOTAL
Bera	12	-	5	17
Urdazuri-Urdax	-	-	1	1
Baztan	4	2	37	43
Basaburua	2	1	5	8
Lantz	-	-	2	2
Esteribar	-	-	1	1
Arce	-	-	15	15
Valcarlos	-	-	-	-
Burguete	-	-	-	-
Orbaiceta	-	-	14	14
Villanueva de Aezkoa	-	-	-	-
TOTAL	18	3	80	101

Tabla 1.1. Registros mineros

Como se puede apreciar en la Tabla 1.1 a principio del siglo XIX, en Valcarlos, Burguete y Villanueva de Aezkoa, ya estaban agotadas las reservas mineras. El mayor número de indicios mineros, 80% se corresponden con mineralizaciones de cobre (Fig.1.2) seguido del plomo con el 18% y tan solo el 3% de zinc. Esto nos da una idea de la relevancia que tenían los recursos de cobre frente al resto, eso sí, con unos indicios muy dispersos y unas explotaciones mineras muy localizadas que difícilmente se podrían beneficiar en la actualidad debido a sus escasas reservas.

Los Registros Mineros pueden corresponder tanto a actividades de investigación, como de explotación minera, y por tanto, ha podido ocurrir que un permiso de investigación no haya tenido resultados satisfactorios y no se materialice en una explotación minera. Esto quiere decir que, aun contando con indicios minerales, la extracción de estos no resultaba rentable. El segundo caso que se ha podido dar es el de una mina registrada que, por diversas circunstancias, no se haya llegado a explotar. De una u otra manera, en todos los casos registrados podemos contar con la certeza de la existencia de recurso mineral. Cabe la posibilidad de su inviabilidad extractiva bajo los criterios económicos y técnicos del siglo XIX, pero no así para una minería prehistórica

como apuntaban (Rovira, 1977), bajo un criterio de baja producción. En consecuencia, es probable que de los 101 registros existentes, algunos no se hayan explotado nunca.

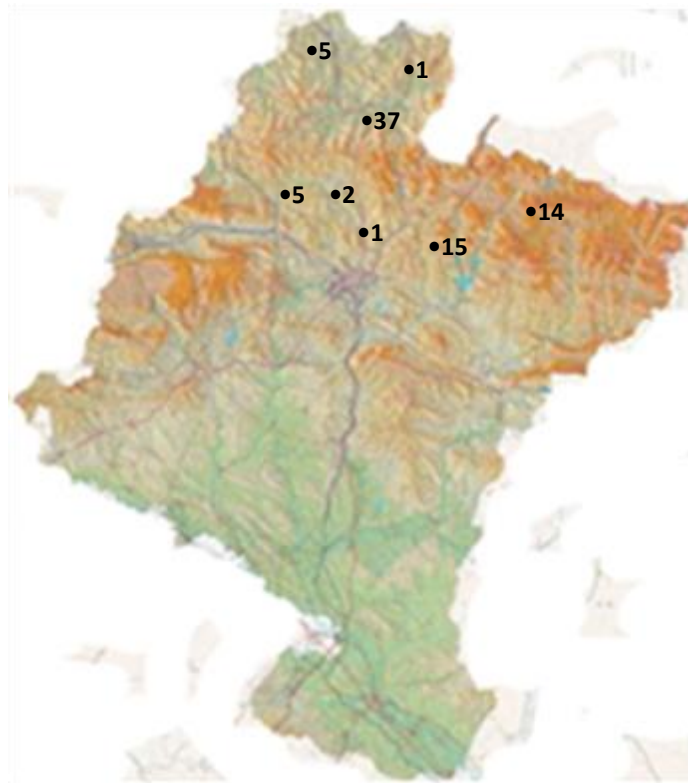


Fig.1.2. Situación de los ochenta expedientes mineros de cobre registrados

1.6.4 Actividad industrial

En Valcarlos existen forjas en el siglo XIV para transformar los recursos mineros próximos. En Orbaiceta, en el Valle de Aezkoa (Rabanal, 1987) se construye una forja en el siglo XV y la referencia más antigua se encuentra en el Valle de Esteribar en 1420 (Iglesias y Pérez, 1977). La mina de Gainekoleta envía el mineral a la fundición de Valcarlos en el siglo XIV y en el siglo XVIII, a Orbaiceta. (Parent y Errazkin, 2005).

Desde el siglo XVII y hasta el siglo XIX se contabilizan cuatro hornos altos en los municipios de Eugui y Orbaiceta, aunque tuvieron una vida efímera de 10 años. Tuvo más duración el de Baigorri/ Banca que se mantuvo en funcionamiento hasta el siglo XX y donde existieron dos hornos altos y dos fundiciones de cobre. El destino del metal fue la industria del armamento (Parent, 2006). Fue la explotación más importante de cobre y plata, aunque probablemente el objeto principal del beneficio fuera el hierro. Los filones

de mineral contienen hematites y siderita, minerales de hierro, que se explotan desde períodos protohistóricos hasta el siglo XX. Se han detectado, en Urepel, treinta talleres metalúrgicos de época galo-romana del siglo II a.C. sobre filones de siderita. En el siglo XVIII, las fundiciones se alimentan con siderita y a comienzos del siglo XIX se construye una forja catalana y un horno alto en Banca, sobre las ruinas de la fundición de cobre (Galop *et al.*, 2001). Parent cita además otra forja catalana en Urdax.

1.6.5 Dataciones absolutas en el entorno de estudio

Resulta complejo el discernir con precisión el final del Neolítico del inicio del Calcolítico, sobre todo porque son considerados como una continuidad. Se afirma que en ese límite da comienzo la metalurgia, pero, no sabemos con seguridad el momento de su introducción en esta región (Armendáriz, 1997), aunque como todo proceso cultural, esta técnica será implementada en diferente momento en cada territorio. En consecuencia, tanto el período, como el uso del metal no es uniforme en todo el territorio peninsular.

A pesar de la gran abundancia de yacimientos mineros de cobre en el entorno de investigación, no se tienen evidencias de explotación minera durante el período Calcolítico, perteneciendo la más antigua a la Edad del Bronce, en las minas de Banca.

La concreción de este período Calcolítico no es sencilla, dado que el número, de dataciones radiocarbónicas en la zona septentrional del Ebro resulta reducida y siempre nos vamos a mover con rangos más o menos amplios. Por esta razón, es necesario disponer de un número suficiente de dataciones que nos permita encuadrar las dataciones de las turberas y relacionarlas con nuestro territorio. Contamos con un número abundante de dataciones (Apellaniz, 1968-1974; Utrilla, 1980-1982; Vegas, 1981; Llanos 1983; Vega, 1985-1986-1987; Rigaud, 1986; Cava y Beguiristain, 1987; Fernández-Eraso, 1987; Armendariz, 1987b; Etxeberria y Vegas, 1988; Blot, 1989; Armendariz, 1989a; Mariezkurrena, 1990; Mujika y Armanendariz, 1991; Sesma, 1993; Picazo y Rodanés, 1997; Alday y Mujika 1997; Armendáriz, 1997; Beguiristáin, 1997; Fernández-Eraso, 2003; Montes y Bea, 2006; Barandiaran *et al.*, 2006; Beguiristain, 2007; Fernández-Eraso y Polo, 2009; Montes *et al.*, 2016; Aranburu-Mendizabal *et al.*, 2018;) al haber considerado un territorio más amplio al que ocupan las turberas y que nos va a permitir acotar con más certidumbre las fases de contaminación metálicas detectadas.

Las fechas han sido ordenadas de más antiguas a más modernas, de tal modo que podamos calibrar culturalmente los yacimientos, así como valorarlas dataciones en el supuesto de contar con varias de un mismo yacimiento.

El programa utilizado en la calibración ha sido el Oxcal (versión 4.4) y se ha partido para la misma de las dataciones de laboratorio aportadas por artículos de investigación, así como de las dataciones obtenidas en las turberas que investigamos. Las dataciones han sido calibradas con una probabilidad del 95,4%. Estas dataciones absolutas de las turberas, se han situado cronológicamente con los yacimientos más importantes, en el área geográfica regional más próxima, para ver asociaciones culturales y hacer un análisis contextualizado. La homogeneización de todas las dataciones a cal BP posibilita tener datos cotejables (Anexo 1). Este procedimiento de análisis nos permite asignar los procesos de contaminación a las fases culturales correspondientes.

La bibliografía del gráfico de barras acumulado de algunas de las dataciones de yacimientos, próximos a las turberas y a los territorios de Araba, Gipuzkoa, Navarra, Huesca y Piréneés-Atlantiques (Fig.1.3), se corresponde con: Apellaniz, 1974, 1968; Apellaniz y Fernández-Medrano, 1974; Fernández-Eraso y Polo, 2009; Ortiz, 1987, 1989; Fernández-Eraso 1987, 1989; Vegas, 1985, 1986, 1987; Llanos, 1983; Etxeberria y Vegas, 1988; Mariezkurrena, 1990; Vegas, 1981; Barandiarán *et al.*, 2006; Baldeón *et al.*, 1982; Baldeón y Ortiz, 1984; Fernández-Eraso, 2003; Aranburu-Mendizabal *et al.*, 2018; Mujika y Armendariz, 1991; Altuna y de la Rúa, 1989; Armendariz 1987a, 1987b, 1989a, 1989b; Altuna *et al.*, 1990; Iriarte-Chiapusso *et al.*, 2005; Alday y Mujika, 1999; Cava, 1978; Tapia *et al.*, 2016; Utrilla, 1980, 1982; Cava y Beguiristain, 1987; Barandiarán, 1982; García-Gazolaz, 2001; García-Gazolaz y Sesma, 2001; Sesma, 2007; Beguiristain, 2007; Sesma, 1993, 1995; Sesma y García, 1994; Sesma *et al.*, 2014; Montes y Bea, 2006, 2016; Utrilla y Laborda, 2016; Baldellou y Utrilla, 1985; Picazo y Rodanés, 1996, 1997; Chauchat, 1974; Olfield, 1960; Rigauld, 1986; Delibrias *et al.*, 1976; Blot, 1989, Fernández-Eraso y Mujika, 2013. En lo que concierne al Neolítico en la región vasca (Fernández-Eraso *et al.*, 2015), analizan su evolución no solo mediante el análisis de los últimos descubrimientos arqueológicos sino también mediante la revisión de otros muchos conocidos de antiguo y que se estudian mediante la perspectiva de las metodologías actuales. En este estudio se seleccionan fechas con un margen de error no superior a ± 100 .

Las calibraciones (Fig.1.3) se agrupan cronológicamente desde la más antigua 9016-8435 cal BP del abrigo La Peña (Navarra) (Cava y Beguiristain, 1987) en el Epipaleolítico, hasta 1528-1376 cal BP de la turbera Gesaleta, a comienzos de la Alta Edad Media. Se puede apreciar que, entre las 107 dataciones utilizadas en el análisis, pertenecientes a 45 yacimientos arqueológicos repartidos por el territorio próximo (anexo1), se reproducen diversos solapamientos de diferentes periodos culturales. Esto es

consecuencia de la desigual expansión de cada modelo cultural en el territorio. El Neolítico antiguo se fecha en 7664-7510 cal BP en el abrigo de Peña Larga (Araba) (Fernández-Eraso y Mujika, 2013), mientras en Herriko Barra (Gipuzkoa) lo encontramos casi al final de ese Neolítico temprano en 7156-6663 cal BP (Iriarte-Chiapusso, Mujika y Tarrío, 2005) y finalizando en el abrigo Los Husos II (Araba) en 6712-6485 cal BP (Fernández-Eraso y Mujika, 2003). En el Neolítico antiguo también se produce una primera antropización, con agricultura en la cueva Chaves (Huesca) en 7250-6850 cal BP (López Sáez *et al.*, 2006; López-Sáez *et al.*, 2008). Durante el Neolítico final contamos con un punto de inflexión cultural, la incursión del Calcolítico, que hallamos en el túmulo Trikuaitzi I (Gipuzkoa) a 6394-5746 cal BP (Armendariz, 1987b; Mujika y Armendariz, 1991) y en una fecha anterior a la de San Juan ante Portam Latinam (Araba) a 6177-5471 cal BP. En Los Husos II tenemos un amplio abanico de dataciones pertenecientes al Neolítico medio (Fernández-Eraso y Mujika, 2013). Una datación algo anterior del mismo período se corresponde con Los Cascajos en Navarra (García-Gazolaz y Sesma, 2001; Sesma, 2007). El Campaniforme lo hallamos en 6186-5491 cal BP en el dolmen Larrarte (Gipuzkoa) (Mujika y Armendariz, 1991), mientras que en Araba tenemos una datación parecida en Los Husos II durante un Neolítico tardío (Fernández-Eraso y Mujika, 2013) y antes de empezar a desaparecer el Calcolítico a partir de 5260-4447 cal BP en La Renke (Araba) (Ortiz, 1987, 1989 y Lobo 2005), y la cueva Drólica (Huesca) de 3829-3611 cal BP (Montes y Bea, 2006). De igual modo y durante el Calcolítico se inicia el Bronce Antiguo a 5038-4856 cal BP en la cueva Cristales (Huesca) (Montes *et al.*, 2016), en San Adrián (Gipuzkoa) tenemos datación 3611-3459 cal BP (Tapia *et al.*, 2016) y finaliza a 2310-2127 cal BP en la cueva Drólica (Montes *et al.*, 2016). Antes de la finalización del Bronce concluyen el Neolítico en Araba con una datación del dolmen de San Martín a 5599-5500 cal BP (Galilea, 2009; Fernández-Eraso *et al.*, 2015), el Campaniforme a 4062-3635 cal BP en la cueva El Moro Olvena (Huesca) (Picazo y Rodanés, 1997) y el Calcolítico a 3829-3611 cal BP en la cueva Drólica (Montes *et al.*, 2006).

Las dataciones de las turberas que utilizamos para su asignación cultural son las que tenemos a partir del Neolítico, aunque emplearemos la totalidad de las mismas para contrastar la asignación paleoclimática con los resultados de LOI. De esta manera, se puede decir que la datación de la base de la turbera correspondiente a Jauregiaroztegi se asigna al Epipaleolítico, mientras que Baltsagorrieta 1, Baltsagorrieta 2 lo hacen al Neolítico y en consecuencia, cualquier anomalía geoquímica detectada en estas muestras debe ser atribuida a procesos naturales, puesto que aún se encuentran en una etapa anterior a la Edad de los Metales. Las muestras datadas de las turberas Belate 1 y Arxuri 1, habría

que asignarlas entre un Neolítico final posteriores a la datación de 7005-6785 cal BP en Los Husos (Fernández-Eraso y Mujika, 2013) y un Calcolítico puesto que de manera incipiente ya se detecta en momento previo, a partir de la datación 6394-5747 cal BP de Trikuaitzi. La muestra Baltsagorrieta 3 se enmarca entre el Calcolítico-Campaniforme y el Bronce Antiguo, pero dado que sobre esta se encuentran las dos muestras 3 y 2 del dolmen de Los Llanos, con unos rangos cronológicos de 4864-4247, 5046-4086 (Vegas, 1985,1986, 1987) y que pertenecen al Calcolítico-Campaniforme, la asignamos al Calcolítico. Las muestras más modernas Belate 2, Belate 3, Baltsagorrieta 4 y Gesaleta 1 pertenecen al Bronce. La de Arxuri 2 datada en 2345-1989 cal BP, la asignamos al Hierro por la fechación y por mostrar en el LOI un momento climático frío propio de este período. La muestra Arxuri 3, la enmarcamos en el período romano altoimperial siglos I-II dC y la muestra de Gesaleta 2 la podemos asignar a la Alta Edad Media, siglos V-VII.

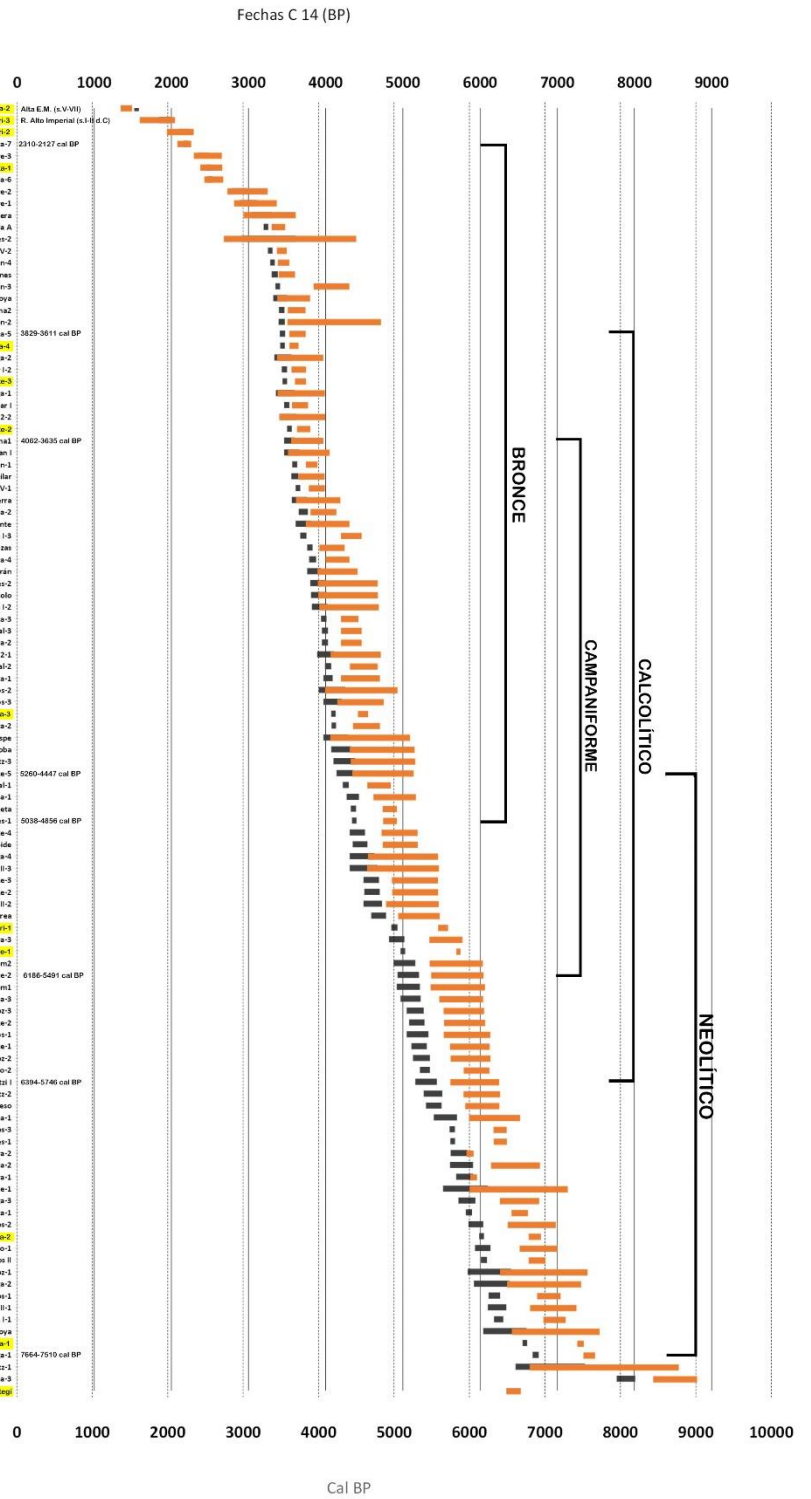


Fig. 1.3. Cronograma de dataciones radiocarbónicas con las turberas en amarillo

1.7 ENCUADRE DEL ÁREA DE ESTUDIO, UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA DE LAS TURBERAS

Las áreas en estudio se encuentran situadas entre las coordenadas geográficas 43°18' y 43°1' de latitud Norte y entre 1°18' y 1°38' de longitud O (Fig. 1.4), correspondientes al valle del Baztan y entre las coordenadas 43°1'50" y 42°57'6" de latitud Norte y entre 1°22'43" y 1°17'51" de longitud O, correspondientes al municipio de Burguete. El paisaje dominante está caracterizado por la suavidad de sus cumbres debido a la antigüedad geológica del sustrato y a una altitud modesta, de alrededor de 1000 m en la zona de Baztan. En esta zona se localiza el límite en sus cumbres que forma la divisoria de aguas del Cantábrico y Mediterráneo entre Belate, Pirineos y Aralar. El término municipal de Burguete, junto con Roncesvalles y Espinal, forman una cuenca ubicada entre cimas, destacando al Norte el monte Ortzantzur, con 1570 m., la cima más elevada. En Roncesvalles podemos cruzar la divisoria de aguas entre el Mediterráneo y el Cantábrico. La precipitación anual puede variar entre 1400 mm y 1600 mm al año. Las temperaturas medias anuales oscilan entre 11 y 14,5°C.



Fig.1.4. Encuadre del área de estudio con los humedales

Como indica Floristán en su trabajo sobre Geomorfología del Pirineo navarro (Floristán, 1988), el hecho de que las montañas de la divisoria, en los 25 Km en línea recta que median desde el puerto de Belate (847 m) al de Azpiroz (615 m), culminen a menos de 1000 m de altitud permite la penetración hacia el S y SE de los sistemas nubosos y los

vientos oceánicos procedentes de la vertiente cantábrica. Esta es la razón por la cual la atenuación de las características bioclimáticas atlánticas se produce en esas direcciones paulatinamente. Así se justifica la existencia de un tipo climático de transición, al que P. Montserrat calificó de subcantábrico (Montserrat, 1976).

Este régimen de vientos es fundamental para el arrastre de microcarbones generados en incendios o carboneras, como ya se indicó en el punto 1.6, y su posterior depósito en este entorno geográfico. Estos aerosoles contaminantes han sido emitidos a la atmósfera desde la Prehistoria, cuando se practicaban actividades pastoriles y metalúrgicas y se estudian en el capítulo 3.

La red hidrológica se divide en dos cuencas, en las cuales se han formado los cinco humedales. Las tres turberas pertenecientes a la cuenca mediterránea son Baltsagorrieta, Gesaleta y Jauregiaroztegi, situándose las dos primeras en la cuenca del río Arga, mientras que Jauregiaroztegi pertenece a la cuenca del río Irati y forma parte también del sistema fluvial de los ríos Urrobi y Erro en la Red Natura 2000. La turbera



Fig.1.5. Situación de los humedales y las minas de Lantz y Mezkiritz

Arxuri se halla en la cuenca cantábrica, y más concretamente en la cuenca fluvial de La Nivelles, mientras que Belate se localiza a caballo entre las cuencas cantábrica y mediterránea, al hallarse en la divisoria de aguas entre los ríos Bidasoa y Arga (Heras *et al.*, 2011). Los cinco humedales junto a las minas de Lantz y Mezkiritz se representan en la figura 1.5.

De los 16 espacios considerados como “hidroturbosos” en Navarra, solamente cuatro (Arxuri, Belate, Baltsagorrieta y Gesaleta) se consideran auténticas turberas por tener depósitos de turba superiores al metro de profundidad, y por el contrario, Jauregiaroztegi entra en la categoría de lo que se consideran “medios paraturbosos” (Heras *et al.*, 2011; Ramil-Rego *et al.*, 2017). Sin embargo, y como consecuencia de las concentraciones de M.O. obtenidas en los análisis de LOI, podríamos matizar que, en el punto en el que hemos realizado el muestreo, Arxuri presenta bajos contenidos orgánicos: tan solo dos muestras han superado el 50% de M.O., que alcanza una concentración media en las muestras del 31%. La zona en estudio, desde el punto de vista de la Geología, se localiza en terrenos del entorno Paleozoico (Fig. 1.6), en el eje de la Cordillera Pirenaica, formando parte de los macizos de Cinco Villas (Dominio Nor-Pirenaico), que se prolonga hacia el País Vasco (Zona Axial) y de Quinto Real, que lo hace hacia Francia. En esta zona se localizan los materiales más antiguos que afloran en Navarra, cuya edad se encuentra comprendida entre el Ordovícico y el Cretácico superior; estos materiales forman parte del Dominio Pirenaico (Faci –dir-, 1997).

Mediante las investigaciones llevadas a cabo se ha podido determinar que el principal origen del cobre, níquel y zinc en los suelos navarros es el material parental o roca madre, tanto en los horizontes superficiales, como en profundidad. Las zonas de mayor contenido coinciden con los macizos paleozoicos de Quinto Real y las ofitas de la zona norte (Alonso *et al.*, 2001). Es precisamente ésta el área donde se desarrolla esta investigación y se ubican los cinco humedales estudiados.



Fig.1.6. Mapa geológico del área de estudio

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describen los procedimientos seguidos durante la ejecución de esta tesis doctoral para analizar las muestras, tanto de sedimento orgánico, como de las fases minerales contenidas en el mismo registro. Se describe el protocolo seguido, así como los equipos que se utilizan, para el análisis del LOI (Lost On Ignition), Sc, Cu, Zn, Cd, Pb y los isótopos del Pb206, Pb207, Pb208, en el sedimento. Para las fases minerales se sigue el mismo protocolo, y además se determina el contenido mineral.

2.1 ANÁLISIS DE TURBERAS

2.1.1 Muestreo de los depósitos turbosos

Los depósitos a investigar se corresponden con las cuatro turberas, Arxuri, Belate, Baltsagorrieta, Gesaleta, que cuentan con los mayores depósitos de M.O. y un medio paraturboso denominado Jauregiaroztegi (Heras *et al.*, 2011). Dentro del proyecto Life Tremedal se hizo el estudio de la potencialidad sedimentaria de los depósitos y a partir de esta información se seleccionaron los lugares donde muestrear.

El sondeo de cada depósito se ha adaptado a la ubicación geográfica y al tipo de formación existente, empleándose dos técnicas de perforación. Una de ellas mediante sonda rusa Eijkelkamp (Fig.2.1), utilizada para sedimentos de media a baja dificultad de penetración, consistente en una barrena de acero inoxidable con un muestreador que presenta una punta en el extremo para facilitar la inserción y en el opuesto, una llave fija en forma de T para poder maniobrar.



Fig.2.1. Sondeo manual



Fig.2.2. Sondeo mecánico de percusión

La longitud del muestreador es de unos 50 cm y se introduce a mayor profundidad mediante la adición sucesiva de barras de 50 cm. La maniobra consiste en hacer rotar este mecanismo 180° para que la muestra quede encerrada por la aleta fija y pueda ser extraída con facilidad (Fig.2.3). La muestra tiene forma semicilíndrica.



Fig.2.3. Extracción de testigo en sonda manual

La segunda técnica, utilizada en sedimentos de mayor dificultad de penetración, consiste en una sonda mecánica de percusión de la marca fue Eijkelkamp (Fig.2.2). Esta técnica permite obtener testigos sucesivos con forma de cilindro en el interior de un tubo de PVC, de un metro de longitud, insertado en el varillaje y con un diámetro de 5-6 cm.

En cada *core*, las investigadoras responsables del muestreo, marcaron sus extremos (*top* o superior y *bottom*, o inferior), y los protegieron con film para evitar la pérdida de humedad y proteger el sedimento de posibles contaminaciones actuales

Los *cores* o testigos se han conservado en cámara frigorífica sin congelar. Posteriormente, en el laboratorio, se ha fraccionado cada uno en muestras recogidas cada cm, numerando correlativamente desde la muestra más antigua a la más reciente. Cada sección, a su vez, es dividida para las diferentes analíticas a las que se va a someter: microcarbones, pólenes y contaminación metálica, entre otras. En esta fase también se toman muestras para datación C^{14} . Para optimizar nuestra investigación, en un principio, escogimos un intervalo de muestreo de cinco centímetros, partiendo de la profundidad máxima hasta la superficie. Cada muestra fue pesada, descrita con criterio sedimentológico y clasificada según el código de colores Munsell.

2.1.2 Determinación básica de LOI (Lost On Ignition)

2.1.2.1 Objetivo

La metodología para la investigación del LOI, se inicia a partir del diseño del estudio y los procedimientos que se van a llevar a cabo para conocer los contenidos en materia orgánica (M.O.) de las turberas.

El ensayo de la pérdida por el método de ignición, LOI, permite estimar el contenido de materia orgánica y del carbonato en las muestras de turba y sedimento. Habitualmente se utilizan dos métodos en este tipo de análisis (Beaudoin, 2003; Bengtsson *et al.*, 1986). Del estudio de ambos métodos se determina cuál es el que mejor se adapta a nuestros requisitos, para conocer los contenidos de materia orgánica (M.O.) y su alternancia con los sedimentos más minerales que serán un claro indicador climático.

2.1.2.2 Protocolo de análisis

A partir del tipo de análisis que se determine en adelante, contamos con unas normas escritas especificadas para analizar nuestras muestras y que harán que el trabajo de laboratorio se adapte estrictamente a las instrucciones de un protocolo. El método Bentsson y Enell es el que utilizamos en la investigación al adaptarse a nuestras necesidades en mayor medida y por haber sido adoptado mayoritariamente por la comunidad científica (Dean, 1974; Bal *et al.*, 2011).

El proceso consiste, en primer lugar, en secar las muestras en una estufa a una temperatura de 60°C durante ocho horas, e introducir las en una campana de enfriado, previamente al pesado.

En una siguiente fase se micronizan las muestras con un mortero de ágata, limpiando para cada muestra los útiles con agua destilada y etanol, para evitar una posible contaminación. Una vez ultimada la fase anterior, se introducen las muestras en crisoles de porcelana para calcinar en un horno de mufla Hobersal HD 330 PADP (Fig.2.4), que admite hasta 1.200°C según el siguiente procedimiento:



Fig.2.4. Horno Hobersal HD 330 PADP

- Calcinación de la muestra a 550°C durante 4 horas para quemar la materia orgánica completamente o durante 2 horas si la muestra es mayoritariamente sedimento. A continuación, se introducen las muestras en la campana de enfriado para proseguir con el pesado y posterior cálculo del LOI a 550°C para estimar el contenido de materia orgánica en la muestra. El cálculo, en porcentaje, se lleva a cabo mediante la aplicación de la fórmula:

$$\text{LOI (550°C)} = [(P 60°C - P 550°C) : P 60°C]. 100$$

- Calcinación de la muestra a 950°C en nuevos crisoles de porcelana (Fig.2.5) durante dos horas, suficiente para desprender todo el CO₂. Seguidamente, se introducen las muestras en la campana de enfriado para proseguir con el pesado y posterior cálculo del LOI a 950°C y de una estimación teórica del contenido en carbonatos si fuera necesario. El cálculo, en porcentaje, se lleva a cabo mediante la aplicación de la fórmula,

$$\text{LOI (950°C)} = [(P 550°C - P 950°C) : P 60°C].100$$

Las muestras calcinadas son guardadas y perfectamente separadas unas de otras siguiendo las recomendaciones de las buenas prácticas de laboratorio.

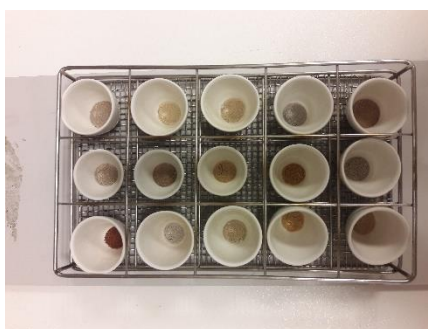


Fig.2.5. Crisoles con muestras calcinadas

Esta primera fase experimental, para hacer la estimación del LOI, se ha llevado a cabo en los Laboratorios de Paleobotánica *Lydia Zapata*, Prehistoria y Arqueometría pertenecientes al Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología de la Facultad de Letras de la UPV/EHU.

Los resultados obtenidos han sido del todo satisfactorios a la vez que homologables (Smith, 2003; Walter y Dean, 1974), con los obtenidos en otras investigaciones previas.

2.1.3 Análisis geoquímicos

La metodología de preparación de la muestra es la misma para los elementos Sc, Cu, Zn, Cd, Pb que investigamos y los isótopos estables Pb206, Pb207, Pb208 a través de la espectrometría de emisión *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICPMS (ICP-Masas). Esta técnica de análisis químicos permite determinar los elementos químicos de baja concentración y que se presentan en cantidades muy pequeñas.

Es una técnica de análisis inorgánico que desarrollan Houk y colaboradores en 1980 al introducir la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICPMS), como técnica analítica. Es una de las técnicas clave para el análisis multielemental de trazas y ultra-trazas de elementos en disolución. Es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal con muy bajos límites de detección, ocho órdenes de magnitud (ng/l-mg/l), y que permite además realizar medidas de relaciones isotópicas, básicas en nuestra investigación.

Cuando medimos con ICPMS, después de introducir la muestra, los analitos, se transportan al plasma, donde se vaporizan e ionizan. En la tercera etapa, los iones se separan dependiendo de la relación masa/carga para lo que se pueden emplear diferentes tipos de

analizadores de masa (cuadrupolo, sector magnético o tiempo de vuelo), para llegar al detector (multiplicador de electrones o copa de Faraday).

2.1.3.1 Ventajas e inconvenientes del ICPMS

El objetivo de este método es determinar elementos traza, de muy bajos límites de detección y las relaciones isotópicas que utilizaremos para estudiar las posibles fases de antropización. Frente a otras técnicas de análisis elemental, presenta:

Ventajas:

Tiene límites de detección muy bajos (LOD \sim ng.l⁻¹).

Presenta una alta capacidad de procesamiento de muestras.

Espectros sencillos.

Cuenta con unos sistemas alternativos de introducción de muestras como ablación laser

(LA) o la vaporización electrotérmica (ETV), y presenta la posibilidad de acoplar otras técnicas como LC (cromatografía líquida) o GC (cromatografía de gases).

Aporta una técnica multielemental que posibilita medir varios elementos, en la misma medición con un amplio rango de masas entre Li⁶ y U²³⁸.

Podemos obtener información isotópica.

Tiene un amplio rango lineal (más de nueve órdenes de magnitud).

Inconvenientes:

Se producen interferencias espectrales y no espectrales.

Tiene unos altos costes de compra y mantenimiento (elevados caudales de Ar).

El equipo utilizado ha sido el ICPMS modelo 7500ce de Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA) (Fig.2.7), incorpora un nebulizador concéntrico MicroMist de Glass Expansion (Melbourne Oeste, Victoria, Australia) y ha sido aplicado bajo las condiciones que aparecen a continuación:

Condiciones ICP-MS	
Potencia de radiofrecuencia	1500 W
Flujo de gas plasmógeno	15 L min ⁻¹
Flujo de gas auxiliar	0.10 -0.16 L min ⁻¹
Flujo de gas nebulizador	0.90 L min ⁻¹
Tipo de nebulizador	MicroMist
Cámara de nebulización	De doble paso de tipo Scott refrigerada a 2 °C
Antorcha	Tpo Fassel. Diámetro interno 2.5 mm
Conos	Níquel
Posición en profundidad de la antorcha	6.5-7 mm
Isótopos monitorizados	Sc ⁴⁵ , Cu ⁶³ , Zn ⁶⁶ , Cd ¹¹¹ , Pb ²⁰⁶ , Pb ²⁰⁷ , Pb ²⁰⁸

Fig.2.6. Condiciones de trabajo del equipo G1834B

Este tipo de nebulizador tiene un alto rendimiento en términos de buena precisión, señal estable, bajas desviaciones estándar y rápida limpieza entre muestras. Para este trabajo se ha utilizado la antorcha convencional con inyector de 2,5 mm de diámetro. El tratamiento de datos de los análisis se ha realizado con el software del equipo (ChemStation System G1834B, revisión B.03.02).



Fig.2.7. Equipo ICPMS 7500ce utilizado

Las muestras de las turberas Arxuri y Belate se han analizado en el equipo ICPMS modelo 8900 Triple Quad de Agilent Technologies de triple cuadrúpulo con unos límites de detección más bajos.

Los resultados obtenidos han resultado satisfactorios y se han ajustado a las necesidades requeridas, siempre bajo el protocolo de análisis previsto y que nos ha obligado, en determinados casos, a repetir los análisis. Se han podido comparar resultados

analíticos de muestras de mineral, analizados en el laboratorio de Geología de SGIker en Leioa, con los resultados obtenidos en el laboratorio de SGIker de Araba y se han obtenido resultados semejantes.

2.1.3.2 Reactivos y disolventes

El procedimiento que se sigue para el tratamiento de las muestras es por vía húmeda, mediante la disolución en una mezcla ácida, y que se describe en el apartado 2.1.3.4.

El ajuste diario de las condiciones del ICPMS se ha hecho autoaspirando una disolución de $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Li, Mg, Co, Y, Ce y Ti en ácido nítrico al 2%, suministrada por Agilente Technologies (Palo Alto, CA, USA).

El agua utilizada para preparar las diluciones se ha obtenido por un sistema de filtración Milli-Q de Millipore (Milford, MA, USA), purificando agua previamente desmineralizada mediante ósmosis inversa en un sistema Milli-Ro Plus de Millipore. El agua se almacenó en un bidón de polietileno de alta densidad para evitar la posible contaminación por cationes metálicos procedentes del vidrio.

Para evitar la contaminación por metales adicionales en los tratamientos de las muestras, se utilizó un sistema de destilación con ácido nítrico por debajo de su punto de ebullición (sub-boiling). Este proceso consiste en la evaporación lenta del ácido calentándolo con una lámpara IR, de este modo se reducen las posibilidades de arrastrar impurezas al ácido destilado.

Este método requiere un gran cuidado en el procesado de las muestras, para evitar contaminaciones que distorsionen el registro y puedan provocar inferencias erróneas tanto en los flujos de metales, como en las cronologías propuestas o en la valoración de la actividad humana. Los resultados obtenidos han sido satisfactorios y se han podido preparar por vía húmeda la totalidad de las muestras para su posterior empleo en el equipo de ICPMS.

2.1.3.3 Muestreo

La preparación de las muestras se ha llevado a cabo de manera precisa, numerando cada crisol portamuestras para evitar cualquier contaminación por contacto con otra muestra o error por intercambio de muestra. Esto ha permitido tener una perfecta trazabilidad hasta su almacenamiento en recipientes de plástico, previo a la digestión.

Las muestras se corresponden con el residuo seco procedente de la calcinación del sedimento a 950°C que es extraído mediante cucharas de plástico para no contaminar las muestras, pesado y guardado en un portamuestras de plástico. Como resultado se han obtenido las muestras perfectamente aisladas e identificadas.

2.1.3.4 Tratamiento de la muestra

El proceso de digestión nos va a permitir mantener las muestras diluidas en una mezcla ácida concentrada, durante un tiempo indefinido para poder ser almacenadas si se desea. En caso contrario se preparan diluciones de baja concentración para su tratamiento en el equipo ICPMS.

Homogenización:

Los análisis se han realizado en el laboratorio de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco, SGIker, de Gasteiz (Araba).

Se realizó un estudio de digestión hasta conseguir una digestión completa tomando como referencia de partida a varios autores (Monna *et al.*, 2000; Martínez *et al.*, 2002).

Se ensayaron diferentes pesos de muestra, ácidos, proporciones de ácidos y ciclos de microondas.

Finalmente, la digestión fue optimizada para las dos situaciones que se habían producido tras la calcinación, al tener algunas muestras un peso muy reducido.

Digestión:

El protocolo de la digestión varía en función del peso de la muestra:

- A: *Para muestras con más peso,*

- Pesar 100 mg de muestra en un cubilete de teflón.

- Proceso de digestión ácida, añadiendo a la muestra 6 ml de HNO₃ 65%, 1,5 ml de HF 40%, en las vasijas de teflón, en una primera etapa.

- Introducir las vasijas en el sistema microondas para digestión (MW) Speedwave-four (Berghof, nº serie 5304000) aplicando un máximo de 210°C al 80% de potencia, para facilitar la digestión ácida de muestras en el análisis elemental.

Selección de parámetros del microondas:

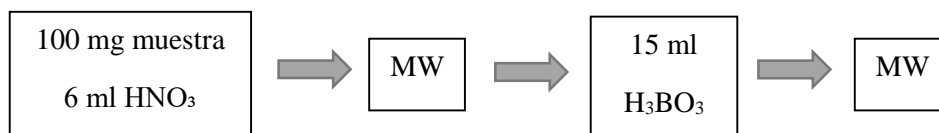
ETAPA	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (Bar)	POTENCIA (%)	TIEMPO (Min)
1	160	40	80	5
2	190	40	80	20
3	210	40	80	20

Fig.2.8. Condiciones de trabajo del microondas Berghof



Fig.2.9. Microondas Berghof para digestión

-Tras un primer ciclo en microondas y una vez atemperadas las muestras, se volvieron a añadir 15 ml de H_3BO_3 (5%). Posteriormente, volvieron a ser sometidas a un segundo ciclo de microondas.



- Al enfriar, se trasvasó el digerido a un tubo Falcon para completar el enrase a 40 mg con agua MilliQ.

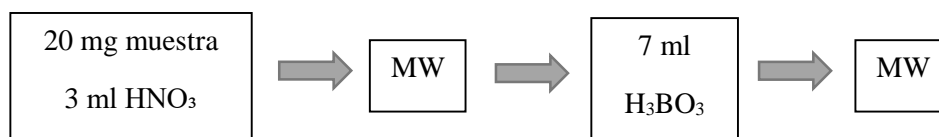
- *B: Para muestras con menos peso,*

- Pesar 20 mg de muestra en cubilete de teflón.

- Proceso de digestión ácida, añadiendo a la muestra 3 ml de HNO_3 65%, 0,7 ml de HF 40% en las vasijas de teflón, en una primera etapa.

- Introducir los reactores en el sistema con el mismo microondas y siguiendo la misma selección de parámetros.

- Tras un primer ciclo en microondas y una vez atemperadas las muestras, se volvieron a añadir 7 ml de H_3BO_3 (5%). seguidamente, volvieron a ser sometidas a un segundo ciclo de microondas.



-Al enfriar, se trasvasó el digerido a un tubo Falcon para completar el enrase a 20 mg con agua MilliQ.

Tras las digestiones diseñadas se obtuvieron disoluciones completamente transparentes pudiéndose afirmar que la digestión fue completa.

Las muestras son digeridas cada once unidades, que se corresponden con el número de vasijas disponibles en el equipo. Después de cada ciclo se introduce todo el material en un recipiente con ácido HNO_3 rebajado y durante doce horas, tras lo cual se lava con agua MilliQ para su reutilización.

Para poder ser analizadas estas disoluciones y como consecuencia de su alta concentración, hay que preparar dos diluciones para cada muestra a 1/10 y 1/20 antes de introducirlas en el equipo de ICP-MS. Estas diluciones se almacenan en cámara frigorífica para estabilizarlas hasta su utilización.



Fig.2.10. Proceso de preparación de las diluciones

Análisis

Los elementos analizados son los siguientes: Cu, Zn, Cd, Pb, Sc y los isótopos Pb^{206} , Pb^{207} y Pb^{208} (Brännvall *et al.*, 1997; Monna *et al.*, 2004).

Los isótopos estables de Pb están siendo cada vez más utilizados en estudios medioambientales, como trazadores de fuentes de Pb antropogénicas (Hopper *et al.*, 1991; Monna *et al.*, 1997; Carignan *et al.*, 2005), ya que es posible diferenciar las composiciones isotópicas entre las distintas fuentes del plomo. Esta técnica es más efectiva si se conoce la fuente del plomo, y si este Pb emitido tiene una ratio típica, claramente diferente de los valores de fondo locales (Reimann *et al.*, 2008). No es suficiente con conocer la concentración total de plomo de una muestra para evaluar la fuente de contaminación, ya que la acumulación de plomo también puede ser fruto de diversas actividades en distintos momentos.

Varios estudios han demostrado que la contaminación por plomo antropogénico puede ser evaluada por sus firmas isotópicas. La detección de la contaminación por Pb se basa en las diferencias isotópicas entre el Pb natural y el Pb antropogénico, procedente de yacimientos, cuyas firmas isotópicas no se alteran por procesos de fundición o industriales (Sangster *et al.*, 2000). Los yacimientos se caracterizan en general por composiciones isotópicas poco radiogénicas, con algunas excepciones, mientras que los suelos no contaminados proceden de la meteorización de la roca madre, en la que la composición isotópica del Pb habrá evolucionado con el tiempo. La composición isotópica de estos suelos es por tanto más radiogénica.

Cada fuente de plomo tiene firmas isotópicas propias, que muchas veces pueden ser consecuencia del solapamiento de varias fuentes potenciales y la influencia de las mismas puede ser cuantificada si se conoce la firma isotópica. El estudio de los isótopos de plomo ofrece, por tanto, una herramienta muy útil para el estudio e identificación de fuentes de contaminación por Pb (Komárek *et al.*, 2008).

Si el Pb procede de fuentes antropogénicas, que primeramente se han obtenido de yacimientos de Pb, éste Pb será menos radiogénico, debido a que su composición isotópica no ha cambiado desde el momento de su formación. Por el contrario, en suelos y sedimentos cuya roca “origen” contiene U o Th, la composición isotópica sigue cambiando con el tiempo. Por lo tanto, si un Pb es antropogénico, es de esperar que su proporción Pb/U sea mucho mayor que cuando no lo es (Adanez, 2012).

El Pb tiene como consecuencia de lo expuesto, propiedades únicas que utilizaremos en esta investigación. Está compuesto de cuatro isótopos estables: Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} . El Pb^{204} no es radiogénico, no hay desintegración de isótopos radiactivos y su valor se ha mantenido inalterable desde la formación de la tierra. Los tres isótopos Pb^{206} , Pb^{207} y Pb^{208} se forman en fases sucesivas, a través del tiempo por la desintegración de los isótopos radiactivos U^{238} , U^{235} , Th^{232} . Durante la segregación de una mineralización, en general sulfurada como la galena, el plomo es aislado de sus isótopos padre, U y Th y como consecuencia, su composición isotópica queda inalterable; no evoluciona más a partir de su cristalización. Sin embargo, en las rocas y suelos la producción de Pb radiogénico continúa en presencia de isótopos padres. Las mineralizaciones son normalmente menos radiogénicas que los terrenos que las encierran, por lo tanto, es posible distinguir un plomo generado por la erosión del que ha generado el ser humano en el medioambiente y producido por prácticas mineras o metalúrgicas. Los contenidos metálicos serán normalizados con el Sc (X/Sc). (Kempster y Frenzel, 2000; Beyrie *et al.*, 2003; Monna *et al.*, 2004) Las relaciones de Pb/Sc y Pb^{206}/Pb^{207} , dicen que un aumento de Pb/Sc asociado a una caída simultánea del Pb^{206}/Pb^{207} da fe de una intensificación de los aportes de micropartículas de origen antrópico (Beyrie *et al.*, 2003).

Se han analizado una media de veinte muestras por cada metro de sondeo. El total de muestras analizadas en las cinco turberas es el siguiente:

- **Jauregiaroztegi:** 30 muestras, de las cuales se repite la digestión en tres de ellas, al aparecer algún precipitado, y se comprueba que los resultados son los mismos que centrifugando las muestras decantadas, además se realizan ocho duplicados y una muestra de control.
- **Gesaleta:** 57 muestras, 33 duplicadas y una muestra de control.
- **Baltsagorrieta:** 90 muestras, duplicamos otras 17 muestras, más una muestra de control.
- **Arxuri:** 39 muestras, duplicamos otra más una muestra de control.
- **Belate:** 61 muestras más dos muestras de control. En este caso el segundo blanco se realiza al analizar seis últimas muestras que se toman cada cm entre Bel 24 y Bel 30.

Los resultados obtenidos, de contenidos metálicos e isótopos, han sido óptimos y adecuados al protocolo planteado y se han podido tratar mediante métodos estadísticos.

2.1.4 Tratamiento estadístico de datos

Se ha reflejado en tablas el resultado de los contenidos elementales correspondientes al universo de datos. Esta información nos puede dar una idea de la evolución de la incidencia de diversas fuentes a lo largo de las distintas fases de contaminación en cada turbera.

Para el estudio de los datos se han utilizado diversas técnicas de análisis estadístico con el objeto de sintetizar la información e interpretar de una manera más sólida los resultados de los análisis y deducir las conclusiones oportunas. El tratamiento de los datos se ha llevado a cabo con la ayuda de los programas informáticos Excel 2013 y The Scrambler.

2.1.4.1 Análisis univariante y formulación de valores de fondo

La preparación estadística de los resultados de las muestras nos permite organizar e interpretar la información para el estudio coherente de la paleocontaminación en las turberas que investigamos. Lo que buscamos son fases de contaminación para asociarlas a procesos culturales.

Además de los valores máximo y mínimo, se han utilizado los siguientes descriptores estadísticos:

Media

Mediana

Desviación Estándar

Coefficiente de Variación

Valores de fondo y de referencia

Existen diversos criterios para su determinación.

Entendemos valor de fondo geoquímico (F.G.) como aquel que describe la distribución de concentraciones de un elemento químico en suelos con valores correspondientes a las medias, y que determinan que los valores superiores se consideren como anomalías geoquímicas.

Para determinar los valores de fondo de los elementos, se pueden calcular, cuando la distribución es normal, utilizando la media aritmética. El límite superior o valor de referencia se determina mediante la fórmula: $VR=VF+2DS$ y siendo VR=valor de

referencia, VF=valor de fondo, DS=desviación estándar. Diversos autores (Conde *et al.*, 2009), no encuentran diferencia significativa entre ambos procedimientos, y proponen usar cualquiera de ellos. Sin embargo, la media ha sido históricamente la más utilizada para caracterizar una población, sobre todo por la facilidad de cálculo, aunque este valor está fuertemente afectado por valores extremos, debido a un carácter asimétrico de la distribución o bien a la existencia de valores aberrantes. Estos problemas se presentan con frecuencia en datos analíticos de concentraciones elementales de suelos, y por ese motivo es preferible utilizar un valor característico más robusto, como es la mediana (De Miguel *et al.*, 2002). Entre los valores de fondo que caracterizan la población muestreada, se considera como tal el valor estimado de la mediana y su cota superior con un nivel de confianza del 95%, siendo ésta la que consideramos como valor de fondo más representativo.

Para una distribución Normal, la cota superior de la media puede calcularse a través de la siguiente expresión:

$$Cm = \bar{X} + t_{(1-\alpha; n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Cm: Cuota superior de la media (y de la moda y la mediana en una distribución Normal).

n: tamaño de la muestra

\bar{X} : Media aritmética de la muestra de n datos

$t_{(1-\alpha; n-1)}$: Percentil 100x(1- α)-ésimo de la distribución t_{student} de n-1 grados de libertad.

S: Desviación típica de la muestra de n datos

Se utiliza la mediana en lugar de la media, por ser un valor de centramiento más robusto y menos sensible a determinaciones extremas debidas a un carácter asimétrico de la distribución o a la existencia de valores extremos. Por tanto, obtenemos los valores de fondo a partir de la mediana.

Los valores de fondo obtenidos de cada metal analizado, van a ser utilizados para determinar posibles fases de contaminación metálica y por tanto de antropización que se asignarán a distintos momentos culturales.

2.1.4.2 Análisis bivariante (matriz de correlación)

Con la correlación determinamos la asociación que hay entre los elementos traza que estudiamos, los isótopos de plomo y las tendencias que se producen. Además, analizamos la posible trazabilidad entre las minas cercanas y los humedales estudiados.

Aunque contamos con un número reducido de variables, tenemos un buen número de muestras analizadas. Para tener una idea de la similitud que puede haber entre las variables, se ha confeccionado la matriz de correlación. La correlación nos mide la asociación entre dos variables y el coeficiente de correlación nos habla de la similitud entre las variables. Para la interpretación del coeficiente de correlación “r” de Pearson y valorar su importancia, se ha utilizado el criterio de Guiford (Calvo, 1985).

Para estudiar la correlación y posible trazabilidad, analizamos isótopos entre minas y turberas, realizando una prueba F de contraste entre varianzas, para una posterior comparación de concentraciones mediante prueba “t”. El nivel de confianza utilizado es del 95% en todos los casos. El número de muestras ha sido, en cada caso, de tres. Las varianzas se han considerado comparables cuando la F calculada era menor a la crítica, y las medias, cuando la t calculada era menor que la t crítica.

Del estudio de trazabilidad de las muestras se ha podido determinar el origen de la contaminación y, eventualmente, asociarlo a los establecimientos mineros de Lantz y Mezkiritz.

2.1.4.3 Análisis multivariante

Estudiamos los resultados analíticos de las variables de cada turbera de manera simultánea para conocer su agrupamiento. El objeto fundamental de este análisis es el resumen de datos mediante un conjunto de nuevas variables, construidas como transformaciones de las originales, con la mínima pérdida de información. De este modo, se reduce la dimensionalidad del problema y se facilita la interpretación de los resultados. Para ello, es necesario estudiar también cada componente por separado y ver los tipos de agrupaciones de elementos, relacionándolos así con el entorno y las características del medio.

Este tipo de análisis mejora los resultados cuanto mayor sea el número de muestras tomadas a lo largo del sondeo.

Los resultados del análisis multivariante refuerzan los obtenidos en el análisis quimiométrico.

2.1.4.4 Interpretación de datos

El análisis estadístico de los datos de la muestra de la turbera Arxuri, se ha hecho desde el criterio de la Estadística descriptiva, interpretando en primer lugar los datos numéricos de tendencia central como la Media y la Mediana, o medidas de variabilidad como la Desviación estándar y el Coeficiente de variación, que además he utilizado para calcular el valor de fondo. En segundo lugar, se utiliza el análisis bivariante para estudiar la correlación en las diferentes variables, a la vez que lo utilizamos para hacer el análisis de trazabilidad. En último lugar, se utiliza el análisis multivariante para estudiar las variables de manera simultánea, ver agrupamientos e influencia de las distintas variables. El estudio mediante esta metodología permite obtener un resultado más fiable.

2.2 ANÁLISIS MINERAL

2.2.1 Objetivos

En la Historia geológica de un territorio como el que nos ocupa, normalmente se forman distintos cuerpos mineralizados, que tienden a agruparse tanto temporal como espacialmente. Estas formaciones tendrán una huella isotópica semejante, que no quiere decir que tenga que ser única (Villa, 2009), razón por la cual se tomarán diferentes muestras de los yacimientos minerales, buscando la trazabilidad. En el caso de las minas de Lantz, las muestras se toman en las minas Otaño I, Otaño II, Aierdi I, Aierdi IV, Aierdi VI y Aierdi VIII y en Mezkiritz, las muestras corresponden a la mina La Segura.

2.2.2 Muestreo mineral

Las muestras se han tomado de manera aleatoria en los propios filones de los yacimientos y en diferentes labores de explotación de manera que resulten lo más representativas posible. Se posicionan mediante GPS y se sitúan en mapa topográfico a escala apropiada. Dado lo reducido de la superficie a investigar en Lantz -apenas alcanza las 9 Ha-, para su caracterización es suficiente la toma de tres muestras en cada una de las seis localizaciones. Procederemos de igual modo en la mina La Segura de Mezkiritz.

2.2.3 Análisis mineralógico por difracción de rayos-x (drx)

Los análisis mineralógicos de este apartado y geoquímicos del 2.2.4 se han realizado en el Servicio de Rayos X, Unidad de Rocas y Minerales de y en el Servicio

General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la EHU-UPV, SGIker, Leioa (Bizkaia).

Utilizamos este método para identificar los contenidos minerales del área a investigar, para lo cual vamos a realizar análisis cualitativos en cuatro muestras que servirán para conocer las fases minerales presentes en Lantz. Se considera que en Mezkiritz no es necesario aplicar el método, al poderse determinar la mineralización “de visu”.

Mediante método mecánico se segregan los minerales de la roca para concentrarlos y tener suficiente cantidad de muestra. En primer lugar tamiz de luz de 2 mm, en un mortero de ágata previamente a ser cuarteada la muestra para hacerla más homogénea y obtener la mezcla policristalina en polvo. El equipo que utilizamos es un difractómetro PANalytical Xpert PRO (UPV/EHU), equipado con tubo de cobre ($\lambda_{Cu_{k\alpha media}}=1,5418\text{\AA}$, $\lambda_{Cu_{k\alpha 1}}=1,54060\text{\AA}$ y $\lambda_{Cu_{k\alpha 2}}=1,54439\text{\AA}$), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monoprogamador secundario y detector PixCel.



Fig.2.11. Difractómetro PANalytical Xpert PRO

Para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos e identificación de las fases presentes se ha empleado el software específico PANalytical X'per HighScore en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD.

2.2.4 Análisis geoquímico

Materiales en contacto con la muestra:

HNO₃ y HCl: Ácidos destilados tres veces en condiciones de sub-ebullición en sistemas cerrados de destilación PTFE-PFA, a partir de ácidos comerciales para laboratorio (Merck EMSURE®).

H₂O: purificada con sistema Direct-Q5 (Millipore) hasta una resistividad final de 18.2 MΩ cm, y destilada tres veces en condiciones de sub-ebullición en sistemas de destilación PTFE-PFA.

Viales PFA de 15 ml y de 2 ml, limpiados previos a su uso.

Viales PE de 2 ml desechables, limpiados previo a su uso.

Puntas de pipeta PE de 1 ml y de 20μ, desechables, limpiadas previo a su uso.

Microcolumnas PFA para cromatografía (Savillex).

Resina de extracción Sr-resin (Triskem).

Preparación de la muestra:

Se ha llevado a cabo en cabinas PP de flujo laminar vertical y extracción total Clase A (Iso-5), ubicadas en una sala blanca ISO-7.

Se ha preparado una alícuota de unos 0,200 g, que se ha disuelto con 1 ml de HNO₃ 7N durante una noche en una placa calentadora a 70°C. Tras la digestión se ha evaporado el líquido a 70°C.

Purificación del Pb:

El residuo de la evaporación se ha retomado en una solución de 1 ml de HCl 1N y se ha procesado por cromatografía líquida de extracción con resina Sr-resin, siguiendo un protocolo adaptado (Gale, 1996). Se ha obtenido una solución final de 0,4 ml de HCl 6N con el Pb purificado, que se ha llevado a sequedad y almacenado hasta su medida espectrométrica.

Espectrometría de masas:

La muestra de plomo se ha diluido en 1,5 ml de HNO₃ 0,32N hasta tener una concentración final de 20 ng Pb/g solución. La muestra se ha introducido como aerosol seco en un espectrómetro MC-ICP-MS Neptune (Thermo Fisher Scientific) y un sistema de desolvatación Apex IR (Elemental Scientific).

Las líneas de base reales (electrónica + química) se han sustraído a partir de la medida de un blanco químico durante 60", previamente a la muestra. La medida espectrométrica se ha realizado en 105 ciclos con un tiempo de integración de 8" por ciclo. El fraccionamiento de masas instrumental se ha corregido de manera interna con la adición a la muestra de una cantidad proporcionada del material de referencia de isótopos de talio NBS-997, y usando una relación ²⁰⁵Ti/²⁰³Ti de 2,3889.

La fiabilidad y reproductibilidad del método se han verificado mediante medidas esporádicas del material de referencia certificado NBS981, intercaladas con la medida de la muestra problema, y en sus mismas condiciones.

Las muestras analizadas en el laboratorio de la EHU-UPV, SGIker de Leioa (Bizkaia) pertenecen a la mina Otaño II y se llevan a cabo como contraste a las que analizamos en SGIker Gasteiz. Los resultados son óptimos y totalmente coherentes.

Las muestras analizadas en el laboratorio de la EHU-UPV, SGIker de Gasteiz (Araba) corresponden a las minas Otaño I y Otaño II, cuevas Aierdi I, Aierdi IV, Aierdi VI, Aierdi VIII de Lantz y la mina La Segura de Mezkiritz. El protocolo de análisis que se sigue con estas muestras es el mismo que para las muestras de turbera. En este caso, utilizamos el espectrómetro 8900 ICP-MS Triple Ocad de triple cuadrúpulo, de Agilent Technologies.

2.3 INTERPRETACIÓN

Adecuamos una metodología con unos procedimientos analíticos que permitirán detectar la señal metalúrgica, en la zona de estudio, los Pirineos Occidentales de la península ibérica y más concretamente en la Comunidad de Navarra.

Mediante esta técnica, hemos fusionado todos los datos al conocer una serie de elementos químicos contenidos en la turba que están relacionados con fases de antropización, de diferentes periodos culturales, y relacionarlos con antiguas intervenciones de minería metálica y metalurgia. Los isótopos nos han ayudado a determinar posibles fases de antropización en las turberas y su trazabilidad a partir de los resultados del análisis de muestras minerales y de turba, y se ha podido determinar, eventualmente, el origen minero de la contaminación. De igual modo, los análisis de LOI (Lost On Ignition), nos han permitido inferir cierta información paleoclimática y evolutiva del entorno inmediato del humedal.

Este protocolo ha sido seleccionado y aplicado de acuerdo a experiencias previas de los análisis LOI (Lost On Ignition) y Geoquímica. Ambas metodologías se han adaptado a las características mineralógicas y sedimentarias de los depósitos limnéticos y de minerales, analizados en los laboratorios de Paleobotánica y en el Servicio Central de Análisis de Araba -SGIker- de la UPV/EHU.

Capítulo 3. Resultados

Se exponen los resultados obtenidos en cinco humedales navarros, Arxuri, Baltsagorrieta, Belate, Gesaleta y Jauregiaroztegi, a partir del análisis de materia orgánica (LOI), así como de elementos traza, Sc, Cu, Zn, Cd, Pb y de los isótopos de plomo Pb206, Pb207, Pb208. Como consecuencia de estas investigaciones, se detectan indicadores de clima y concentraciones metálicas anómalas que se asocian en algunos casos a fases de contaminación. De igual modo, en el caso de los minerales se determinan estos mismos elementos, que junto al análisis de los isótopos de plomo, nos ha permitido detectar a través de la trazabilidad fases de antropización.

3.1 TURBERA DE ARXURI (Maia del Baztán, Navarra)

3.1.1 Localización y descripción del depósito

La turbera Arxuri se localiza en Maia del Baztán¹ y alcanza una extensión de 18'31 hectáreas. Se sitúa (Fig. 3.1) en una cuenca semicerrada, más abierta hacia el este y bordeada por un arroyo al sur, hacia donde baja la pendiente. Hay zonas de coluvión en el entorno de la turbera, al oeste con las áreas mayores y más activas desde el pico de Peña Plata, y al noreste, ambas con varios manantiales. Su conservación es buena, aunque en la vegetación se refleja el pastoreo del ganado (Heras *et al.*, 2006).

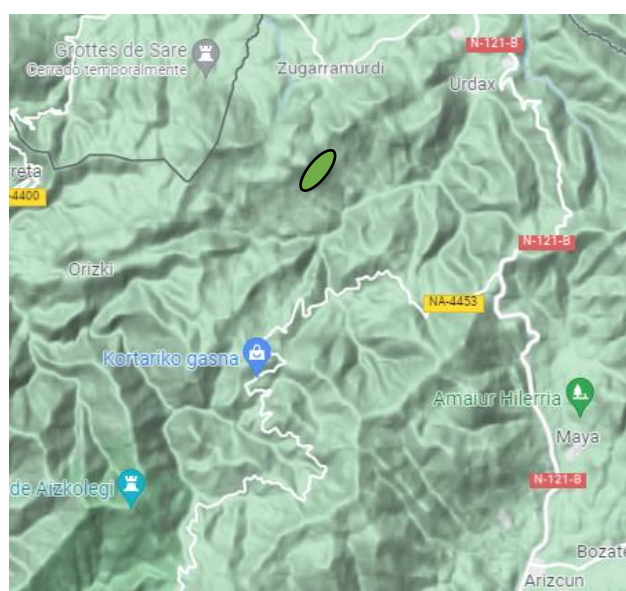
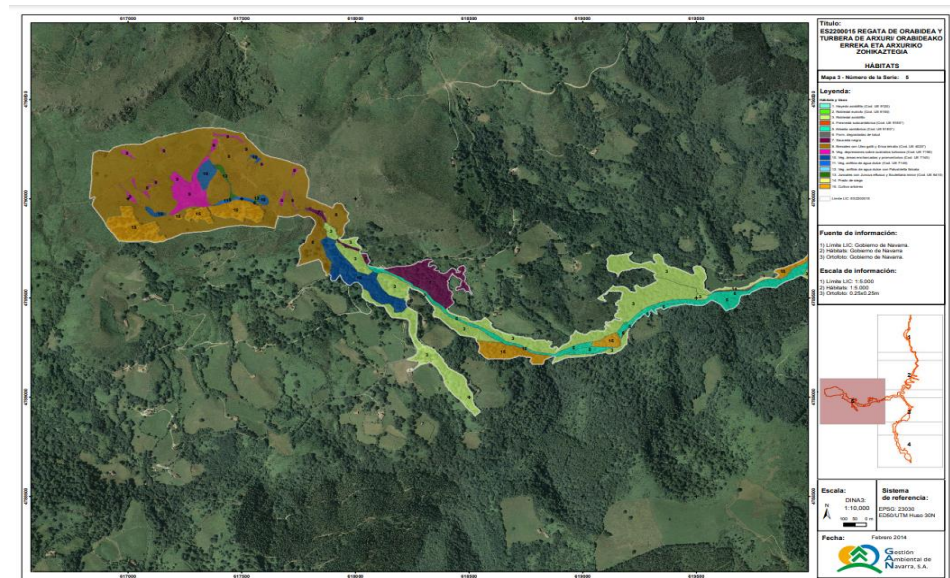


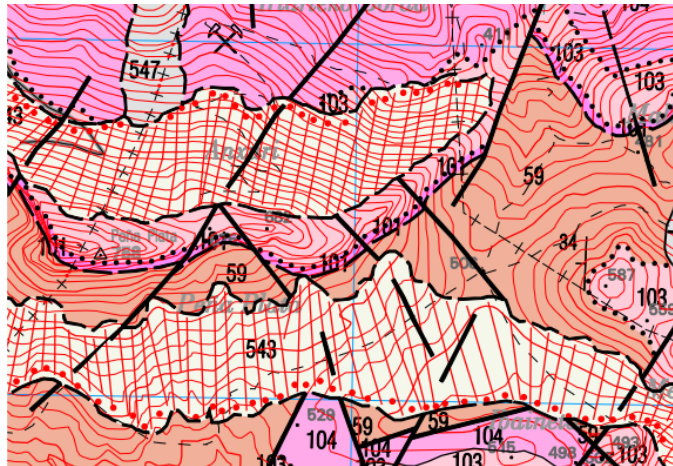
Fig.3.1. Mapa de ubicación de Arxuri

¹ Coordenadas geográficas: 43°15'9,7'' N, 1°33'21'' W, 475 a 540 m.s.n.m de altitud

En el área central de Arxuri y en el recodo más oriental se sitúan dos depósitos de turba, siendo el central el más extenso (Fig.3.2) y con mayor potencia. Es uno de los enclaves que cuentan con un depósito de turba de mayor entidad en Navarra (Life Tremedal., 2021).



Geológicamente, los niveles más elevados y que cierran la cubeta triangular corresponden a conglomerados, areniscas y arcillas del Triásico, materiales de media a baja permeabilidad, que han dado lugar a un importante depósito de coluvión (bloques, gravas, arcillas y arenas) sobre el fondo de la cubeta caracterizada por la presencia de esquistos arenosos paleozoicos, del Devónico, esencialmente impermeables (Heras *et al.*, 2006; Faci –dir-, 2001-2002). (Fig.3.3). En esta cubeta (543) se ha formado el humedal Arxuri.



- | | |
|---|---|
| <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #f080f0; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #f08080; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #800080; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #ffa07a; margin-right: 5px;"></div> </div> | <p>CUATERNARIO: - Holoceno-543.- Arcillas y arenas con cantos y bloques, coluviones y canchales</p> <p>TRIÁSICO: - Buntsandstein-104.- Alt. Areniscas, limolitas y arcillas
103.- Areniscas rojas y grises
101.- Conglomerados cuarcíticos</p> <p>DEVÓNICO: 59.- Esquistos arenosos</p> |
|---|---|

Fig.3.3. Mapa geológico del entorno de Arxuri

3.1.2 Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)

La principal característica de este humedal es el bajo contenido orgánico y la alta tasa de sedimento litológico, sobre todo en la zona más profunda del sondeo, que va disminuyendo paulatinamente a menor profundidad aunque con un repunte entre los -80 y -60 cm de profundidad.

Entre -200 y -125 cm

Se presenta una sedimentación alternante entre los niveles con mayor contenido orgánico y los litogénicos dependiendo del mayor o menor desarrollo vegetativo como consecuencia de la variabilidad en las condiciones climáticas o del predominio de la erosión y sedimentación en el caso de prevalencia de facies litogénicas.

Entre -125 y -95 cm

El mayor contenido de M.O se encuentra a -125 cm, presentando una tendencia de enriquecimiento creciente desde la zona profunda del humedal hasta los -95

cm, es decir desde la zona más mineral hasta la más orgánica como consecuencia de clima más favorable, probablemente con más humedad.

Entre -95 y -65 cm

Se aprecia una disminución de los contenidos orgánicos, característica de un aumento en las condiciones climáticas que favorecen la erosión y sedimentación.

Entre -65 y -15 cm

Hallamos un nuevo ciclo de desarrollo vegetativo como consecuencia de un clima más templado y con más humedad.

Como podemos observar en el perfil de LOI (Fig. 3.4), tenemos una variación muy amplia del contenido de materia orgánica (M.O.) en el sedimento desde el 8,5% a -195 cm hasta el 54,8% a -15 cm en zonas más turbosas. La turbera Arxuri destaca debido a los bajos contenidos orgánicos, con unas muestras que alcanzan una concentración media del 31%, aunque con un depósito continuo. Teniendo en cuenta todo el sondeo, el contenido en Sc mantiene una correlación pequeña con la LOI ($r: 0,15$), consecuencia de una mayor tasa de sedimento litológico frente al orgánico en el humedal Arxuri. Sobre el descenso de M.O a partir de los últimos 10 cm se puede corresponder con una disminución de las temperaturas e incluso es probable que hayan tenido especial incidencia, al igual que en otros humedales, las agresiones debidas a la ganadería (Heras e Infante, 2010).

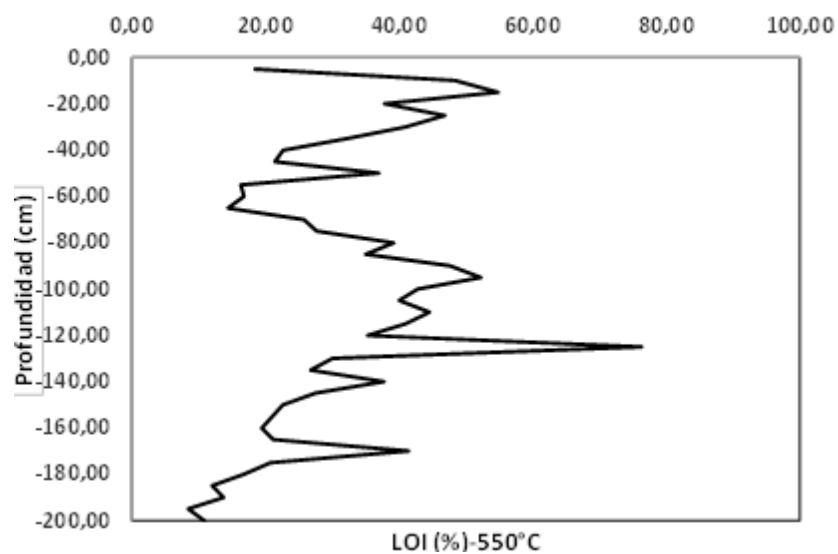


Fig.3.4. Arxuri: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C

3.1.3 Análisis de metales

De modo genérico se puede decir que los contenidos metálicos se enriquecen paulatinamente, de modo oscilante, desde la cota más profunda hasta la superficial del sondeo. Esto es lógico que ocurra, así como consecuencia de la incidencia que tiene cada fase contaminante, dependiendo de la fuente que originó cada evento.

Entre -200 y -165 cm

Contamos con una anomalía geoquímica para el Cu a -170 cm, acompañada de un repunte en los valores del Zn y Pb muy por debajo de sus valores F.G (Fondos Geoquímicos), y coincidiendo con un incremento del contenido orgánico.

Entre -150 y -115 cm

Se observa una tendencia creciente en las concentraciones metálicas que se hace más notorio a partir de los -150 cm, teniendo a -125 cm unos valores muy destacables del Cu, Pb y Cd. Se trata de una anomalía con enriquecimientos metálicos directamente relacionados con la concentración de M.O que incrementa su valor hasta el 76%, el mayor de todo el sondeo y que probablemente esté asociado a un proceso de contaminación. Se mantiene la mayor concentración de analitos sobre el F.G en coincidencia con el enriquecimiento orgánico entre los -150 cm y los -115 cm y en esta última cota se puede observar el mismo proceso con un pequeño repunte en los valores del Cd y Pb, aunque este tiene valor inferior al F.G.

Entre -115 y -55 cm

Tenemos tres repuntes destacables de las concentraciones metálicas con tendencia decreciente, destacando a -100 cm valores sobre sus F.G y repuntando de modo importante el Cu, Zn y Pb. Entre los -105 y los -40 cm este enriquecimiento está ligado a mayores concentraciones de M.O. El encadenamiento de ciclos se puede corresponder con tres fases decrecientes de contaminación.

Entre -55 y -50 cm

Desde los -55 cm comienza un enriquecimiento metálico muy importante, el mayor del sondeo, que se mantendrá con oscilaciones, hasta el techo de la formación turbosa. Esto es consecuencia del incremento de la contaminación que afecta a los tramos más próximos a la superficie. A -50 cm se aprecian valores destacables del Cu, Zn y Pb junto con un incremento del contenido orgánico.

Entre -45 y -10 cm

Entre los -45 y los -10 cm tenemos los mayores crecimientos metálicos del sondeo coincidiendo con un incremento en el contenido de M.O, decayendo estas variables a techo de la formación. A -30 cm hallamos la más alta concentración de Zn del sondeo y a -25 cm encontramos un repunte del Cu y el Cd con la mayor concentración del sondeo. A -15 cm presentan valores máximos el Zn y Cd y reducen sus contenidos hasta la superficie y a los -10 cm repuntan el Cu y Pb, destacando este último con el valor mayor del sondeo. Este crecimiento exponencial en las concentraciones metálicas que apreciamos, sobre todo, a partir de los -30 cm en parte pueden ser debidas a la utilización de tratamientos químicos pesticidas que incorporaban estos elementos en cantidades superiores a las actuales, sumado a la actividad industrial.

A techo de la formación decaen todos los contenidos metálicos en coincidencia con la disminución de M.O que bien puede deberse a procesos de desindustrialización, a los que hay que sumar además que los crecimientos metálicos son coincidentes con el mayor incremento de M.O.

3.1.4 Análisis de isótopos de Pb

Las muestras han sido analizadas a lo largo de todo el sondeo y si observamos la relación isotópica de Pb206/207 sobre la profundidad y los valores estadísticos podemos ver que varían entre un máximo de 1,21962 y un mínimo de 1,15519 y con una media de 1,18632. La relación isotópica de Pb208/206 en todo el sondeo oscila entre un máximo de 2,19397 y un mínimo de 2,08486. Estos rangos son muy amplios y presentan algunas características que remarcar sobre todo en la gran dispersión de valores de Pb208/206. Esta variabilidad destacada en los valores isotópicos se corresponde con las diferentes fuentes de emisión.

Los contenidos de Pb vs ratio Pb206/207 muestran (Tabla 3.2) una correlación alta negativa, en consecuencia, se puede pensar que un mayor contenido de Pb puede proceder de fuentes antropogénicas, haciendo que la muestra sea menos radiogénica. La correlación Pb206/207 vs Pb208/206, también tienen una correlación alta negativa. La alta correlación además puede indicar que varias firmas isotópicas proceden de fuentes antropogénicas.

La información aportada por la interpretación isotópica se corresponde con los contenidos elementales estudiados y coincide con los mayores valores de los metales, que también se suelen encontrar sobre sus F.G. En esta investigación utilizamos el plomo

emitido a la atmósfera, como un buen marcador en la zona para la metalurgia prehistórica local o regional como consecuencia de la alta sensibilidad a las bajas contaminaciones.

Los isótopos son el marcador de la fuente contaminante y que en ocasiones sufren grandes distancias de transporte (Klaminder *et al.*, 2003).

Existe una relación clara entre las firmas isotópicas menos radiogénicas a mayor profundidad con menores contenidos en Pb y las más radiogénicas con mayores concentraciones de Pb y relacionadas con muestras más superficiales que han sufrido influencia antrópica.

Entre -200 y -135 cm

En el tramo -200 a -135 cm de profundidad los valores de Pb²⁰⁶/²⁰⁷ se encuentran por encima de la media del sondeo en el 61% de las muestras a la vez que los del Pb²⁰⁸/²⁰⁶ lo están en un 38% y el Pb con todas las muestras por debajo de la media, en coincidencia con la facies más litológica del sondeo y por tanto con menor contenido de M.O. Los valores de los metales se corresponden con lo expuesto, solo el 38% de las muestras tiene algún metal sobre sus F.G, incrementando sus contenidos paulatinamente de muro hasta los -135 cm y donde los cuatro elementos se encuentran sobre sus F.G. En consecuencia, se puede pensar que tiene más influencia el medio mineral y que por tanto a -170 cm tenemos un descenso en la ratio Pb²⁰⁶/²⁰⁷=1,18044 y Pb²⁰⁸/²⁰⁶=2,11735, coincidiendo con un valor destacable del Pb, por debajo de su F.G, de origen natural.

Entre -135 y -125 cm

Desde los -130 cm y hasta el techo de la formación turbosa se concentran los mayores niveles de riqueza metálica y relaciones isotópicas Pb²⁰⁶/²⁰⁷ y Pb²⁰⁸/²⁰⁶ menos radiogénicas en coincidencia con valores máximos del Pb. A -125 cm tenemos Pb²⁰⁶/²⁰⁷=1,18684 y Pb²⁰⁸/²⁰⁶=2,10619 coincidiendo con un valor muy destacable del Pb.

Entre -115 y -55 cm

A la profundidad de -115 cm volvemos a tener Pb²⁰⁶/²⁰⁷=1,18191 y Pb²⁰⁸/²⁰⁶=2,13125 coincidiendo con un valor máximo del Pb, aunque inferior a

su F.G. A 100 cm la ratio Pb206/207=1,18131 y Pb108/206=2,10560 junto a un repunte del Pb.

Entre -50 y -10 cm

Volvemos a encontrar a -100 cm la ratio Pb206/207=1,18131 y Pb108/206=2,10560 a la vez que un repunte del Pb y de igual modo a -10 cm con la firma isotópica menos radiogénica del sondeo Pb206/207=1,15519 y Pb208/206=2,14179 en coincidencia con la máxima concentración de Pb de todo el sondeo. Estos son características propias de fases de antropización, aunque desconocemos sus fuentes puesto que los isótopos son diferentes y cada uno tiene distinto origen. Solamente conocemos el origen de los isótopos de la turbera Arxuri que mediante la trazabilidad isotópica hemos detectado en las minas de Lantz y Mezkiritz.

3.1.5 Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad

A partir de los resultados analíticos, se realiza el análisis estadístico descriptivo, estudiando en primer lugar los datos numéricos de tendencia central y medidas de variabilidad. Para tener una idea de los valores que presentan los elementos analizados en este perfil, se ha confeccionado la Tabla 3.1, donde figura la media, mediana, valores mínimo y máximo, desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados normalizados con el Sc.

Metales	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Des. Estandar	Coef. Var
Cu	0,9	0,8	0,5	2,9	0,4	43,3
Zn	2,3	1,9	0,8	6,3	1,4	62,7
Cd	0,03	0,02	0,003	0,11	0,030	93,7
Pb	2,6	1,7	0,9	8,9	2,1	82,9

Tabla 3.1. Arxuri: medidas de tendencia central y variabilidad

Todos los elementos cuentan con valores altos, destacando con valores más bajos el Cd. El Pb tiene el menor número de muestras por encima de la media.

Los coeficientes de variación (Coef. Var) en este perfil se muestran altos sobre todo en el caso del Cd y el Pb, presentando más heterogeneidad el Cu y el Zn. En general se puede decir que en estos cuatro analitos, los altos valores de los coeficientes del Cd y del Pb

frente a los valores de los coeficientes del Cu y del Zn muestran una heterogeneidad destacable en los valores de la variable.

La contribución antropogénica por comparación con la concentración natural, puede ser estimada normalizando las concentraciones totales de metales con un elemento conservador, que no tiene ningún origen antropogénico, como por ejemplo el Sc (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997). Por tanto, en adelante se entenderá que los valores de los elementos analizados se corresponden con los contenidos de los mismos normalizados con los valores del escandio (M/Cs), es decir, en el comportamiento de los metales pesados considerados, Cu, Cd, Pb y Zn se han normalizado las concentraciones de los análisis con la del Sc para disminuir la influencia natural y se reflejan superpuestos (Fig.3.5).

El *background* o valor de fondo geoquímico (F.G) indica el nivel de fondo o base local y límite superior de las concentraciones de fondo de elementos traza. En este caso la cuota superior de referencia C_m se corresponde con los valores de F.G que se ha estimado con un nivel de confianza del 95%. Estos valores son para el Cu 0,82, para el Zn 1,91, para el Cd 0,02 y para el Pb 1,81.

Para analizar la Fig.3.5, fragmentamos el testigo obtenido de 200 cm de longitud en 7 tramos de diferente dimensión en función de los resultados obtenidos. Estos tramos se corresponden con las profundidades A1: -200-165 cm, A2: -160-135 cm, A3: -130-120 cm, A4: -115-110 cm, A5: -105-60 cm, A6: -55-45 cm, A7: -40-5 cm.

Las profundidades se han determinado a partir del gráfico de contenidos normalizados con el Sc, para analizar las tendencias y se asignan tramos con zonas de diferentes dimensiones. Estas zonas se ajustan en la medida de lo posible a los repuntes de contenidos que se pueden apreciar en la gráfica quimiométrica.

Zona A1 (-200-165 cm)

Metales

En el muro de la formación, -200 cm, encontramos los primeros valores máximos en el Zn a 1,09 y el Pb a 0,99, contrariamente el Cu a 0,58 y el Cd a 0,003 con contenidos menores, aunque de tendencia creciente y destacando el Cd que alcanza un valor máximo de 0,0034 en

-195 cm. En la cota -190 cm destacan Cu a 0,69, Zn a 1,05, Pb a 0,94 y Cd con 0,003 que contiene el menor valor de todo el sondeo. A -180 cm repuntan Cu a 0,76, Zn a 1,26, Pb a 1,18 y teniendo el Cd con 0,008 un valor creciente. A -175 cm el Cd alcanza el valor

máximo a 0,01, por contra el resto de elementos tienen un leve descenso. En la cota de -170 cm apreciamos el último máximo del tramo con Cu a 1,27, Zn a 0,89, Pb a 1,38 y mientras el Cd a 0,001 ha reducido su valor. Todos los analitos presentan los valores más bajos del sondeo en esta zona, aunque con tendencia creciente, que se prolongará hasta el techo de la formación turbosa. Como era de esperar, a la máxima profundidad, en este tramo de naturaleza limo-arenosa, solo se detecta una anomalía química a 170 cm con el Cu.

Isótopos

En este tramo tenemos la firma menos radiogénica a -170 cm con unas ratios de $Pb206/207=1,18044$ y $Pb208/206=2,11735$ coincidiendo con un pequeño repunte del Pb, de origen natural con una concentración muy por debajo del F.G.

LOI

Podemos apreciar una tendencia creciente en las concentraciones orgánicas desde el muro de la formación, con un predominio de la componente mineral hacia el final del tramo, donde alcanza el 21,2% de M.O, precedido de un repunte del 41,4% a -170 cm. Esto es debido a que nos encontramos en un momento de recuperación de temperatura y humedad pero que nunca es lineal, sino que está sujeto a oscilaciones.

Zona A2 (-160-135 cm)

Metales

El primer valor destacable a -150 cm corresponde al Zn con 1,79 y al Cu con 0,86 y sobre su F.G. A -145 cm repuntan Cu a 0,89 y Pb a 2,29, ambos sobre sus F.G. El segundo a -140 cm Cu con 1,41, Pb con 2,36 y Cd a 0,02 y el tercer máximo a -135 cm con el Zn a 1,92, junto a Cu, Cd y Pb todos sobre sus F.G. Todos los metales presentan valores sobre sus F.G, a partir de -150 cm hasta el final del tramo, donde coinciden los cuatro metales y bien puede corresponder al inicio de una fase contaminante.

Isótopos

A -145 cm encontramos un descenso en la ratio de $Pb206/207=1,16669$ y $Pb208/206=2,13553$ que no coincide con un valor máximo de Pb y es atribuible a un origen natural.

LOI

Continúa habiendo una tendencia creciente de enriquecimiento orgánico, con oscilaciones y un valor destacable de 37,7% a -140 cm. Estos valores apuntan a la misma tendencia de recuperación climática iniciada a muro de la turbera.

Zona A3 (-130-120 cm)

Metales

En la cota -130 cm el Cu a 1,14, Cd a 0,02 y Pb a 1,87 se encuentran sobre sus F.G. y por contra el Zn comienza a decrecer en contenidos. Todos los metales, excepto el Zn, presentan valores de tendencia creciente y destacable a -125 cm donde tenemos el Cu a 2,93, el Cd a 0,07, y el Pb a 5,3 con el mayor crecimiento respecto a la muestra anterior de todo el sondeo y todos sobre sus F.G. A -120 cm, finaliza el máximo anterior, manteniéndose por encima de su F.G. el Cd a 0,03. Se aprecia un aumento en las concentraciones de los cuatro metales hasta cota -120 cm, iniciada en la cota -150 cm de la zona A2 y estos son indicadores de una fase de contaminación.

Isótopos

Encontramos la firma menos radiogénica a -125 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18684$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10619$ y que coincide con un repunte muy grande del Pb por encima de su F.G, claro signo de una posible fase antropogénica.

LOI

Se produce un valor máximo destacable de 76,3% a -125 cm, dentro de la tendencia creciente en los contenidos de M.O que se ve reducido en un 50% al final del tramo, consecuencia del descenso climático.

Zona A4 (-115-110 cm)

Metales

En la cota -115 cm el Cu y el Zn tienen tendencias decrecientes mientras que el Cd a 0,03 y Pb a 1,74 tienen valores máximos. A -110 cm los cuatro elementos reducen sus contenidos con el Cu a 0,70, Zn a 1,23, Cd a 0,02 y Pb a 1,39 y todos menores que al inicio de la zona.

Isótopos

Encontramos la firma menos radiogénica a -115 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18191$ y $Pb_{208}/_{206}=2,13125$ y un valor máximo en el valor de Pb, próximo a su F.G, que puede ser indicativo de influencia antrópica.

LOI

Continúa la tendencia anterior de crecimiento en los contenidos orgánicos, consecuencia del mismo proceso.

Zona A5 (-105-60 cm)

Metales

Se puede apreciar un agrupamiento de altas concentraciones en los cuatro metales entre las cotas -105 y -80 cm. En este tramo A5 se encuentran por encima de los valores de F.G. los cuatro elementos y seis valores máximos, destacados. A -105 cm crecen los contenidos de todos los elementos, hallándose el Cu a 0,90, el Cd a 0,03 y el Pb a 1,86 y sobre sus F.G. A -100 cm hallamos los valores más elevados en el Cu con 0,97, Zn de 4,45 y Pb de 2,37 y junto con el Cd se encuentran sobre sus F.G. El Cd con 0,04 lo hace a -95 cm que junto con el Cu y Zn están sobre sus F.G. A -90 cm repunta el Zn con 2,00 que junto al Cd tienen los valores sobre sus F.G, mientras que a -80 cm destacan los cuatro elementos con Cu con 0,85, Zn con 2,68, Cd con 0,03, todos sobre sus F.G. y el Pb con 1,67. En la cota -75 cm tenemos valores mínimos en los cuatro elementos. A -70 cm sobresalen el Cu con 0,88 y el Cd con 0,02 creciendo el Zn y Pb con menor entidad mientras que a -65 cm destacan el Zn con 2,47 y el Pb con 1,94, a la vez decrecen el Cu y Cd. En la cota 60 cm todos los elementos excepto el Zn alcanzan el menor valor de A5.

A pesar de estos valores máximos la tendencia de las concentraciones en el tramo es decreciente, consecuencia de la disminución de las emisiones contaminantes.

Isótopos

La firma menos radiogénica del tramo la tenemos a -90 cm y presenta unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18090$ y $Pb_{208}/_{206}=2,13288$ coincidente con una disminución del Pb, pero a -100 cm las ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18131$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10560$ sí coinciden con un valor máximo del Pb y sobre su F.G, característica propia de posible influencia antrópica.

LOI

Hasta los -95 cm prosigue el incremento de M.O hasta el 52%, con predominio de fase orgánica y a partir de aquí y hasta el final del tramo se reducen los contenidos en M.O de forma oscilante hasta el 17% a -60 cm. Esto presupone unas condiciones climáticas menos favorables al crecimiento vegetal y más proclive a procesos erosivo-sedimentarios.

Zona A6 (-55-45 cm)

Metales

En la cota -55 cm se aprecia una caída en las concentraciones del Cu a 0,55 y Zn a 1,60, por el contrario, se incrementan en Cd a 0,01 y Pb a 1,49. A -50 cm tenemos un máximo con el Cd a 0,019, Cu a 0,84, Pb a 3,9 junto al crecimiento del Zn a 2,47 y estos tres últimos sobre sus F.G. A -45 cm se produce una disminución de contenidos en Cu a 0,68, Cd a 0,017, Pb a 1,50 y un incremento en el Zn a 3,05 y sobre su F.G., que se inició en la cota de -75 cm. A partir de este tramo, se aprecia un incremento considerable en las concentraciones metálicas hasta el techo de la formación turbosa. Todos los metales excepto el Cd se encuentran sobre sus F.G y se originan por procesos de contaminación.

Isótopos

A pesar de encontramos la firma menos radiogénica a -55 cm con unas ratios isotópicas de $Pb_{206}/_{207}=1,17712$ y $Pb_{208}/_{206}=2,14496$ estos no coinciden con un valor máximo del Pb, aunque a -50 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,17730$ y $Pb_{208}/_{206}=2,12068$, parecidos a los anteriores, sí coinciden con un crecimiento muy importante del Pb sobre su F.G y estas son características propias de fase antropogénica.

LOI

Se inicia de nuevo una tendencia de enriquecimiento orgánico, con un repunte a -50 cm al 37% de M.O. Esto supone una disminución en los procesos sedimentarios con un mayor desarrollo vegetativo.

Zona A7 (-40-5 cm)

Metales

En este último tramo repuntan los valores de los cuatro metales hasta el techo de la formación turbosa, crecimiento iniciado en la cota -50 cm de la zona A6, e incluye de manera creciente las mayores concentraciones metálicas del sondeo y que se mantienen sobre sus valores de F.G. A -40 cm solo se reduce el valor del Cu de manera puntual, el resto de elementos se incrementan, destacando el Zn a 3,33 y Cd a 0,03 con los valores sobre sus F.G. A -35 cm continúa el crecimiento de Cu, aunque destacan el Zn a 4,6, Cd a 0,06 y Pb a 2,37 y sobre sus F.G. El primer valor máximo a -30 cm es Zn con 6,30, mayor valor de todo el sondeo, desde aquí reduce las concentraciones, siendo valores destacados el Cd a 0,10 y Pb a 5 que incrementan de modo considerable sus valores. Desde esta cota y hasta la superficie todos los elementos mantienen sus valores sobre los F.G. A -25 cm destacan el Cu a 1,28 y Cd con 0,11, aunque el Pb a 5,94 sigue creciendo. A -20 cm sólo crece el contenido del Pb a 6,39. El tercer repunte a -15 cm pertenece al Zn con 4,86 y al

Cd con 0,10, aunque el Cu con 1,18 y el Pb con 8,46 continúan incrementándose. El último máximo a -10 cm corresponde al Cu con 1,18 y al Pb con 8,88, aminorándose las concentraciones de Zn a 4,26 y Cd a 0,09. A -5 cm se aprecia un decaimiento en las concentración de los cuatro analitos, destacando el Pb a 7,75 que representa el 13%. Los cuatro metales tienen las concentraciones más altas del sondeo, como cabría esperar, al concentrarse en la zona superficial de la turbera los mayores niveles de contaminación.

Isótopos

El valor isotópico menos radiogénico del tramo se encuentra a -10 cm y corresponde con $Pb^{206}/^{207}=1,15519$ y $Pb^{208}/^{206}=2,14179$ en coincidencia con la máxima concentración de Pb de todo el sondeo. Esta es una característica propia de fase antropogénica.

LOI

Los contenidos orgánicos continúan creciendo hasta los -15 cm, apreciándose una disminución de los procesos sedimentarios y un mayor desarrollo vegetativo, consecuencia como en el tramo anterior de condiciones climáticas más favorables. A partir de esta cota se aprecia una disminución en los contenidos de M.O que se hace más notoria a techo de la formación, -5 cm, probablemente como consecuencia de la actividad ganadera.

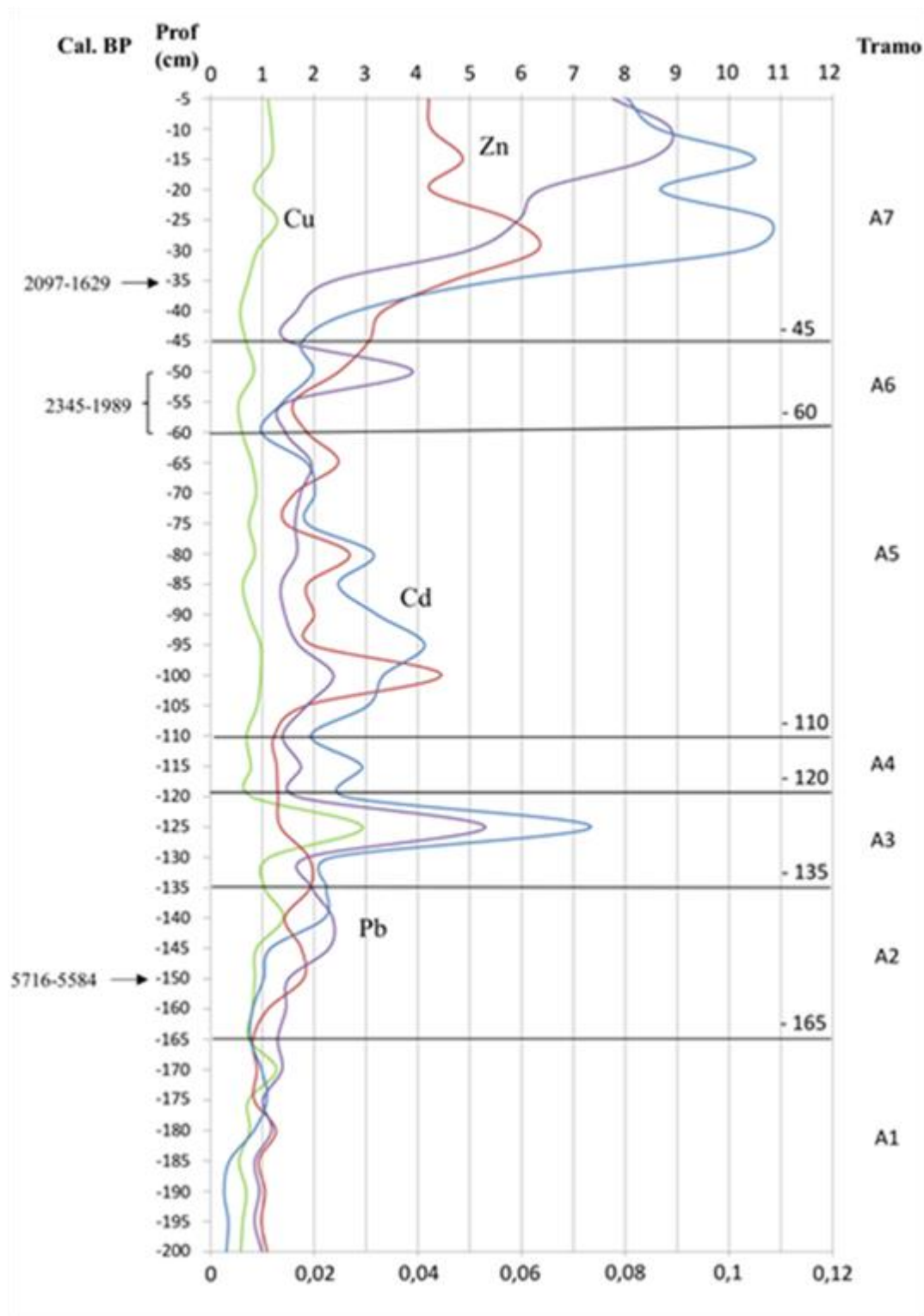


Fig.3.5. Arxuri: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos

3.1.6 Correlaciones entre elementos

La correlación de Pearson de los analitos se ha llevado a cabo en un único tramo, con el objeto de comprobar posibles relaciones entre los elementos estudiados (Tabla 3.2).

Los números en negrita nos indican alta correlación (superior a 0,7 tanto positivo como negativo).

Se puede apreciar que un elemento no metálico como el LOI, tiene una alta correlación con el Cu y menos intensa con el Cd. La profundidad mantiene una correlación alta con el Zn y el Cd y con el Pb algo menos intensa. El resto de metales mantienen entre el Cd y el Zn y entre el Pb y el Cd unas correlaciones muy altas, superiores a 0,8. Entre el Pb y el Zn la correlación es alta.

La correlación es alta y negativa entre el Pb y el isótopo Pb 206/207.

	Prof.	LOI	Pb208/206	Pb206/207	Cu	Zn	Cd	Pb
Prof.	1							
LOI	0,35146	1						
Pb208/206	0,46226	0,13723	1					
Pb206/207	-0,6139	-0,4732	-0,7340	1				
Cu	0,05794	0,69149	0,09121	-0,2888	1			
Zn	0,78601	0,33653	0,34409	-0,5670	0,10910	1		
Cd	0,71184	0,61944	0,44295	-0,6439	0,45382	0,84313	1	
Pb	0,65978	0,49286	0,54357	-0,7168	0,46903	0,71589	0,89200	1

Tabla 3.2. Matriz de correlación de elementos normalizados para Arxuri

3.1.7 Análisis multivariante

La interpretación del análisis multivariante de los resultados de análisis de muestras de la turbera Arxuri PC2 vs PC1 describe el 73% del modelo (Fig.3.6).

En este análisis se desestima la muestra de -10 cm por tener mucho peso en el modelo estadístico, con un comportamiento muy diferente respecto del resto de las variables. De este modo se ha podido reflejar la información de manera más nítida.

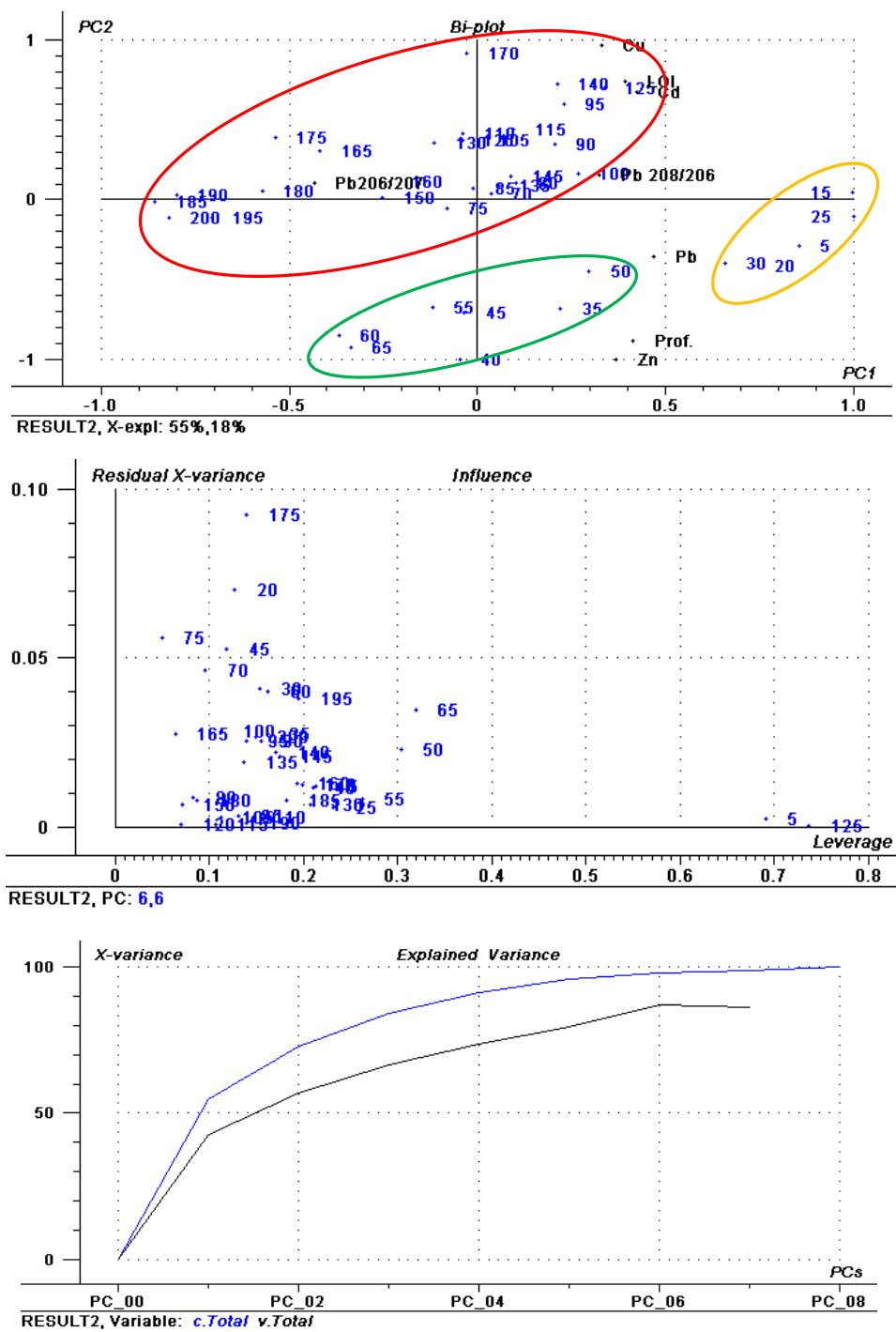


Fig.3.6. Análisis multivariante de Arxuri PC2 (18%) versus PC1 (55%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc

Las muestras que se agrupan en la elipse roja corresponden a las más profundas del sondeo, entre -200 cm y -70 cm, y contiene 27 muestras más influenciadas por el LOI, Cu, Cd, Pb206/207 y Pb208/206. La variable más centrada es el Pb206/207 que influye

de un modo más homogéneo en este conjunto. Estas muestras tienen influencia del PC1 y del PC2. Las muestras contenidas en la elipse verde, tienen más influencia del PC2 que del PC1, entre -65 cm y -35 cm, están influenciadas de manera análoga por los Pb206/207 y Pb208/206, al igual que ejercerían influencia Pb, Zn y profundidad. Estas tres últimas variables también influyen sobre la elipse amarilla que contiene a las muestras más superficiales, entre -30 cm y -5 cm, aunque en mayor medida lo hace el Pb seguido por la profundidad, Zn y Pb208/206. Se puede decir que las agrupaciones verde y amarilla asocian las muestras más influenciadas por Pb, Zn, profundidad, Pb208/206 y en menor medida Pb206/207. De igual modo concentran los mayores contenidos metálicos del sondeo. Estos resultados son coincidentes con la información aportada por el resto de las fuentes.

3.1.8 Síntesis y correlación de resultados para Arxuri

Una vez realizado el análisis de datos, se ha obtenido trazabilidad isotópica con el 95% de confianza en las muestras correspondientes a las siguientes profundidades, medidas en cm:

-180, -160, -130, -110 y -35.

Como consecuencia de lo altos valores de metales, obtenidos en determinadas muestras, se puede decir que algunas se corresponden con un posible origen antropogénico (Fig.3.7).

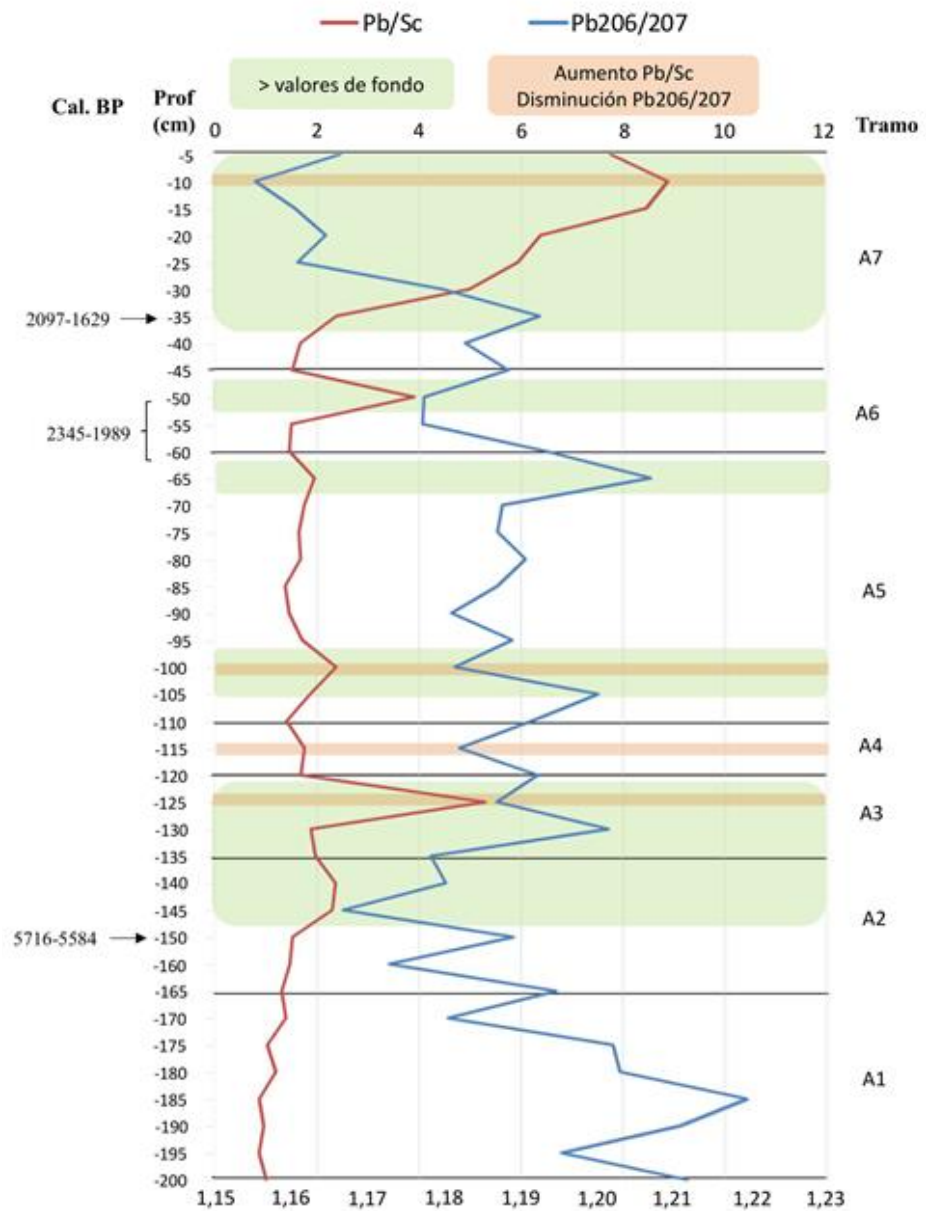


Fig.3.7. Arxuri: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)

3.2 TURBERA DE BALTSAGORRIETA (Esteribar, Navarra)

3.2.1 Localización y descripción del depósito

La turbera de Baltsagorrieta se localiza en el término municipal de Esteribar, junto al límite con el de Anue², donde se ubica en sus proximidades la turbera de Gesaleta.

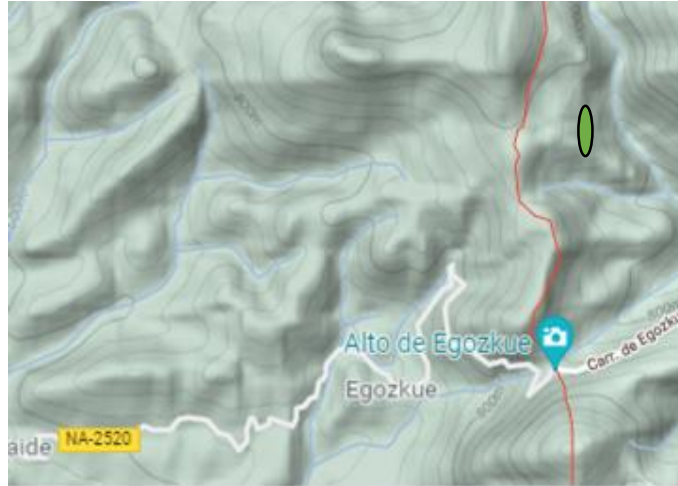


Fig.3.8. Mapa de ubicación de Baltsagorrieta

Ocupa un rellano de ladera (Fig.3.8), cerca de la cabecera de un barranco y se diferencian dos zonas unidas por una pendiente cubierta de hayas, pinos y matorral (helechal-argomal). La superior es una zona bastante seca mientras que la otra, la más grande, tiene cierta pendiente, está encharcada y es donde se ha formado la turbera (Heras *et al.*, 2006). En total (Fig.3.9), alcanza una extensión de 2'69 hectáreas.



Fig.3.9. Imagen aérea del humedal

² Coordenadas geográficas: 42°58'53,9'' N, 1°33'44,4'' W y 950 a 981 m.s.n.m de altitud.

Como se puede apreciar en el mapa geológico de la Fig.3.10 (Faci y Galán –dir-, 1995), ambos depósitos se han formado sobre materiales del Complejo Urgoniano y Supraurgoniano perteneciente al Aptiense-Albiense del Cretácico inferior. Los materiales están constituidos por areniscas de color claro, con restos carbonosos, alternando con margas. En la base se intercalan bancos de conglomerados, mientras que hacia el techo, el grano decrece y el cemento es arcilloso. Los términos más altos de este conjunto de areniscas y conglomerados, que comprenden todo el Albiense, pasan lateralmente a margas pizarrosas con esporádicas intercalaciones de areniscas y calizas (serie flysch) del complejo supraurgoniano. Desde el punto de vistas estructural, Baltsagorrieta se sitúa sobre un cabalgamiento de orientación E-O. El contexto geológico de la zona se enmarca en materiales desde el Carbonífero hasta el Eoceno inferior. Desde el punto de vista de la hidrogeología, los materiales más permeables y recargantes son las calizas y dolomías del Triásico y las areniscas y conglomerados del Cretácico inferior, con una permeabilidad media-baja. Los materiales impermeables se corresponden con las lutitas del Triásico con una permeabilidad media-baja y las margas del Cretácico superior (Heras *et al.*, 2010-2011), con una permeabilidad muy baja. La alimentación hídrica de estas turberas con agua subterránea, además de la pluvial, hace que se puedan considerar como minerotróficas. Desde el punto de vista hidrogeológico está activa y presenta un único drenaje, en un punto donde el depósito de turba termina bruscamente, y se detectan emanaciones de metano y sulfhídrico (Heras *et al.*, 2010-2011).

- EOCENO INF.: - Ierdiense-213.-Calizas tableadas y alternancia de calizas y margas
- PALEOCENO: - Montiense-207.-Calizas y calizas con intercalaciones margosas
- CRETÁCICO SUP.: - Maastrichtiense-189.-Margas
- Campaniense-184.-Margas y areniscas calcáreas
- CRETÁCICO INF.: - Aptiense-135.-Areniscas y conglomerados
- TRIÁSICO: - Muschelkalk-107.-Dolomías y calizas
- Buntsandstein-103.-Areniscas, conglomerados y lutitas rojizas
- CARBONÍFERO: - Westphaliense-49.-Pizarras arenosas, grauwacas y conglomerados

Rocas subvolcánicas-1.-Ofitas

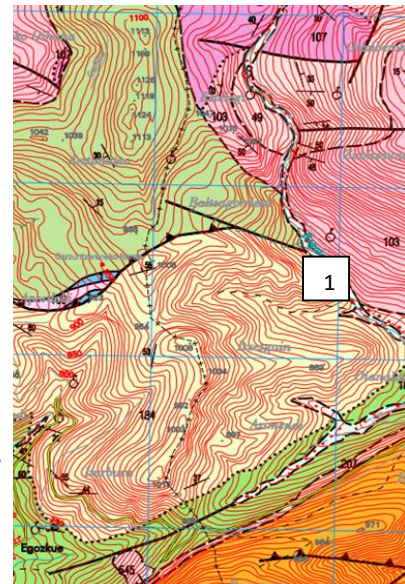


Fig.3.10. Mapa geológico de Olagüe con la turbera Baltsagorrieta (1)

3.2.2 Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)

La turbera Baltsagorrieta se caracteriza por la tendencia creciente de los contenidos orgánicos desde el muro de la formación hasta los -300 cm, y la alta concentración orgánica que mantiene entre los -300 y los -23 cm de profundidad, no se aprecia hiato sedimentario.

Como se puede apreciar en el perfil de LOI (Fig.3.11), en el muro de la formación turbosa a -447 cm tenemos el 7% de M.O en el sedimento más litogénico. A partir de esa cota, el contenido en M.O. se incrementa claramente hasta los -153 cm, cota hasta la cual tenemos una variación amplia y creciente del contenido de M.O. en el sedimento. Desde la cota -332 cm y hasta la superficie observamos una alternancia de los contenidos de M.O. con unos rangos de valor entre el 56% en la zona menos turbosa hasta el 97% a -113 cm. Hacia el techo de la turbera, se presenta un menor contenido orgánico a partir de los -18 cm.

Entre -447 y -297 cm

En el muro de la formación turbosa a -447 cm, tenemos la muestra más mineral del sondeo, compuesta de un sedimento de facies arenosa que se corresponde con el Tardiglaciario que paulatinamente se irá enriqueciendo en M.O en la medida que se va produciendo la deglaciación con una lenta recuperación de temperaturas que alcanzará los -297 cm y que tuvo una duración, en este tramo, de alrededor de 4300 años. La tendencia ascendente de los contenidos de M.O. no se produce de un modo constante, y la alteración de sus valores quizás pueda relacionarse con la sucesión de eventos climáticos que define a este periodo.

Entre -297 y -243 cm

La tendencia ascendente de los valores de LOI, de manera oscilante hasta los -243 cm, coincide en el marco cronológico con el último periodo de deterioro climático del Tardiglaciario (Dryas reciente). Cabe la posibilidad que los descensos de M.O. observados a -288 cm y -248 cm puedan asociarse a momentos más intensos de este periodo.

Entre -243 y -167 cm

La dinámica de esta fase se caracteriza por una evolución en dientes de sierra, con unos valores estabilizados entre 75% y 94%. Si continuamos con la hipótesis de relacionar las variaciones de las concentraciones de la materia orgánica con la dinámica climática, este registro podría asociarse a algunos de los eventos climáticos del Holoceno inicial.

Entre -167 y -153 cm

En esta zona se alcanza el máximo valor de M.O. (98'8%), a -153 cm de profundidad aunque nos situamos ya en el Holoceno medio, las amplitudes de los dientes de sierra de la dinámica del LOI puede llegar a ser, en ocasiones, superior a las de la zona precedente.

Entre -153 y -133 cm

A partir de los -148 cm aproximadamente se puede situar el comienzo del período Atlántico, templado y húmedo, con menor abundancia de procesos erosivos, lluvias más regulares, pero de carácter menos tormentoso y una probable recuperación arbórea del territorio, que también que sería correspondida con un menor uso de estos recursos hasta el final del Neolítico, a los -73 cm. Continúa un descenso del clima destacable, que no se recupera hasta el final del tramo.

Entre -133 y -63 cm

Desde los -133 cm hasta los -33 cm tenemos una mayor concentración de M.O, oscilante pero que varía entre un rango de valores menor que está indicando un clima más cálido y menos cambiante que el anterior hasta los -168 cm. En este tramo encontramos seis repuntes de temperatura que se alternan con cinco periodos fríos, más suaves que los anteriores, aunque de tendencia descendente y situando en el repunte a -73 cm el inicio del período Subboreal de clima seco.

Entre -63 y -28 cm

Tenemos el período frío más dilatado, que coincide con el Holoceno final.

Entre -28 y -3 cm

Esta zona, correspondiente al Holoceno reciente, presenta un claro descenso del contenido orgánico entre -23 y -8 cm. Dada la evolución paleoclimática de este periodo, en la que destacan dos periodos tan opuestos como el Periodo Cálido Medieval y la Pequeña Edad del Hielo, es difícil asociar este retroceso tan

continuo y pronunciado del LOI sólo a condiciones climáticas. En la última muestra, tiene lugar una tímida recuperación.

Teniendo en cuenta todo el sondeo, el contenido de Sc mantiene una correlación regular con la LOI ($r: 0,51$).

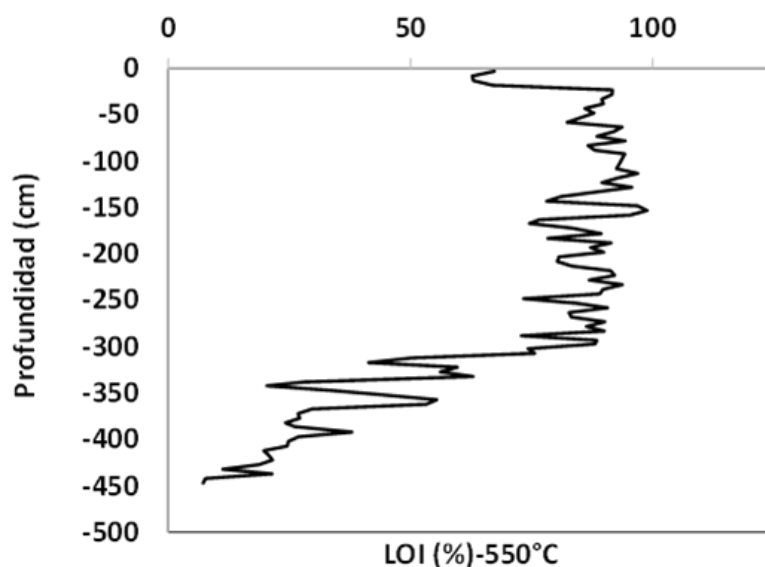


Fig. 3.11. Baltsagorrieta: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C

3.2.3 Análisis de metales

Entre -447 y -402 cm

Las concentraciones metálicas oscilan dentro de un rango de valores bajo, como cabría esperar en este tramo. A excepción de dos muestras a -437 cm y -417 cm, donde Zn y Cd tienen valores superiores al F.G, el 80% de las muestras mantienen bajas concentraciones metálicas.

Entre -402 y -322 cm

Todos los metales superan valores de F.G y presentan contenidos excepcionalmente altos hasta -332 cm. Las mayores concentraciones metálicas aparecen en cotas bajas, hasta -386 cm, teniendo el Zn una prolongación hasta -397 cm, que puede deberse a procesos de migración desde cotas superiores (Tyler 1978; Elisabeth *et al.*, 1979) favorecida por la facies arenosa de este tramo y

limitado por la facies arcillosa, más compacta y menos permeable, que se observa entre -432 y -372 cm (Shotyk, 1996ab; Monna, 2004). El Cu y el Zn, son dos elementos constituyentes de las plantas y considerados como metales móviles, susceptibles de reposicionarse (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997). El origen de estas concentraciones, asociadas a una baja riqueza orgánica, está relacionada con su entorno geológico.

Entre -322 y -283 cm

Hallamos valores reducidos, característica que se mantiene hasta los -283 cm y donde tenemos algunos de los contenidos metálicos más bajos del sondeo.

Entre -283 y -263 cm

Contamos con valores de Cu y Pb sobre sus F.G. A partir de -327 cm, aproximadamente, hasta -263 cm el sedimento orgánico tiene una facies más arcillosa.

Entre -263 y -183 cm

En este tramo hay valores de Cu, Zn, Cd y Pb sobre sus F.G y aunque resultan destacables son inferiores a las detectadas entre -402 y -317 cm.

Entre -183 y -128 cm

Nos encontramos con un crecimiento del Pb muy reseñable a -172 cm, de tendencia decreciente, por contra el Cu y Zn verán incrementados sus contenidos. Todos los metales tienen valores sobre sus F.G desde los -178 cm.

Entre -128 y -98 cm

Las concentraciones de los cuatro metales tienen tendencia creciente y todos los valores están por encima de sus F.G.

Entre -98 y -43 cm

Los cuatro metales se encuentran con los valores sobre sus F.G entre -92 y -63 cm y se mantienen el Cu y Pb hasta los -48 cm. En este tramo se tienen las mayores concentraciones de metales analizados entre -78 y -73 cm, como consecuencia de la contaminación, reduciendo sus contenidos al final del mismo.

Entre -43 y -3 cm

Destaca el descenso en las concentraciones de Cd y Zn, con un pequeño incremento del Cu desde los -13 cm y sobre todo los valores muy reseñables de

la concentración de Pb, muestra inequívoca del aumento en los niveles de contaminación.

3.2.4 Análisis de isótopos de plomo

Las muestras han sido analizadas a lo largo de todo el sondeo y si observamos la relación isotópica de Pb206/207 sobre la profundidad y los valores estadísticos podemos ver que varían entre un máximo de 1,21704 y un mínimo de 1,07583, con una media de 1,18927. La relación isotópica de Pb208/206 en todo el sondeo varía entre un máximo de 2,15108 y un mínimo de 2,02557. Los rangos de variabilidad que muestran ambas ratios difieren algo, lo que se corresponde con un número de fuentes de emisión algo mayor. Las ratios Pb206/207 se encuentran muy cercanas entre sí, mientras que las ratios Pb208/206 están más dispersas. Hay una mayor variación de isótopos Pb208 que del resto, en consecuencia, debemos pensar en una influencia litológica rica en Th, como origen del Pb y cuyo producto es el Pb208.

Los contenidos de Pb vs ratio Pb206/207 muestran (Tabla 3.4) que no hay correlación y su valor es negativo, esto es normal dado que las altas concentraciones en Pb comprendidas entre los -172 cm y los -3 cm son las que concentran la mayor parte de las bajas firmas radiogénicas de Pb206/207 de un total de -447 cm; en consecuencia, se puede pensar que un mayor contenido de Pb puede proceder de fuentes antropogénicas sobre todo a partir de los -92 cm, haciendo que las muestras sean menos radiogénica. La correlación entre el Pb208/206 y el Pb206/207 es regular -0,51 y negativa y entre el Pb206/207 y la profundidad existe una correlación baja -0,33 y negativa, justificada de igual modo.

La información aportada por la interpretación isotópica se corresponde con los contenidos elementales estudiados y coincide con los mayores valores de los metales, que también se suelen encontrar sobre sus F.G. En esta investigación utilizamos el plomo emitido a la atmósfera, como un buen marcador en la zona para la metalurgia prehistórica local o regional como consecuencia de la alta sensibilidad a las bajas contaminaciones.

Los isótopos son el marcador de la fuente contaminante y que en ocasiones sufren grandes distancias de transporte (Klaminder *et al.*, 2003).

Se describen los valores menos radiogénicos, por tramos y su relación con las concentraciones de Pb.

Entre -447 y -98 cm

Encontramos nueve descensos de las ratios isotópicas relacionadas con concentraciones de Pb de origen natural.

Entre -92 y -73 cm

A -92 cm encontramos la firma menos radiogénica $Pb_{206}/_{207}=1,16339$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10552$ coincidiendo, entre -92 y -73 cm, con los máximos valores de los cuatro analitos sobre sus F.G. A -73 cm tenemos la mayor concentración de Pb del sondeo, a la vez que se produce un descenso de la ratio $Pb_{206}/_{207}=1,17522$ y el $Pb_{208}/_{206}=2,08893$ con un valor próximo a la media. Se produce un descenso de la ratio $Pb_{206}/_{207}=1,17522$ y el $Pb_{208}/_{206}=2,08893$ con un valor próximo a la media.

Entre -73 y -28 cm

Se mantiene una tendencia creciente en las ratios isotópicas, a la vez que se produce una tendencia decreciente de las concentraciones de plomo.

Entre -28 y -13 cm

A -13 cm hallamos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16774$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10030$ y el valor del Pb por encima del F.G, sin repuntar, pero incrementando sus concentraciones hasta los -3 cm. Estas pueden ser características propias de una fase de antropización a partir de los -92 cm, ya que desde esta cota casi todas las muestras tienen sus concentraciones metálicas por encima de sus F.G.

3.2.5 Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad

Para tener una idea de los valores que presentan los elementos analizados en este perfil, se ha confeccionado la Tabla 3.3, donde figura la media, mediana, valores mínimo y máximo, desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados normalizados con el Sc.

Metales	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Des. Estandar	Coef. Var
Cu	1,11	0,83	0,13	4,88	0,99	89,44
Zn	54,59	23,65	0,41	289,61	67,33	123,33
Cd	0,08	0,04	0,01	0,47	0,09	107,48
Pb	1,20	0,86	0,16	5,69	1,09	90,82

Tabla 3.3. Baltsagorrieta: medidas de tendencia central y variabilidad

Presentan valores altos los cuatro elementos Cu, Zn, Cd y Pb, siendo los de mayor contenido los del Zn.

Los coeficientes de variación (Coef. Var) en este perfil se muestran muy altos, por encima de 100 en el caso del Zn y el Cd; el Zn presenta el coeficiente de variación más amplio. En general se puede decir que en relación con el Cu, Zn, Cd y Pb los altos valores de los coeficientes de variación muestran una heterogeneidad destacable en los valores de la variable y teniendo unos valores semejantes el Pb y Cu.

La contribución antropogénica por comparación con la concentración natural, puede ser estimada normalizando las concentraciones totales de metales con un elemento conservador, que no tiene ningún origen antropogénico, como por ejemplo el Sc (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997). Por tanto, en adelante se entenderá que los valores de los elementos analizados se corresponden con los contenidos de los mismos normalizados con los valores del escandio (M/Cs), es decir, el comportamiento de los metales pesados considerados, Cu, Cd, Pb y Zn se ha normalizado las concentraciones de los análisis con la del Sc para disminuir la influencia natural y se reflejan superpuestos en la Figura 3.12. Como consecuencia de los elevados valores del Zn, se representa este analito en una escala diferente a la del resto de los componentes.

El *background* o valor de fondo geoquímico (F.G) indica el nivel de fondo o base local y límite superior de las concentraciones de fondo de elementos traza. En este caso la cuota superior de referencia C_m se corresponde con los valores de F.G que se ha estimado con un nivel de confianza del 95% (Fig.3.14). Estos valores son para el Cu 0,84, para el Zn 24,39, para el Cd 0,046 y para el Pb 0,87.

Para analizar la Fig.3.12, fragmentamos el testigo obtenido de -447cm de longitud en 10 tramos de diferente dimensión en función de los resultados obtenidos. Estos tramos se corresponden con las profundidades B1: -447-402 cm, B2: -397-327 cm, B3: -322-317 cm, B4: -312-283 cm, B5: -278-263 cm, B6: -258-183 cm, B7: -178-128 cm, B8: -123-98 cm, B9: -92-43 cm, B10: -38-3 cm. Las profundidades se han determinado a partir del gráfico de contenidos con normalización logarítmica para ver de manera más clara las tendencias.

Zona B1 (-447-402 cm)

Metales

Desde el fondo del sondeo las concentraciones metálicas oscilan dentro de un rango de valores bajo destacando por encima de sus F.G a -437 cm y a -417 cm el Zn y el Cd. Analizados los resultados tenemos seis repuntes, el primero a -447 cm con el Zn a 9,71 y Cd a 0,03, el segundo a -437 cm con el Zn a 34,76 y Cd a 0,08, el tercero a -432 cm con el Pb a 0,82, a -427 cm el Cu a 23,9 y Cd a 0,04, a -417 cm el Cu a 0,33, Zn a 26,71, Cd a 0,05 y Pb a 0,86 y por último a -407 cm el Cu a 0,28, Zn a 23,65 y Cd a 0,03. El 80% de las muestras mantienen bajas concentraciones metálicas.

Isótopos

En este intervalo podemos apreciar la firma menos radiogénica a -447 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18810$ y $Pb_{208}/_{206}=2,03681$. Todos los valores del $Pb_{206}/_{207}$ son muy superiores a la media y el Pb presenta concentraciones bajas, por lo que habría que atribuir un origen natural a estas concentraciones.

LOI

Partimos en el muro de la formación turbosa, con la muestra más mineral del sondeo, a partir de la cual se irá incrementando el contenido de M.O. hasta el final del tramo, con un repunte a -437 cm. Esta cambiante dinámica del contenido orgánico que presenta una tendencia ascendente, podría reflejar las oscilaciones medioambientales que definen este periodo del proceso de deglaciación iniciado.

Zona B2 (-397-327 cm)

Metales

Todos los metales presentan contenidos que superan a sus fondos geoquímicos. En el caso del Zn se dan concentraciones excepcionalmente altas en todo el tramo mientras que el Cu mantiene valores por encima del fondo hasta los -338 cm y el Cd y Pb los tienen entre -386 y -338 cm. Es de destacar la importante disminución en los contenidos de Zn a partir de la cota -332 cm. Podemos apreciar ocho repuntes de las concentraciones, el primero poco destacable -397 cm del Cd a 0,03, el segundo a -386 cm con la mayor concentración de Zn del sondeo a 289,61, Cd a 0,27 y Pb a 1,45, seguido a -372 cm del Cu a 0,99, a -362 cm el Zn 214,17 y Cd a 0,30, a -357 cm el Pb a 2,03, a 347 cm el Zn a 207,82, Cd a 0,25, Pb a 1,30, a -338 cm Cu a 0,58, Zn a 136,90, Pb a 1,33 y

por último a -332 cm el Cd a 0,02. Las mayores concentraciones en el caso del Zn se dan a cotas bajas, por encima de los -386 cm, pudiéndose apreciar dos valores más hasta los -397 cm mucho más bajos y que bien puede deberse a procesos de migración desde cotas superiores (Tyler 1978, Elisabeth *et al.*, 1979). En este tramo se acumulan riquezas muy altas y de tendencia decreciente a menor profundidad. Hay que considerar que el sedimento detrítico tiene en este tramo una facies arenosa que ha podido favorecer este proceso de migración y enriquecimiento en algunos niveles, quedando más limitado por la facies más arcillosa compacta que se observa entre los -432 y -372 cm, limitando la movilidad de los metales, sobre todo Zn y Pb (Shotyk, 1996; Monna, 2004).

Isótopos

Como consecuencia de los resultados, en este tramo, el valor menos radiogénico del Pb lo encontramos a -392 cm y presenta unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,17746$ y $Pb_{208}/_{206}=2,07031$ en coincidencia con un valor mínimo del Pb. A 357 cm volvemos a tener la firma isotópica más baja en $Pb_{206}/_{207}=1,18368$ y $Pb_{208}/_{206}=2,07851$, coincidiendo con un repunte del Pb. En estas ratios a -357 cm el $Pb_{206}/_{207}$ se mantiene próximo a la media y el $Pb_{208}/_{206}$ por encima por lo que se puede asociar a un origen mineras, proveniente del entorno geológico.

LOI

Continúa la fase climática de deglaciación con la misma dinámica alternante de la zona B1.

Zona B3 (-322-317 cm)

Metales

En este tramo el Cd mantiene los valores bajos con que finalizó el tramo anterior y a -322 cm encontramos las más altas concentraciones metálicas, manteniendo el Cu y el Zn valores por encima de sus F.G. Se aprecia un solo máximo a -322 cm con el Cu a 1,18, Zn a 24,67, Cd a 0,01 y Pb a 0,26. En general se trata de valores poco destacables del sondeo.

Isótopos

A -322 cm encontramos la firma menos radiogénica con los siguientes valores $Pb_{206}/_{207}=1,18594$ y $Pb_{208}/_{206}=2,02557$ en coincidencia con una concentración en Pb baja.

LOI

No hay variaciones en la dinámica del LOI, qué pese a momentos de regresión de la materia orgánica, mantiene la tendencia ascendente.

Zona B4 (-312-283 cm)

Metales

Destacan cuatro máximos, a -312 cm con el Pb a 0,26, a -307 cm el Cu a 0,58, a -302 cm el Zn a 8,65, Cd a 0,01 y a -293 cm Cu a 0,46 y Pb a 0,29, aunque poco destacables al corresponder con algunos de los contenidos más bajos del sondeo.

Isótopos

En esta zona encontramos la ratio menos radiogénica a -297 cm con unos valores de $Pb206/207=1,17783$ y $Pb208/206=2,08099$, coincidiendo con una disminución del Pb.

LOI

La tendencia ascendente tan acusada de los valores de materia orgánica que se observa a lo largo de todo el Tardiglaciador, culmina en esta zona, a -297 cm. Aunque se sigue manteniendo la dinámica de pulsaciones de regresión, en esta ocasión son de menor entidad, aunque nos encontramos en la última pulsación fría del último periodo glaciador.

Zona B5 (-278-263 cm)

Metales

Los valores más destacados por encima de sus F.G corresponden al Cu entre -278 y -268 cm y al Pb entre -278 y -273 cm. Hay que destacar dos máximos, a -278 cm el Cu a 3,72, Zn a 20,88 y Pb a 0,94 y en segundo lugar a -268 cm con el Zn a 22,15 cm y Cd 0,04.

Isótopos

Las menores ratios del Pb los encontramos a -278 cm con unos valores de $Pb206/207=1,17949$ y $Pb208/206=2,06451$ en coincidencia con un repunte del Pb sobre su valor de F.G, cuya presencia a esta profundidad, aun con una existencia muy baja de carbones, hay que atribuirlos a fenómenos de incendio al encontrarse el rango de valores isotópicos muy alto.

LOI

Desde la zona B5 (a partir de -327 cm) y durante esta zona, el sedimento orgánico se presenta con una facies más arcillosa. Continuamos dentro de la dinámica del último evento climático del Tardiglacial, que ya avanza la mejora del Holoceno.

Zona B6 (-258-183 cm)

Metales

Este segmento, que es el mayor del sondeo, cuenta con ocho repuntes máximos y comienza el primero a -253 cm con el Cu a 0,56, a -248 cm tenemos el Cd a 0,42, a 233 cm el Cu a 1,29, Cd a 0,09, a -228 cm el Zn a 72,30 y Pb a 1,29, a -223 cm el Cu a 1,30, a -213 cm el Cu a 1,48, Cd a 0,06 y Pb a 1,31, a -203 cm el Cu a 3,91, Cd a 0,05 y Pb a 1,08 y a -188 cm el Cu a 1,07, Zn a 7,13, Cd a 0,05 y Pb a 0,69. Los cuatro elementos coinciden superando los valores de fondo entre -233 y -228 cm y aunque resultan destacables sus concentraciones son muy inferiores a las detectadas entre -397 a -327 cm.

Isótopos

En el tramo encontramos la firma menos radiogénica a -193 cm con unas ratios de $Pb^{206}/^{207}=1,17321$ y $Pb^{208}/^{206}=2,08328$, en coincidencia con un valor del Pb bajo de origen natural.

LOI

Las muestras, en general, tienen un alto contenido orgánico, reduciéndose considerablemente la facies arcillosa, respecto a las zonas anteriores. Los retrocesos de M.O detectados entre -259 y -243 cm y entre -218 y -188 cm podrían relacionarse con algunos de los eventos de deterioro climático del Holoceno inicial.

Zona B7 (-178-128 cm)

Metales

Los valores máximos repuntan en seis ocasiones, en -172 cm el Pb a 5,03, en -167 cm el Cu a 1,13, Cd a 0,17, en -158 cm el Zn a 80,90, Pb a 2,65, en -153 cm el Cu a 1,82, Cd a 0,17, en -143 cm el Cu a 2,64, Pb a 1,79, en -133 cm el Cu a 2,63, Pb a 1,16. Por tanto, estamos ante un crecimiento del Pb muy destacable, con una señal decreciente, y por el contrario el Cu aumenta sus valores al igual que el Zn. Los valores de F.G son

superados por los cuatro elementos entre -167 y -133 cm, además, el Pb en las muestras de -178 a -172 cm y el Cd también a -172 cm.

Isótopos

A -158 cm encontramos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,07583$ y $Pb_{208}/_{206}=2,11316$ y coincidente con unos valores de los cuatro elementos superando sus fondos geoquímicos. La relación isotópica del $Pb_{208}/_{206}$ mantiene un valor muy por encima de la media, lo que induce a pensar en un origen mineral.

LOI

Esta zona se enmarca en el Holoceno medio y en ella encontramos la muestra con mayores concentraciones orgánicas de toda la secuencia de Baltsagorrieta (-153 cm), probablemente esta circunstancia pueda asociarse con la progresiva mejoría climática que caracteriza a este periodo. La zona B7 se adscribe al periodo del Holoceno medio, previo al Neolítico.

Zona B8 (-123-98 cm)

Metales

Los valores se presentan en tres repuntes máximos, en -123 cm el Cu a 1,12, en -113 cm el Cu a 1,61, Zn a 107,84, Cd a 0,15, Pb a 1,64 y en -103 cm el Cu a 2,12, Zn a 122,51, Cd a 0,23 y Pb a 1,89. Mantienen la tendencia creciente los cuatro analitos. Desde los -113 hasta -103 cm todos los valores están por encima de sus F.G, desde -128 hasta -118 cm se encuentran además el Cu, Zn y Cd.

Isótopos

Analizado el tramo vemos que a -108 cm tenemos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16635$ y $Pb_{208}/_{206}=2,07661$ y coincidente con los valores de los cuatro elementos por encima de sus fondos, aunque con el valor del Pb decreciente.

LOI

Continuamos con una dinámica similar a la precedente, con una ligera tendencia ascendente.

Zona B9 (-92-43 cm)

Metales

Los valores repuntan en cinco muestras, en -92 cm el Zn a 152,84 y Cd a 0,13, en -88 cm el Cu a 2,99 y Pb 1,50, en -78 cm el Cu a 4,26, Zn 277,24, Cd 4,88, en -63 cm el Cu a 4,88, Zn 28,32, Pb 3,45 y en -48 cm el Cu 1,18. Los cuatro metales se encuentran por encima del valor de F.G entre -92 y -63 cm y manteniéndose en los casos del Cu y el Pb hasta los -48 cm. En este tramo se encuentran las mayores concentraciones de los metales analizados entre -78 y -73 cm, como consecuencia de la contaminación, y que reducen sus contenidos al final del mismo.

Isótopos

A -92 cm encontramos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16339$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10552$ y que además coinciden entre -92 y -73 cm con los máximos valores del Cu, Zn, Cd y Pb por encima de sus fondos. Además, a -73 cm tenemos la mayor concentración de Pb del sondeo, a la vez que se produce un descenso de la ratio $Pb_{206}/_{207}=1,17522$ y el $Pb_{208}/_{206}=2,08893$ con un valor próximo a la media. Estas pueden ser características propias de una fase de antropización.

LOI

Desde los -92 cm, comienza el descenso del contenido orgánico que alcanza su mínimo a -83 cm y se recupera a los -78 cm. A partir de aquí se produce un pequeño retroceso hasta los -73 cm, que se recupera a los -63 cm. Hasta el final del tramo se corresponde con un periodo algo más frío y dilatado, que comienza a recuperar la temperatura a partir de los -58 cm. La dinámica de esta zona puede explicarse tanto por variaciones en las condiciones medioambientales como por la interferencia del ser humano.

Zona B10 (-38-3 cm)

Metales

En este último tramo contamos con cinco repuntes máximos, en -38 cm el Zn a 1,03 y Pb a 0,85, en -28 cm el Cu a 0,83, en -23 cm el Zn a 1,59, Cd 0,04 y Pb 1,43, en -13 cm el Cd a 0,07 y a -3 cm el Zn a 2,72, Cd 0,04 y Pb 3,94. Se mantienen con valores superiores a los fondos el Cu a -28 cm, el Cd a -13 cm y el Pb entre -28 y -3 cm. Destaca el descenso en las concentraciones de Cd y Zn, con un pequeño remonte del Cu desde los

-13 cm y sobre todo los valores muy destacable de la concentración de Pb, muestra inequívoca del incremento en los niveles de contaminación.

Isótopos

A 13 cm hallamos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb206/207=1,16774$ y $Pb208/206=2,10030$ y el valor del Pb por encima del F.G y un gran crecimiento, consecuencia de la contaminación.

LOI

En esta fase, nos encontramos con el descenso más acusado de las concentraciones de materia orgánica desde el Tardiglacial. A partir de -23 cm, el sedimento orgánico incrementa la fracción arcillosa, circunstancia que evidencia un notorio cambio en la evolución de la turbera durante el Holoceno reciente, aunque hay una pequeña recuperación a partir de los -8 cm. A pesar de la historia climática de esos últimos 3500 años, la creciente y cada vez más intensa presión humana, es la causa más probable de esta tendencia.

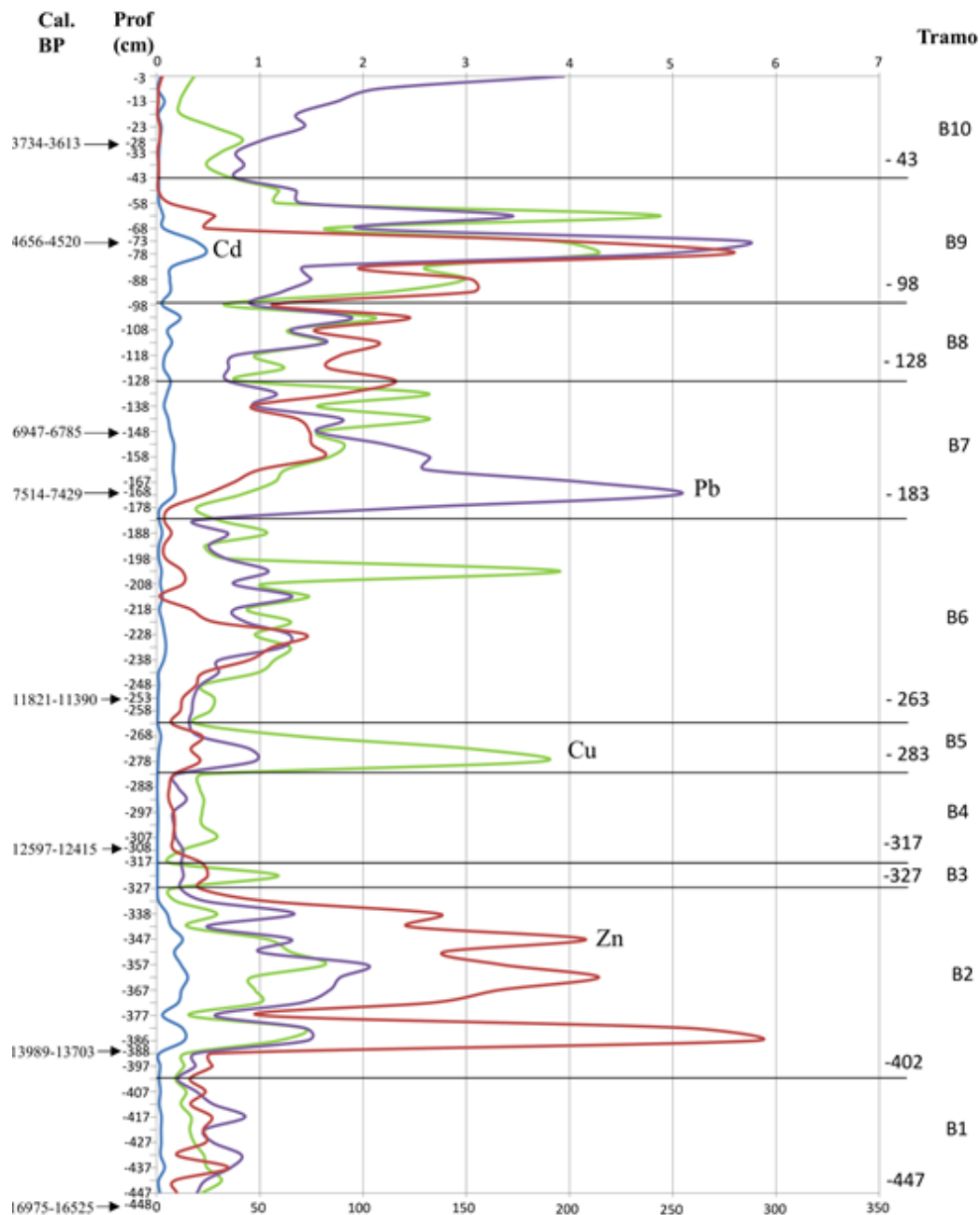


Fig. 3.12. Baltsagorrieta: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos

3.2.6 Correlaciones entre elementos

La correlación de Pearson de los analitos se ha llevado a cabo en un único tramo, con el objeto de comprobar posibles relaciones entre los elementos estudiados (Tabla 3.4).

Los números en negrita evidencian alta correlación (cerca o superior a 0,7 tanto positivo como negativo).

Puede observarse que un elemento no metálico como el LOI, guarda una alta correlación con la profundidad, asociándose de este modo con la materia orgánica. En el caso de los elementos metálicos puede apreciarse una alta correlación de 0,9 entre el Zn y el Cd al igual que el Cd con el Pb con un valor de 0,7. La regular correlación entre el Pb y el Zn, al igual que entre el Cu y el Zn se puede traducir en que la procedencia del Pb y del Cu no es la misma que la del Zn y que parte puede ser antropogénica.

	Prof.	LOI	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb208/206	Pb206/207
Prof.	1							
LOI	0,769	1						
Cu	0,3471	0,4114	1					
Zn	-0,088	-0,1433	0,3957	1				
Cd	0,0606	-0,0304	0,4782	0,8954	1			
Pb	0,4496	0,2333	0,5092	0,3819	0,6593	1		
Pb208/206	0,4101	0,3877	0,1808	0,1525	0,2259	0,3139	1	
Pb206/207	-0,33	-0,2866	-0,1914	-0,1173	-0,1932	-0,279	-0,5151	1

Tabla 3.4. Matriz de correlación de elementos normalizados para Baltsagorrieta.

3.2.7 Análisis multivariante

La interpretación del análisis multivariante de los resultados de las muestras de la turbera Baltsagorrieta. PC2 vs PC1 describe el 69% del modelo.

En la Figura 3.13 como se puede apreciar las muestras siguen una trayectoria, desde las más superficiales en la zona inferior del PC hasta las más profundas en la zona superior. Las muestras más superficiales, hasta los -58 cm tienen mayor influencia de la profundidad y LOI.

Estas muestras se agrupan mayoritariamente en la zona del PC1 +PC2-. Los metales tienen más influencia en el cuadrante de PC1+ PC2 +, sobre todo el Cu, Pb y Pb208/206 entre

-63 y -233, exceptuando -178, -183, -188, -193, -198 y -213 más influenciadas por LOI, profundidad y Pb206/207 y que se encuentran en PC1+PC2- . Se puede decir que las muestras con más influencia de contenidos de Cu y Pb están menos influenciadas por el LOI, la profundidad, el Cd y el Zn. El resto de muestras van reduciendo los contenidos metálicos hasta la -322, habiendo una mayor concentración de metales en el PC1-PC2+ pero sin ninguna influencia de variable. Estos resultados coinciden con la información aportada por el resto de las fuentes.

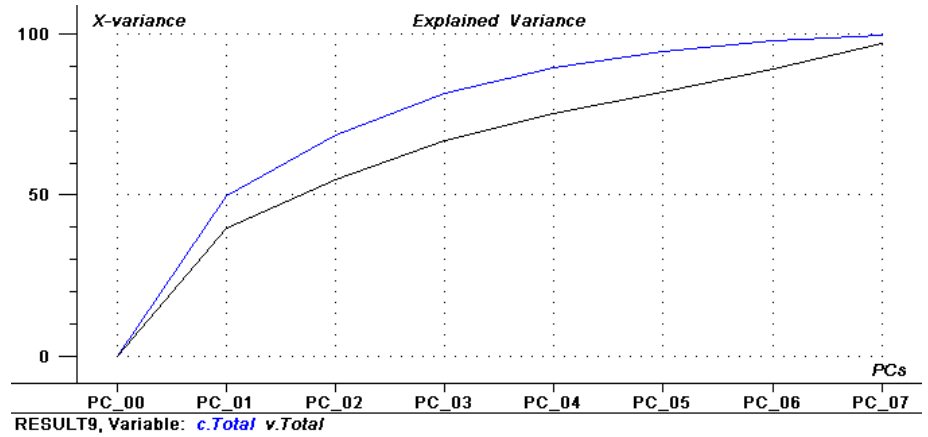
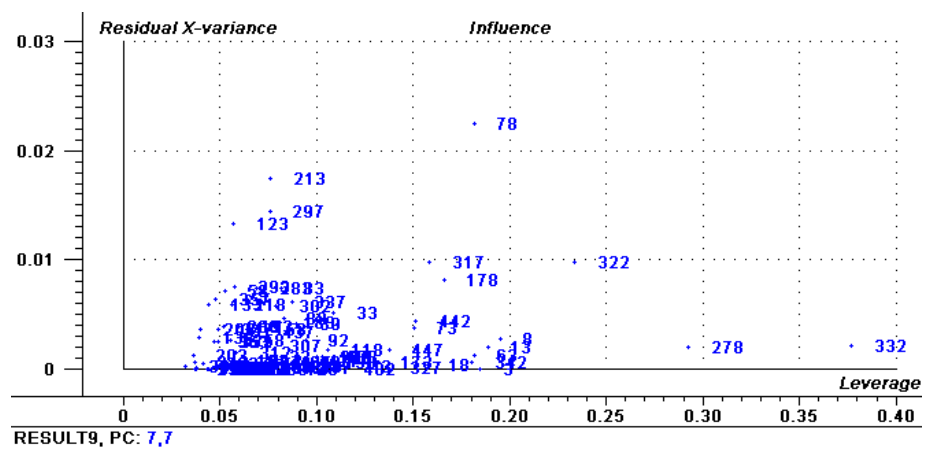
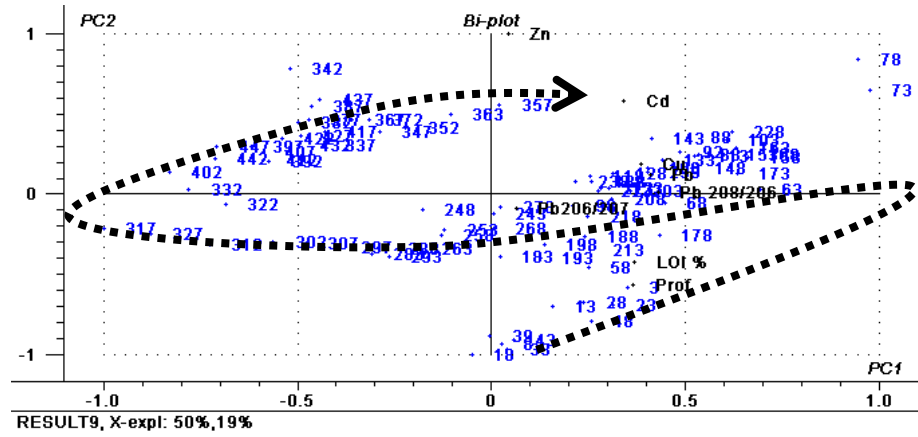


Fig.3.13. Análisis multivariante de Baltsagorrieta PC2 (19%) versus PC1 (50%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc

3.2.8 Síntesis y correlación de resultados para Baltsagorrieta

Una vez realizado el análisis de datos, se ha obtenido trazabilidad isotópica con el 95% de confianza en las muestras correspondientes a las siguientes profundidades, medidas en cm: -437, -397, -382, -377, -351, -338, -332, -327, -317, -307, -302, -253, -248, -223, -188, -153, -148, -123, -118, -103, -63, -58, -43, -33 y -23.

Como consecuencia de los resultados obtenidos se puede decir que hay una clara correlación entre los resultados obtenidos, con altas concentraciones metálicas, y su posible origen antropogénico (Fig.3.14).

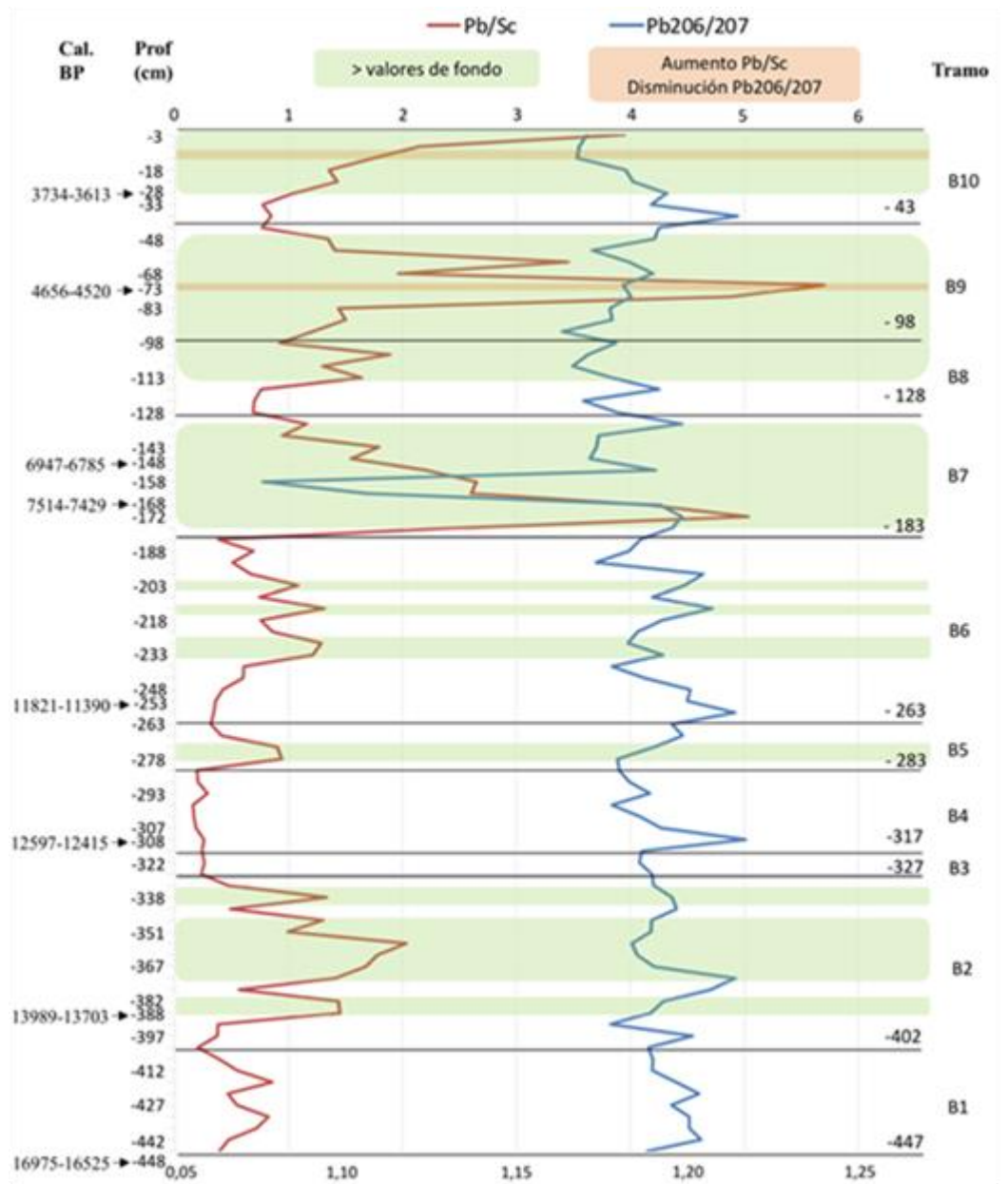


Fig.3.14. Baltsagorrieta: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)

3.3 TURBERA DE BELATE (Baztán / Ulzama, Navarra)

3.3.1 Localización y descripción del depósito

La turbera de Belate es el único de los depósitos de este trabajo que pertenece a la Vertiente Atlántica, aunque la parte del municipio de Ulzama, a través del río del mismo nombre, drena a la cuenca Mediterránea. Se encuentra en una compleja zona de la divisoria de aguas Atlántica-Mediterránea³, en un valle cerrado rodeado de montes (Fig.3.15) con altitudes entre 900 y 1400 m.

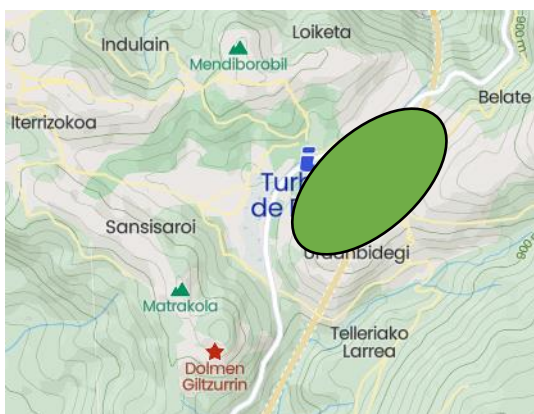


Fig.3.15. Mapa de ubicación de Belate

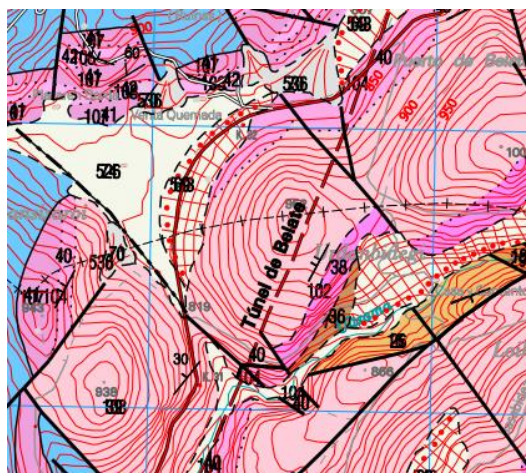
Su morfología se corresponde con una zona casi llana con una vaguada en la mitad norte (Fig.3.16). Parte del aporte hídrico es de origen subterráneo y procede de las laderas próximas, por este motivo el aporte de agua es superior al de las turberas ombrotóricas (Peralta *et al.*, 2015).



Fig.3.16. Imagen aérea del humedal

³ Coordenadas geográficas: 43° 2'30,4'' N, 1° 37'32,7'' W y 835 m.s.n.m. de altitud media.

La conservación de esta turbera no es buena y ha sufrido importantes afecciones derivadas, por ejemplo, de los canales de drenaje, de la presión ganadera y la construcción de vías de comunicación (Heras *et al.*, 2006), aunque los programas de recuperación que se están llevando a cabo en ella, empiezan a dar buenos resultados.



<div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; border: 1px solid black; background-color: white; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #90EE90; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #800080; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #FF69B4; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #FF4500; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #D2B48C; margin-right: 5px;"></div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #FF6347; margin-right: 5px;"></div> </div>	<p>CUATERNARIO: -Holoceno-526.-Cantos, gravas, arenas y arcillas</p> <p>CRETÁCICO INF.: -Aptiense-134.-Margas</p> <p>TRIÁSICO: -Muschelkalk-107.-Calizas y dolomías</p> <p>-Buntsandstein-103.-Areniscas rojas</p> <p>CARBONÍFERO: -Dinantiense -42.-Calizas y esquistos</p> <p>-41.-Calizas</p> <p>DEVÓNICO SUP.: -31.-Esquistos, areniscas y cuarcitas</p>
--	--

Fig.3.17. Mapa geológico del entorno de Belate

La estructura geológica de la zona está condicionada por la presencia de ofitas y una densa trama de fallas (Fig.3.17). El borde norte de este valle está formado por dolomías y calizas, donde están los principales sumideros de los arroyos del valle. Las areniscas rojas del Buntsandstein y algunas arcillas se encuentran en el sur y este, hallando al oeste ofitas y en el fondo del valle, los depósitos cuaternarios que están compuestos de cantos, gravas, arenas y arcillas (Faci –dir-, 1995a), en la llanura de inundación.

3.3.2 Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)

Los resultados obtenidos en la concentración orgánica, hacen ver que estamos ante una auténtica turbera y que presenta el mayor contenido orgánico de las estudiadas. Al no presentar hiato sedimentario, me ha permitido hacer una completa interpretación climática.

Como podemos apreciar en el perfil de LOI (Fig. 3.18), tenemos una variación muy amplia del contenido de M.O en el sedimento desde el 100 % que tenemos en diversas muestras comprendidas entre los -251 cm y los -106 cm en las zonas más turbosas y los 75,5% a -6 cm en la de menor contenido orgánico. Dado el alto contenido en M.O en las muestras y a tener una potencia superior al metro de M.O, podemos afirmar de este humedal que se trata de una auténtica turbera.

Entre -294 y -206 cm

A -294 cm tenemos una muestra con menor contenido orgánico que se corresponde con un sedimento turboso con raíces formado en un momento climático de menor temperatura. Los contenidos orgánicos se incrementan hasta valores máximos 100% a -206 cm, de manera oscilante con un rango de valores mayor entre 79% y 100%. Estos datos podrían corresponder con una mejora de las condiciones climáticas.

Entre -206 y -106 cm

Se presenta una sedimentación alternante con una menor variabilidad entre las muestras con mayor y menor contenido orgánico, que reflejarían cierta estabilidad medioambiental.

Entre -106 y -66 cm

Esta zona se inicia con un destacado descenso de la materia orgánica 83,5% a -91 cm. Aunque posteriormente, a -86 cm se recupera a 96%, no se alcanzan los porcentajes precedentes y la tendencia de los valores de LOI va a ser decreciente. Se reducen los contenidos orgánicos hasta el techo de la turbera a -6 cm con 75,5%.

Entre -66 y -6 cm

La tendencia descendente iniciada en la zona anterior culmina al final de la secuencia a -6 cm con el 75,5% aunque se observa un breve repunte a -21 cm. La evolución de esta zona, está relacionada con las afecciones humanas (por ejemplo, desecación) sufridas como consecuencia, fundamentalmente, de su uso con fines ganaderos (Heras *et al.*, 2010).

En la visión conjunta del sondeo, observamos que el contenido en Sc no mantiene una correlación con la dinámica de LOI ($r: -0,002$). Hay que destacar que el descenso en contenido orgánico desde los -106 cm es paliado, como es lógico, con un mayor aporte mineral que se puede justificar como una consecuencia de la deforestación del entorno, favoreciendo los procesos erosivos.

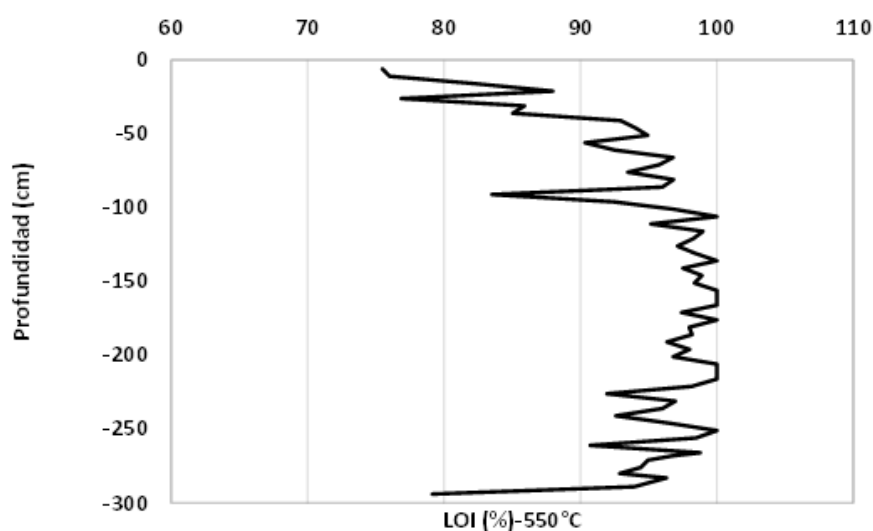


Fig. 3.18. Belate : resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C

3.3.3 Análisis de metales

A partir de los resultados analíticos se ha podido describir la interpretación de los mismos, atendiendo a su evolución en relación con la profundidad de cada muestra.

Entre -294 y -241cm

Desde la mayor profundidad de este sondeo, a -294 cm, y hasta los -241 cm, la tendencia de los contenidos metálicos es creciente. Su facies detrítica varía entre gravas limo-arenosas y turba, presentando anomalía cinco muestras con el Cu, que

parece guardar relación con el contenido orgánico creciente y cuatro muestras dispersas con el Cd desde los -289 cm.

Entre -236 y -111 cm

En el tramo comprendido entre los -236 cm y los -111 cm prosigue la tendencia creciente anterior y parecen guardar cierta relación los altos contenidos metálicos de Cu, Zn y Cd con el aumento de M.O. Destacan las mayores concentraciones del sondeo entre -166 cm y -111 cm en coincidencia con las mayores concentraciones orgánicas. A -111 cm crece mucho el valor del Pb, que sigue aumentando hasta el techo de la formación a -6 cm.

Entre -106 y -41 cm

Los valores del Pb se incrementan mucho, en concreto a partir de los -66 cm mantiene una señal con valores muy superiores a su F.G y a las del resto de metales, consecuencia del incremento en los niveles de contaminación. Las altas señales crecientes de Pb detectadas a partir de los -66 cm no guardan correlación con los contenidos orgánicos decrecientes, a pesar de tener valores altos. Esto hace pensar en el origen antropogénico de este metal contaminante.

Entre -36 y -6 cm

Tenemos sobre sus F.G el Cd a -26 cm y entre -16 y -6 cm y el Pb entre -31 y -6 cm, continuando con la tendencia creciente iniciada a 66 cm y que agrupa las mayores concentraciones del sondeo. Este crecimiento coincide con el decrecimiento orgánico que se produce desde los -51 cm. Al igual que en el tramo anterior, las altas concentraciones de Pb están ligadas a factores contaminantes que se acrecientan a techo de la turbera.

3.3.4 Análisis de isótopos

Las muestras han sido analizadas a lo largo de todo el sondeo y si observamos la relación isotópica de Pb²⁰⁶/207 sobre la profundidad y los valores estadísticos podemos ver que varían entre un máximo de 1,26213 y un mínimo de 1,06187 y con una media de 1,17625. La relación isotópica de Pb²⁰⁸/206 en todo el sondeo oscila entre un máximo de 2,22986 y un mínimo de 2,00968. Estos rangos son amplios y presentan algunas características que remarcar, aunque la variabilidad de ambos ratios es semejante. Esta variabilidad destacada en los valores isotópicos se corresponde con las diferentes fuentes de emisión.

Los contenidos de Pb vs ratio Pb206/207 muestran (Tabla 3.6) que no hay correlación y su valor es negativo, esto es normal dado que las altas concentraciones en Pb afectan sobre todo a los últimos 66 cm si lo comparamos con los 294 de profundidad total, en consecuencia, se puede pensar que un mayor contenido de Pb puede proceder de fuentes antropogénicas, haciendo que la muestra sea menos radiogénica. La correlación es prácticamente inexistente y de signo negativo entre Pb206/207 vs Pb208/206, justificada de igual modo.

La información aportada por la interpretación isotópica se corresponde con los contenidos elementales estudiados y coincide con los mayores valores de los metales, que también se suelen encontrar sobre sus F.G. En esta investigación utilizamos el plomo emitido a la atmósfera, como un buen marcador en la zona para la metalurgia prehistórica local o regional como consecuencia de la alta sensibilidad a las bajas contaminaciones.

Los isótopos son el marcador de la fuente contaminante y que en ocasiones sufren grandes distancias de transporte (Klaminder *et al.*, 2003).

Se describen los valores menos radiogénicos, por tramos y su relación con las concentraciones de Pb.

Entre -294 y -86 cm

Los valores menos radiogénicos de cada tramo, cinco en total, no coinciden con un valor máximo de contenido en Pb, es decir coinciden con un valor mínimo o con un repunte o crecimiento, en dos casos, y que no representan anomalía geoquímica. Por consiguiente, se trata de isótopos procedentes de fuentes naturales.

Entre -81 y -61 cm

Se detecta a -81 cm una disminución de $Pb_{206}/_{207}=1,17290$ y $Pb_{208}/_{206}=2,11376$ en coincidencia con un valor máximo del Pb, aunque por debajo del F.G.

Entre -56 y -6 cm

A -56 cm tenemos el ratio $Pb_{206}/_{207}=1,6542$ y $Pb_{208}/_{206}=2,11848$ en coincidencia con un valor del Pb muy destacable, al igual que ocurre a -41 cm con $Pb_{206}/_{207}= 1,15420$ y $Pb_{208}/_{206}= 2,12030$ con un valor del Pb máximo. A -6 cm hallamos el ratio menos radiogénico del sondeo $Pb_{206}/_{207}=1,14840$ y

Pb208/206= 2,08975 que coincide con la mayor concentración de Pb. Estos son características propias de fases de antropización, aunque desconocemos sus fuentes puesto que los isótopos son diferentes y cada uno tiene distinto origen.

Existe una relación clara entre las firmas isotópicas menos radiogénicas con los crecimientos de las concentraciones de Pb y las muestras más superficiales que han sufrido influencia antrópica.

3.3.5 Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad

Para tener una idea de los valores que presentan los elementos analizados en este perfil, se ha confeccionado la Tabla 3.5, donde figura la media, mediana, valores mínimo y máximo, desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados normalizados con el Sc.

Metales	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Des. Estandar	Coef. Var
Cu	6,4	5,1	0,6	20,5	4,3	67,7
Zn	20,5	10,6	1,1	121,1	24,6	120
Cd	0,12	0,09	0,025	0,52	0,077	66,1
Pb	4,3	1,1	0,3	35,3	7,5	174,3

Tabla 3.5. Belate: medidas de tendencia central y variabilidad

Presentan valores altos todos los elementos, teniendo valores más bajos el Cd destacando el Pb con el menor número de muestras sobre la media.

Los coeficientes de variación (Coef. Var) en este perfil se muestran altos sobre todo el Pb y el Zn, presentando más homogeneidad en el caso del Cu y el Cd. En general se puede decir que en estos cuatro analitos, los altos valores de los coeficientes del Pb y del Zn frente a los valores de los coeficientes del Cd y del Cu muestran una heterogeneidad destacable en los valores de la variable.

La contribución antropogénica por comparación con la concentración natural, puede ser estimada normalizando las concentraciones totales de metales con un elemento conservador, que no tiene ningún origen antropogénico, como por ejemplo el Sc (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997). Por tanto, en adelante se entenderá que los valores de los elementos analizados se corresponden con los contenidos de los mismos normalizados con los valores del escandio (M/Cs), es decir, el comportamiento de los metales pesados considerados, Cu, Cd, Pb y Zn se ha normalizado las concentraciones de los análisis con la del Sc para disminuir la influencia natural y se reflejan superpuestos en la Figura 3.19.

El *background* o valor de fondo geoquímico (F.G) indica el nivel de fondo o base local y límite superior de las concentraciones de fondo de elementos traza. En este caso la cuota superior de referencia C_m se corresponde con los valores de F.G que se ha estimado con un nivel de confianza del 95%. Estos valores son para el Cu 6,26, para el Zn 17,23, para el Cd 0,11 y para el Pb 3,12.

Para analizar la Fig.3.19, fragmentamos el testigo obtenido de 294 cm de longitud en 7 tramos de diferente dimensión en función de los resultados obtenidos. Estos tramos se corresponden con las profundidades BE1: -294-241 cm, BE2: -236-206 cm, BE3: -201-176 cm, BE4: -166-111 cm, BE5: -106-81 cm, BE6: -76-41 cm, BE7: -36-6 cm.

Las profundidades se han determinado a partir del gráfico de contenidos normalizados con el Sc para analizar las tendencias.

Zona BE1 (-294-241 cm)

Metales

En la cota más profunda de este sondeo, a -296 cm contamos con una datación de 8165-7981 cal BP y sobre él a -294 cm tenemos un valor máximo en el Pb de 1,02, seguido a -289 cm de tres valores máximos en el Cu de 4,62, Zn de 3,93 y Cd de 0,13. Encima, a -284 cm tenemos otra datación de 7514-7429 cal BP y sobre ella a -280 presenta un valor máximo el Cu de 4,62. A -271 cm tenemos un nuevo repunte en los valores del Cu de 6,56, Cd de 0,09 y Pb de 0,96. En la cota de -266 cm tiene valor máximo el Zn con 8,06. A -261 cm el Cu con 7,78, Cd con 0,13 y el Pb con 0,90. A -251 cm sólo repunta el Cu a 10,65 y a 246 cm el Zn con 12,01. El último repunte del tramo se presenta a -241 cm con el Cu a 8,06, el Cd a 0,12 y el Pb a 1,11. Como se aprecia la tendencia de los valores es creciente. En este primer tramo de naturaleza limo-arcillosa, presentan anomalía geoquímica cinco muestras con el Cu a partir de los -271 cm que parecen guardar relación con el contenido creciente de M.O y cuatro muestras dispersas del Cd desde los -289 cm.

Isótopos

En este tramo encontramos la firma menos radiogénica a -256 cm y presenta unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16074$ y $Pb_{208}/_{206}=2,06883$ que no coincide con un repunte del Pb y es atribuible a un origen natural.

LOI

Existe una tendencia creciente en los contenidos de M.O. desde los -294 cm y con valores que oscilan entre el 79% y el 100% a los -251 cm. El rango de valores de los

contenidos orgánicos coincide con las características paleoambientales de este periodo de Holoceno medio.

Zona BE2 (-236-206 cm)

Metales

Se mantienen por encima de los valores de F.G. el Cu, Zn y Cd. En la cota de -236 cm se aprecia un valor máximo en el Zn de 20,51 y encima a -216 cm tenemos una datación de 5880-5825 cal BP, los valores no vuelven a máximos hasta los -226 cm con el Cu a 8,31, el Cd a 0,26 y el Pb a 1,69. A -211 cm se aprecia un máximo en el valor del Zn con 26,67. Prosigue la tendencia anterior y parece que guardan cierta relación los altos contenidos metálicos de Cu, Zn y Cd con el aumento de riqueza orgánica.

Isótopos

En este tramo tenemos la relación isotópica más baja del sondeo a -226 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,06187$ y $Pb_{208}/_{206}=2,22986$, coincidente con un máximo de Pb, de origen natural, con un valor muy por debajo de su F.G y sumado a un incremento del contenido mineral en la muestra.

LOI

Continúa la tendencia al alza en los contenidos de M.O. que llegan a alcanzar el 100% a -211 cm hecho que podría reflejar el Optimo Climático del Holoceno medio.

Zona BE3 (-201-176 cm)

Metales

El valor del Pb repunta en -201 cm a 1,06 y alcanzando valores máximos en -181 cm el Zn a 121,12 y el Cd a 0,23. En la cota -176 cm repuntan los valores del Cu a 19,87 y el Pb a 0,76. El Cu tiene valores sobre su F.G en todo el tramo, mientras que el Zn y el Cd los concentran entre -191 y -176 cm y coinciden con valores muy altos de M.O.

Isótopos

Encontramos la firma menos radiogénica a -186 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,08592$ y $Pb_{208}/_{206}=2,14428$ en coincidencia con valores del Cu, Zn y Cd por encima de sus valores de fondo, pero con un valor mínimo de Pb. Esta signatura isotópica correspondería a un origen natural.

LOI

Se mantiene la tendencia creciente en los contenidos orgánicos del tramo anterior hasta valores máximos que nos hace pensar en un clima cálido, pero más regular, con más oscilaciones climáticas dentro de un rango de valores menor y por tanto de temperatura y humedad.

Zona BE4 (-166-111 cm)

Metales

Analizando el tramo, se puede apreciar a -161 cm un primer valor máximo del Zn de 69,63 y a -156 cm otro del Cd de 0,18. A -151 cm tenemos el Cu a 20,51, el Zn a 91,60 y el Pb a 1,88. En la cota -146 cm sólo repunta el Cd a 0,52 y a -141 cm el Zn a 65,69. A -136 cm repuntan el Cu con 11,18 y el Cd a 0,25, mientras que en -131 cm el Zn con 52,57 y a -126 cm el Cd con 0,16. En la cota -112 cm tenemos una datación de 3833-3685 cal BP y por encima, a -111 cm, dos valores máximos para el Cd con 0,11 y el Pb con 4,14. Entre las cotas -166 cm y -121 cm se concentran la mayor parte de las muestras del Cu, Zn y Cd con valores sobre los F.G, tendencia que ya se inició en el tramo anterior y además cuentan con los valores más altos de todo el sondeo. El Pb solo tiene a -111 cm su concentración sobre el valor de F.G y aunque se aprecia un incremento entre -161 cm y -141 cm es a partir de -111 cm que los contenidos crecen hasta el techo de la turbera de manera importante. Prosigue la coincidencia de las altas concentraciones metálicas con los altos contenidos orgánicos.

Isótopos

Encontramos la firma menos radiogénica a -121 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,08621$ y $Pb_{208}/_{206}=2,02966$ coincidente con el valor del Zn por encima de su fondo geoquímico aunque con el Pb lo hace con un valor mínimo. Al igual que en el tramo anterior este isótopo de origen desconocido, es de procedencia natural. Tenemos una gran variabilidad en el rango isotópico, denotando una mayor dispersión en el origen.

LOI

En este tramo se concentran los mayores valores de M.O. de todo el sondeo, llegando a alcanzar cuatro muestras su valor máximo. Prosigue la tendencia en el ambiente climático cálido del tramo anterior

Zona BE5 (-106-81 cm)

Metales

En este tramo están por encima de los valores de fondo los cuatro elementos, aunque de manera puntual. El primer elemento que presenta un máximo, es el Cu con 5,14 a -106 cm y a -101 cm lo hacen el Zn con 28,16 y el Cd con 0,11. A -96 cm repunta el Pb a 7,01 y a -91 cm el Cu a 4,29, el Zn a 9,46 y el Cd a 0,07. En -81 cm se incrementan todos, el Cu a 8,09, el Zn a 27,63, el Cd a 0,09 y el Pb a 2,17. Los valores del Pb suben de manera notoria como consecuencia de la contaminación.

Isótopos

En esta zona destacan dos cotas, la primera a -101 cm que presenta una firma radiogénica baja de $Pb206/207=1,16361$ y $Pb208/206=2,11958$ con un pequeño incremento del Pb hasta 1,99 que no coincide con un máximo, e igualmente una segunda cota a -81 cm donde encontramos una firma radiogénica más baja de $Pb206/207=1,17290$ y $Pb208/206=2,11376$ y con repunte del Pb que a pesar de tener un valor inferiores al F.G su crecimiento es importante y propio de una fase de antropización puesto que también se encuentra dentro de un rango de valores isotópicos reducido y de naturaleza decreciente que se da hasta el techo de la turbera.

LOI

En esta zona se inicia el descenso de las concentraciones de materia orgánica. La ausencia de dataciones en esta zona, no nos permite confirmar cuál puede ser el origen de este cambio en la tendencia del LOI, cómo por ejemplo, por un deterioro de las condiciones climáticas.

Zona BE6 (-76-41 cm)

Metales

En la cota -73,5 cm contamos con una datación de 3891-3712 cal BP y sobre esta a -71 cm repunta el Cd a 0,17 y a 68,5 cm tenemos otra datación de 3833-3689 BP. A -66 cm apreciamos valores máximos en el Cu de 4,59, el Zn de 7,11 y el Pb de 5,63. El siguiente máximo a -56 cm corresponde al Cu a 3,93 y el Pb a 14,71. A -51 cm presentan valores máximos el Zn a 11,24 y el Cd a 0,13. A -41 cm tenemos valores máximos en el Cu a 3,48, el Zn a 8,80 y el Pb a 8,99. Tienen valores sobre el F.G. el Cd entre -71 y -66 cm y el Pb entre -66 y -41 cm. La señal de Pb con valores sobre el F.G se hace persistente en todo el tramo con concentraciones muy superiores a las del resto de analitos, consecuencia del incremento en los niveles de contaminación.

Isótopos

A -71cm se presenta una disminución de la ratio isotópica $Pb_{206}/_{207}=1,17500$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10564$ coincidente con un crecimiento del valor del Pb hasta 2,5 pero que no corresponde con un valor máximo. La segunda cota a -56 cm tiene una disminución de la ratio isotópica $Pb_{206}/_{207}=1,16542$ y $Pb_{208}/_{206}=2,11848$ que coincide con un valor máximo del Pb hasta 14,71 y por encima de su valor de fondo. La tercera cota es -41 cm tiene una disminución isotópica $Pb_{206}/_{207}=1,15420$ y $Pb_{208}/_{206}=2,12030$ que coincide con un valor máximo del Pb hasta 8,99 y también por encima de su fondo geoquímico. Estos ratios isotópicos a -56 cm y a -41 cm en coincidencia con valores máximos del Pb son unas características propias de fase de antropización.

LOI

Aunque con tendencia decreciente, se mantiene la alternancia de las altas concentraciones orgánicas. Esta tendencia decreciente de los contenidos orgánicos quizás responda a la presión antrópica de inicios del Holoceno reciente.

Zona BE7 (-36-6 cm)

Metales

En la cota -26 cm repuntan los valores de los cuatro metales, el Cu a 3,38, el Zn a 10,62, el Cd a 0,14 y el Pb a 35,32. A -23,5 cm contamos con una datación de 730-666 cal BP. A -16 cm los valores máximos se corresponden con el Cu a 3,06, el Zn a 11,17 y el Pb a 21,83. A -6 cm repuntan los cuatro elementos, el Cu con 2,61, el Zn con 12,77, el Cd con 0,20 y el Pb con 34,06. Por encima de los F.G se encuentran el Cd a -26 cm y entre -16 cm y -6 cm y el Pb entre -31cm y -6 cm que continúa con la tendencia creciente iniciada en el anterior tramo y concentra los mayores contenidos de todo el sondeo. Como es lógico las mayores concentraciones de Pb están ligadas a factores contaminantes que se encuentran a techo de la formación turbosa.

Isótopos

La firma menos radiogénica la encontramos a -6 cm, $Pb_{206}/_{207}=1,14840$ y $Pb_{208}/_{206}=2,08975$ y coincide con un repunte importante del Pb de 34,06, el segundo mayor del sondeo. Este es un indicador de fase de antropización.

LOI

Se corresponde con la zona de menores contenidos orgánicos de todo el sondeo, finalizando a -6 cm con el 75,5%. La presión antrópica no permite establecer qué

influencia pudieron tener las condiciones climáticas en este proceso, sobre todo, teniendo en cuenta que la evolución natural de la turbera se ha visto muy afectada en las fases más recientes por las modificaciones sufridas (deseccación, construcción de canales para el desagüe, etc.) para su uso ganadero.

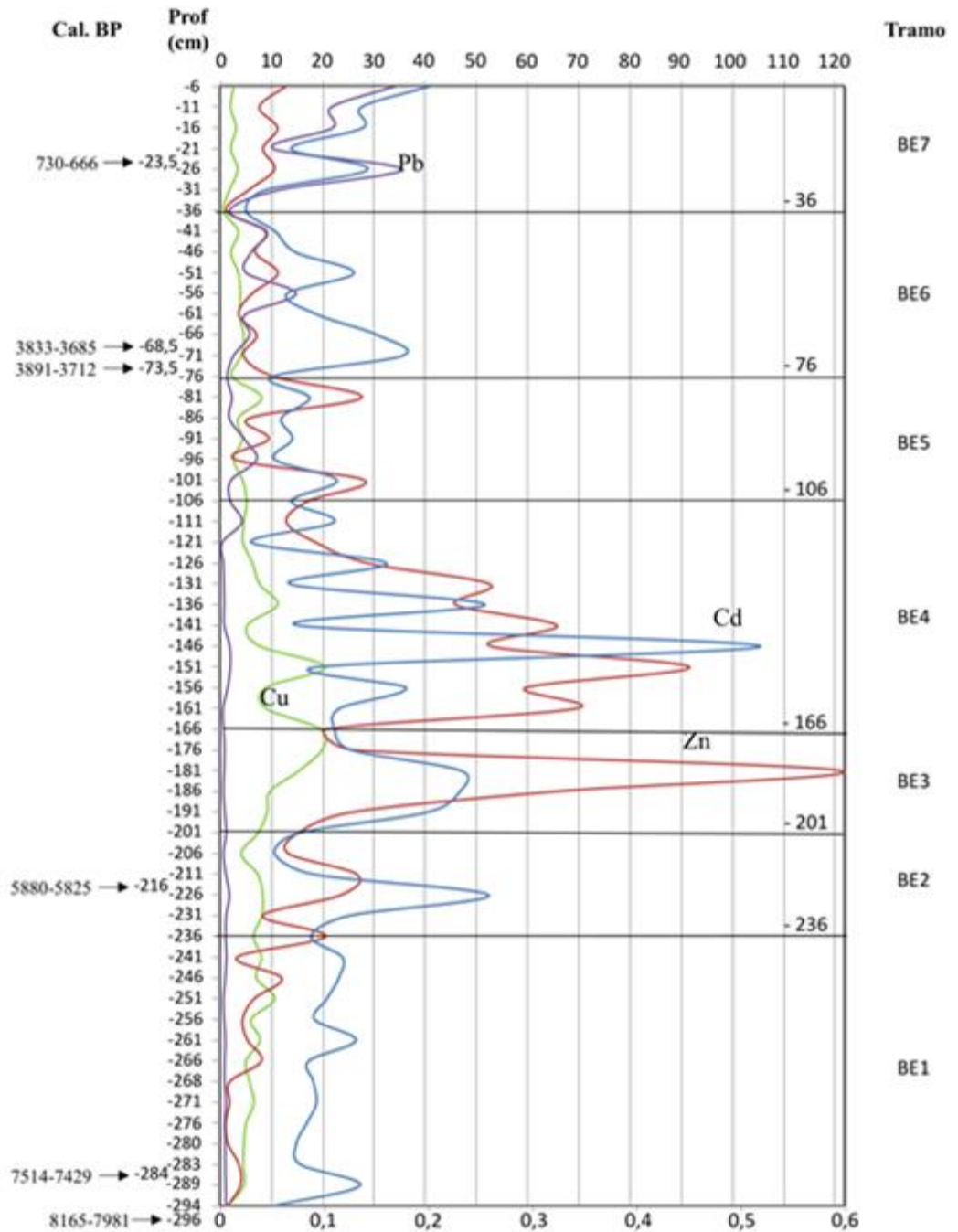


Fig. 3.19. Belate: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos

3.3.6 Correlaciones entre elementos

La correlación de Pearson de los analitos se ha llevado a cabo en un único tramo, con el objeto de comprobar posibles relaciones entre los elementos estudiados (Tabla 3.6).

Se puede decir en líneas generales que no existe correlación entre las diferentes variables y que solamente, en el caso de los elementos metálicos, destaca una correlación regular entre el Cu y el Zn.

	Prof.	LOI	Pb208/206	Pb206/207	Cu	Zn	Cd	Pb
Prof.	1							
LOI	-0,0293	1						
Pb208/206	0,13146	0,06307	1					
Pb206/207	-0,1278	-0,0878	-0,32918	1				
Cu	-0,3275	0,26770	0,20876	-0,22381	1			
Zn	-0,0052	0,27470	-0,02335	-0,28586	0,60125	1		
Cd	-0,0315	0,08848	-0,06396	-0,07939	0,29643	0,41575	1	
Pb	0,60880	-0,3016	0,06845	-0,01561	-0,3507	-0,1999	0,05136	1

Tabla 3.6. Matriz de correlación de elementos normalizados para Belate

3.3.7 Análisis multivariante

Interpretación del análisis multivariante de los resultados de las muestras de la turbera Belate PC2 vs PC1 describe el 59% del modelo (Fig.3.20).

En la Figura 3.20 se observa, las muestras con contenido en Pb más altos, hasta los -111 cm, agrupadas mayoritariamente en la zona positiva de PC1 y dentro de elipse amarilla. Las muestras con menores contenidos en Pb se desplazan a la izquierda de la agrupación y las que están comprendidas entre PC1 y PC2 positivos están más influenciadas por el Pb, la profundidad y algo menos, de igual modo, por los ratios isotópicos del Pb. Las demás muestras, excepto la -294 más influenciada por Pb206/207, se concentran en la agrupación roja y se distribuyen por el resto del PCA. En PC1 y PC2 negativos se concentran las muestras más profundas hasta -211 cm, con exclusión de la -294, influenciadas por el Cd y en menor medida por el Pb206/207 y LOI. El resto de las muestras entre -211 y -111 cm, excepto la -161, se concentran en PC1 negativo PC2 positivo y están más influenciadas por el Cu y el Zn. La muestra -161 tiene más influencia del LOI. Estos resultados coinciden con la información aportada por el resto de las fuentes.

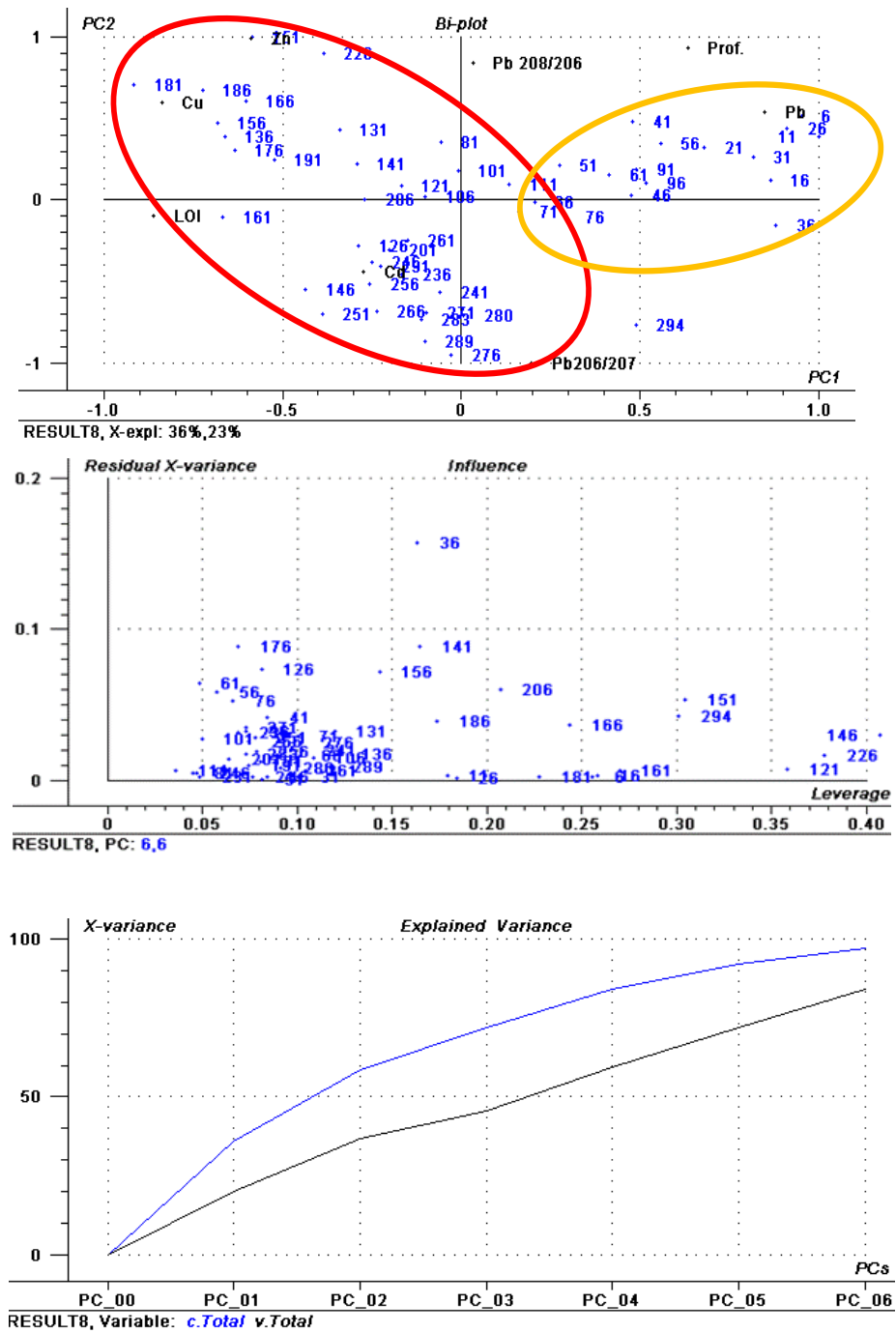


Fig.3.20. Análisis multivariante de Belate PC2 (23%) versus PC1 (36%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizados con Sc

3.3.8 Síntesis y correlación de resultados para Belate

Una vez realizado el análisis de datos, se ha obtenido trazabilidad isotópica con el 95% de confianza en las muestras correspondientes a las siguientes profundidades, medidas en cm: -266, -206, -166, -156, -136, -106, -76, -61, -26.

Como consecuencia de lo altos valores de metales, obtenidos en determinadas muestras, se puede decir que algunas se corresponden con un posible origen antropogénico (Fig.3.21).

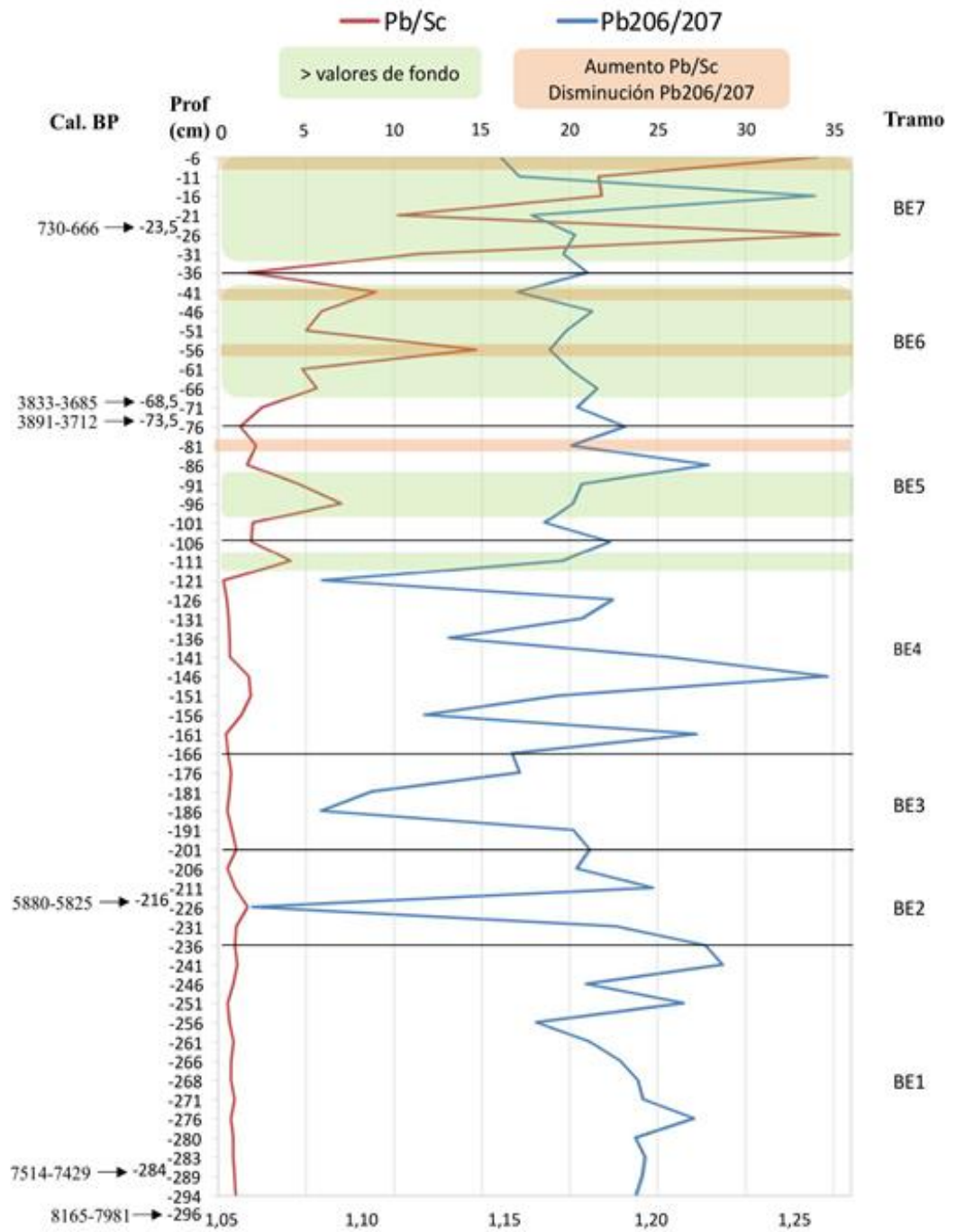


Fig.3.21. Belate: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)

3.4 TURBERA DE GESALETA (Anue, Navarra)

3.4.1 Localización y descripción del depósito

La turbera de Gesaleta pertenece al municipio de Anue⁴ y corresponde a la cuenca mediterránea. Este enclave (Fig.3.22) ocupa un rellano en su zona noroeste-sur, mientras que hacia el este se sitúa en la parte baja de las laderas, donde se encuentran las fuentes de agua visible. Su perímetro alcanza los 931 m y tiene 2'74 hectáreas de superficie.



Fig.3.22. Mapa de ubicación de Gesaleta

Atendiendo a sus rasgos hidromorfológicos, y pese a sus dimensiones, se adscribe a Gesaleta (Fig.3.23) como una turbera de fondo de valle (Heras *et al.*, 2006) con estado de conservación muy bueno.

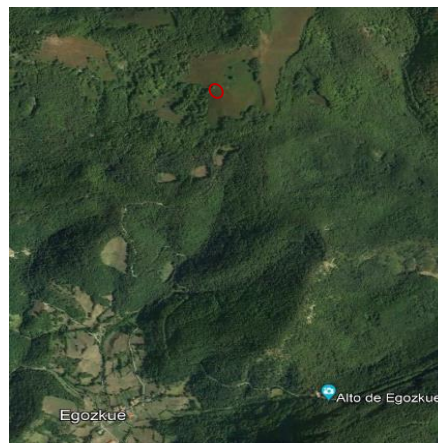










Fig.3.23. Imagen aérea del humedal

⁴ Coordenadas geográficas: 42°58'52,3'' N y W1°34'19,6' y 900 m.s.n.m. de altitud

Esta turbera (Fig.3.24) se encuentra relativamente cercana a Baltsagorrieta, y tiene las mismas características geológicas.

	EOCENO INF.:	- Ierdiense-213.-Calizas tableadas y alternancia de calizas y margas
	PALEOCENO:	- Montiense-207.-Calizas y calizas con intercalaciones margosas
	CRETÁCICO SUP.:	- Maastrichtiense-189.-Margas
		- Campaniense-184.-Margas y areniscas calcáreas
	CRETÁCICO INF.:	- Aptiense-135.-Areniscas y conglomerados
	TRIÁSICO:	- Muschelkalk-107.-Dolomías y calizas
		- Buntsandstein-103.-Areniscas, conglomerados y lutitas rojizas
	CARBONÍFERO:	- Westphaliense-49.-Pizarras arenosas, grauwacas y conglomerados

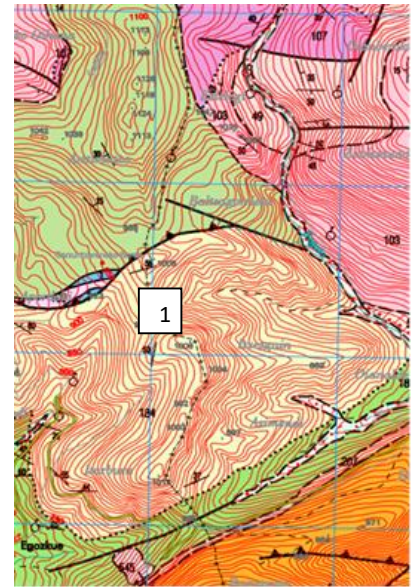


Fig.3.24. Mapa geológico del entorno de Gesaleta

3.4.2 Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)

La característica de esta turbera es la amplia oscilación en los contenidos orgánicos, que se muestran de manera continua a lo largo de toda la secuencia. Como se deduce del perfil de LOI (Fig. 3.25), existe una variación muy amplia y de tendencia creciente del contenido de M.O. en el sedimento desde los -326 cm con el 18,3% en zonas menos turbosas, hasta -287 cm con el 96,7% y que representa la máxima concentración del sondeo.

Entre -335 y -287 cm

Partiendo del muro de la formación turbosa a -335 cm, comienza a decaer el contenido orgánico hasta los -326 cm en las muestras con mayor contenido mineral de todo el sondeo y cuyo sedimento es limo-arenoso que es coherente con las fases finales del Tardiglaciario. A partir de esta profundidad, comienza una dinámica en la que se alternan muestras con un mayor o menor contenido orgánico

que finaliza a -287 cm, donde se alcanza el 96,7% de M.O. Este destacado ascenso probablemente marca la mejoría inicial del Holoceno.

Entre -287 y -271 cm

Resulta llamativo, el aumento de la facies limo-arcillosa de las muestras situadas a -281 y -271 cm, con el consiguiente retroceso de la materia orgánica, que tal vez responda a alguno/s de los eventos climáticos de deterioro climático del Holoceno inicial.

Entre -271 y -225 cm

En esta zona vuelve a observarse una recuperación, más lineal (las oscilaciones tienen un considerable menor rango en sus valores de LOI) que las precedentes. Esta circunstancia parece corresponder con el afianzamiento de las condiciones climáticas del Holoceno medio.

Entre -225 y -190 cm

Nuevamente, se aprecia una mayor persistencia de la facies limosa que en esta ocasión, podría estar más relacionada con la acción antrópica que con las condiciones climáticas, dado que los procesos de deforestación pudieron haber favorecido la erosión.

Entre -190 y -81 cm

A pesar de la dinámica en dientes de sierra de este tramo sedimentario, predominan los momentos con altos valores de M.O. del sondeo, y se corresponden con cuatro repuntes climáticos separados por tres periodos de descenso de temperatura. El mayor incremento de produce, entre los -111 cm y los -81 cm con un mayor desarrollo vegetativo del entorno.

Entre -81 y -66 cm

Aumenta considerablemente el contenido mineral, propio de un enfriamiento en el clima, junto a procesos propios de degradación forestal; este descenso se ve reducido por un pequeño repunte a -71 cm.

Entre -66 y -56 cm

Se produce una recuperación del contenido orgánico y de la temperatura.

Teniendo en cuenta todo el sondeo, el contenido en Sc mantiene una correlación baja con la LOI ($r: 0,382$).

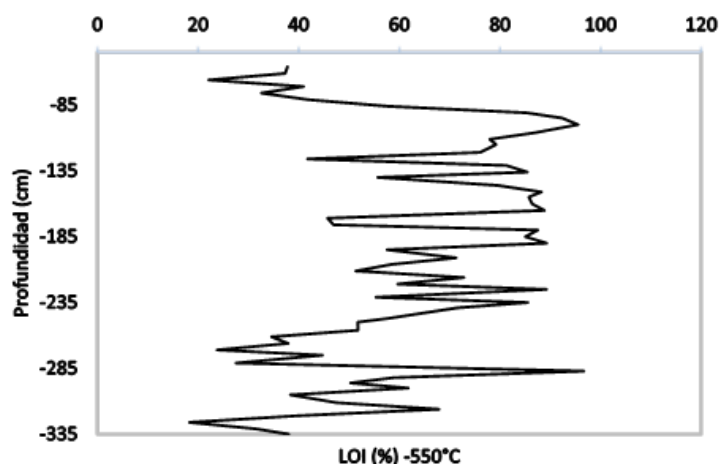


Fig. 3.25. Gesaleta: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C

3.4.3 Análisis de metales

En esta turbera destacan los altos valores de las concentraciones metálicas, a la máxima profundidad del sondeo, y que puede deberse a procesos migratorios en un sedimento de facies arenosa. Destacan fases de contaminación entre -256 y los -95 cm.

Entre -335 y -281 cm

Se aprecian anomalías en las concentraciones de los cuatro metales analizados Cu, Zn, Cd y Pb más destacables entre -331 cm y -330 cm. Estos contenidos tan altos pueden tener relación con migraciones naturales de los metales (Tyler 1978; Elisabeth *et al.*, 1979) favorecidas por la facies arenosa del sedimento que hay en el tramo y que se acrecienta entre -331 y -326 cm.

Entre -281 y -250 cm

Los valores de Cu, Zn y Cd, aunque tienen concentraciones sobre sus F.G se mantienen dentro de un rango menor.

Entre -250 y -211 cm

Contamos con un incremento destacable de los cuatro analitos, en primer lugar, de Cu y Cd a -250 cm y alcanzando las mayores concentración Cu, Zn y Pb a -235 cm, que irán decreciendo el Cu y Zn a 216 cm y el Pb a -211. A partir de los -256 cm el Pb, junto al resto de metales, tienen valores muy destacados hasta los

-95 cm con contenidos que superan los valores de F.G, provocados por distintas fases de contaminación.

Entre -211 y -171 cm

Los cuatro elementos superan los valores de fondo, destacando con los más altos el Cu, Zn y Pb.

Entre -171 y -151 cm

Se producen de nuevo anomalías, en las concentraciones metálicas, coincidiendo los cuatro metales a -165 cm.

Entre -151 y -106 cm

Encontramos valores de los cuatro analitos sobre sus F.G pero están espaciados y no son coincidentes. Se aprecia cierta disminución y espaciado temporal de la contaminación.

Entre -106 y -86 cm

Coinciden Cu, Zn, Cd y Pb con sus valores sobre los F.G a -95 cm, destacando el Cu, con el mayor valor del sondeo, y el Pb.

Entre -86 y -56 cm

A excepción del Zn entre -66 cm y -61 cm con valores sobre su F.G, el resto de elementos reducen las concentraciones de manera notoria, coincidiendo con la disminución del contenido orgánico.

Parece haber una relación directa entre las altas concentraciones metálicas de las muestras y las mayores concentraciones de M.O, entre las profundidades de -256 cm y -95 cm. Esto refuerza el criterio del enriquecimiento metálico de las muestras más profundas, y donde son menos orgánicas, en base a la migración a horizontes inferiores favorecida por su composición arenosa del sedimento.

3.4.4 Análisis de isótopos de Pb

Las muestras se han analizado a lo largo de todo el sondeo y si observamos la relación isotópica de Pb²⁰⁶/207 sobre la profundidad y los valores estadísticos podemos ver que varían entre un máximo de 1,19476 y un mínimo de 1,14096, que supone un grado de dispersión muy amplio, y con una media de 1,17793. La relación isotópica de Pb²⁰⁸/206 en todo el sondeo varía entre un máximo de 2,11753 y un mínimo de 2,06977.

Los rangos de variabilidad que muestran ambas ratios no difieren mucho y es más bien ajustado lo que se corresponde con un número de fuentes de emisión más reducido.

Los contenidos de Pb vs ratio Pb206/207 muestran (Tabla 3.8) que no hay correlación y su valor es negativo, esto es normal dado que las altas concentraciones en Pb comprendidas entre los -221 cm y los -91 cm son las que concentran la mayor parte de las bajas firmas radiogénicas de Pb206/207 y de un total de -335 cm; por lo que se puede pensar que un mayor contenido de Pb puede proceder de fuentes antropogénicas, haciendo que la muestra sea menos radiogénica. La correlación entre el Pb208/206 y el Pb206/207 es regular -0,55 y negativa y entre el Pb206/207 y la profundidad existe una correlación baja -0,35 y negativa, justificada de igual modo.

La información aportada por la interpretación isotópica se corresponde con los contenidos elementales estudiados y coincide con los mayores valores de los metales, que también se suelen encontrar sobre sus F.G. En esta investigación utilizamos el plomo emitido a la atmósfera, como un buen marcador en la zona para la metalurgia prehistórica local o regional como consecuencia de la alta sensibilidad a las bajas contaminaciones.

Los isótopos son el marcador de la fuente contaminante y que en ocasiones sufren grandes distancias de transporte (Klaminder *et al.*, 2003).

Se describen los valores menos radiogénicos, por tramos y su relación con las concentraciones de Pb.

Entre -335 y -266 cm

Hallamos tres descensos de las ratios isotópicas vinculados con concentraciones de Pb de origen natural.

A -261 cm

Destaca un mínimo en la firma radiogénica a 261 cm que coincide con un valor máximo de la concentración de Pb próximo a su F.G, junto a un crecimiento en las concentraciones de Cu y Zn de origen natural.

A -216 cm

Tenemos la ratio Pb206/207=1,14982 y Pb208/206=2,10849 coincidiendo con un valor máximo del Pb.

A -76 cm

Volvemos a encontrar la menor firma isotópica $Pb206/207=1,18148$ y $Pb208/206=2,07649$ con un valor máximo del Pb que está por debajo de su valor de F.G.

3.4.5 Contenidos de metales, variación y distribución en el perfil profundidad

Para tener una idea de los valores que presentan los elementos analizados en este perfil, se ha confeccionado la Tabla 3.7, donde figura la media, mediana, valores mínimo y máximo, desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados normalizados con el Sc.

Metales	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Des. Estándar	Coef. Var
Cu	1,89	1,40	0,36	5,32	1,23	65,25
Zn	2,00	1,41	0,45	6,20	1,54	77,04
Cd	0,01	0,01	0,00	0,06	0,01	80,42
Pb	2,04	1,87	0,89	5,04	1,01	49,53

Tabla 3.7. Gesaleta: medidas de tendencia central y variabilidad

Presentan valores altos tres elementos, Cu, Zn y Pb, teniendo valores más bajos el Cd.

Los coeficientes de variación (Coef. Var) en este perfil se muestran altos sobre todo en el caso del Cd y el Zn. En general se puede decir que en el caso de estos cuatro analitos, los altos valores del coeficiente de variación muestran una heterogeneidad destacable en los valores de la variable, aunque teniendo un menor valor el Pb.

La contribución antropogénica por comparación con la concentración natural, puede ser estimada normalizando las concentraciones totales de metales con un elemento conservador, que no tiene ningún origen antropogénico, como por ejemplo el Sc (Martínez-Cortizas et al., 1997). Por tanto, en adelante se entenderá que los valores de los elementos analizados se corresponden con los contenidos de los mismos normalizados con los valores del escandio (M/Cs), es decir, el comportamiento de los metales pesados considerados, Cu, Cd, Pb y Zn se ha normalizado las concentraciones de los análisis con la del Sc para disminuir la influencia natural y se reflejan superpuestos en la Fig.3.26.

El *background* o valor de fondo geoquímico (F.G) indica el nivel de fondo o base local y límite superior de las concentraciones de fondo de elementos traza. En este caso la cuota superior de referencia C_m se corresponde con los valores de F.G que se ha estimado con un nivel de confianza del 95%. Estos valores son para el Cu 1,41, para el Zn 1,42, para el Cd 0,011 y para el Pb 1,88.

Para analizar la Fig.3.26, fragmentamos el testigo obtenido de -335 cm de longitud en 15 tramos de diferente dimensión en función de los resultados obtenidos. Estos tramos se corresponden con las profundidades G1: -335-326 cm, G2: -321-311 cm, G3: -305-296 cm, G4: -292-266 cm, G5: -261-247 cm, G6: -239-231 cm, G7: -225-221 cm, G8: -216-206 cm, G9: -201-180 cm, G10: -176-171 cm, G11: -165-151 cm, G12: -146-126 cm, G123 -121-106 cm, G14: -100-86 cm, G15: -81-56 cm. Las profundidades se han determinado a partir del gráfico de contenidos normalizados con el Sc para analizar las tendencias.

Zona G1 (-335-326 cm)

Metales

En esta zona tenemos el Pb con valores por encima del fondo geoquímico entre -331 y -326 cm y un máximo de 5,58 con un crecimiento de más de 3 veces superior a la muestra a -335 cm y coincidiendo a -331 cm todos los analitos por encima de los de fondo y con un repunte muy acusado, para el Zn de 12,72, con un crecimiento de más de 12 veces superior a la muestra a -335 cm, para el Cu de 2,31, con un crecimiento 11 veces superior a la muestra a -335 cm y para el Cd de 0,04. Estos contenidos tan altos pueden estar relacionados con migraciones de los metales (Tyler 1978; Elisabeth *et al.*, 1979) a través de la facies arenosa del sedimento que se da en las muestras desde los -281 cm y que se acrecienta a muro de la formación turbosa.

Isótopos

En la zona encontramos la firma menos radiogénica, con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,17806$ y $Pb_{208}/_{206}=2,07969$ a -326 cm y coincidiendo también con los valores máximos de Zn y Pb por encima de los F.G.

LOI

Se reduce en un 50% el contenido orgánico hasta los -326 cm haciendo de esta muestra la de mayor contenido mineral del sondeo y cuyo sedimento está compuesto por limo arenoso asociado al final del Tardiglaciario.

Zona G2 (-321-311)

Metales

Si analizamos los datos observamos que se mantienen por encima de su F.G el Cu, Zn y Pb. Destacan a -316 cm, por su incremento, los valores de Cu y Pb en coincidencia con un valor máximo en el contenido orgánico.

Isótopos

Las relaciones isotópicas se mantienen por encima de la media, no apreciándose firmas isotópicas con descenso radiogénico.

LOI

Este tramo se corresponde con el primer máximo de M.O. perteneciente a un periodo de enriquecimiento orgánico quizás asociado al interstadial Tardiglaciario en la que las condiciones climáticas ya anuncian la recuperación del Holoceno.

Zona G3 (-305-296 cm)

Metales

Se incrementan de manera notoria los valores en dos máximos, el primero a -305 cm para el Zn con 2,02 y a -300 cm el Cu con 2,10, Cd con 0,08, con un crecimiento ocho veces superior a su F.G, y el Pb con 2,30 y el Zn con 2,02 con un crecimiento del 34%. A pesar de tener estos valores a -300 cm de manera puntual, excepto en el caso del Zn las concentraciones del resto de metales son de tendencia decreciente desde el muro de la formación a -335 cm. Todos estos valores máximos se encuentran sobre sus F.G. El crecimiento de las concentraciones a -300 cm, de nuevo se asocia a un aumento de la M.O. Todo ello apunta a una posible migración (Tyler 1978; Elisabeth et al., 1979) de los contenidos metálicos, favoreciendo el enriquecimiento en zona profunda de la turbera por motivos naturales. Esta interpretación se ve reforzada en la medida que el Pb reduce sus

concentraciones por debajo del valor de F.G, excepto en una muestra, entre las profundidades -296 cm y -247 cm.

Isótopos

Si analizamos la zona, tenemos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18374$ y $Pb_{208}/_{206}=2,12321$ a -300 cm que coinciden con valores metálicos máximos de contenidos decrecientes y con una valor máximo del Pb de origen natural.

LOI

El menor repunte del contenido de M.O. en esta zona, puede que corresponda a los últimos momentos del Tardiglaciár.

Zona G4 (-292-266)

Metales

En este tramo, los cuatro elementos presentan valores por encima de sus fondos geoquímicos y se muestran en cinco picos. El primero a -292 cm con el Zn a 1,87, seguidamente a -287 cm con el Cu a 2,02, y el Pb a 2,07 que no vuelve a tener valores sobre su F.G hasta los

-239 cm. El tercero a -281 cm con el Zn a 2,58, a -275 cm con el Cu a 1,89 y el Cd a 0,02 y por último a -271 cm con el Zn a 3,13 y el Pb a 1,70.

Isótopos

Aquí tenemos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18402$ y $Pb_{208}/_{206}=2,11609$ a -275 cm y coincidiendo con valores del Cu y Cd por encima de sus fondos pero con un valor mínimo del Pb.

LOI

La dinámica de la concentración orgánica, donde se registra su valor máximo del valor y un posterior retroceso del mismo, podría reflejar la inestabilidad climática del Holoceno inicial.

Zona G5 (-261-247)

Metales

En este tramo están por encima de sus valores de fondo el Cu, Zn y Cd. Se presentan tres repuntes, el primero a -261 cm con el Cu a 1,79, Zn a 2,55, Cd a 0,02 y Pb con contenido más discreto de 1,81 por debajo de su F.G. A -250 cm sólo repunta el Cu a 1,97 y a -247 cm el Zn a 1,74 cm. Las concentraciones metálicas de este tramo acusan un incremento destacable.

Isótopos

Se aprecia la firma menos radiogénica en $Pb_{206}/_{207}=1,18371$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10635$ a los -261 cm y coincidente con los valores del Cu, Zn y Cd por encima de sus F.G y con un repunte del Pb próximo a su valor de F.G. Las relaciones isotópicas mantienen unos valores que se encuentran por encima de la media, lo que induce a pensar en su origen natural.

LOI

En este tramo continúa la tendencia creciente orgánica, iniciada en el tramo anterior.

Zona G6 (-239-231 cm)

Metales

En esta zona vemos que se mantienen los cuatro analitos por encima de los valores de fondo a diferentes profundidades, destacando la coincidencia del Cu y del Cd con todos los valores por encima de sus fondos. A -239 cm presenta un máximo el Cd de 0,04, a -235 cm repuntan el Cu a 4,02, Zn a 4,99 y Pb a 2,63 coincidiendo con el máximo contenido orgánico del tramo. En la cota -231 solo lo hace el Cd a 0,03. A partir de esta cota se incrementan en adelante los contenidos de Pb hasta los -91 cm, profundidad a partir de la cual se reducen de manera apreciable.

Isótopos

La firma menos radiogénica del tramo con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,18546$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10930$ la encontramos a -231 cm y coincide con un valor bajo del Pb de origen natural.

LOI

Este tramo mantiene la dinámica ascendente precedente que culmina a -235 cm.

Zona G7 (-225-221 cm)

Metales

En esta sección se mantienen con valores por encima de sus F.G todos los elementos en todas las muestras. Se produce un máximo a -225 cm con el Cu a 3,76, Zn a 4,26, Pb a 2,56 y otro a -221 cm con el Cd a 0,01. Las mayores concentraciones coinciden con los mayores contenidos orgánicos a -225 cm.

Isótopos

Aquí se encuentran los valores radiogénicos más bajos en $Pb_{206}/_{207}=1,16767$ y $Pb_{208}/_{206}=2,09404$ a -221 cm, pero que no coincide con un repunte del Pb, siendo su origen natural.

LOI

Esta zona corresponde a la misma dinámica que está definiendo el registro de los valores de materia orgánica de las muestras del Holoceno medio.

Zona G8 (-216-206 cm)

Metales

Los cuatro elementos presentan valores por encima de sus fondos geoquímicos a distintas cotas. A -216 cm tiene un valor máximo el Pb a 2,06 y a -211 cm el Zn con 1,79.

Isótopos

Si analizamos este tramo encontramos la firma menos radiogénica, con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,14982$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10849$ a -216 cm, coincidente con los valores del Cu, Cd y Pb por encima de sus fondos y un valor máximo de este último. Estas son características propias de una fase de antropización.

LOI

No hay variaciones con respecto a las fases precedentes, aunque esta se inicia en un momento de retroceso en los valores de LOI. Puede que la actividad humana detectada

en el estudio de isótopos, esté detrás de esta evolución de esta fase de finales del Holoceno medio/inicios del Holoceno reciente.

Zona G9 (-201-180 cm)

Metales

Se producen los valores máximos y coincidentes, entre -201cm y -180 cm con valores de los cuatro analitos superiores a los de fondo. Hay cuatro máximos, en el primero a -195 cm encontramos el Cd a 0,03, el segundo a -190 cm con el Zn a 6,20 y el Pb a 3,52, el tercero a -185 cm con el Cu a 4,04 y el último a -180 cm con el Cd a 0,02 y el Pb a 4,12. Estas altas concentraciones metálicas, las mayores del sondeo, se asocian a mayores contenidos de M.O.

Isótopos

La firma menos radiogénica la encontramos a -201 cm con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16565$ y $Pb_{208}/_{206}=2,10534$ y que además coincide con los cuatro elementos por encima de sus valores de fondo, aunque la concentración de Pb no repunta.

LOI

No se observan diferencias significativas respecto a la zona G8.

Zona G10 (-176-171 cm)

Metales

En este tramo coinciden los cuatro analitos con valores bajos y corresponde con un punto de inflexión hacia el aumento en contenidos metálicos. Coinciden con un descenso de M.O.

Isótopos

En esta zona, volvemos a encontrar la relación isotópica menos radiogénica a -171 cm con los ratios $Pb_{206}/_{207}=1,16742$ y $Pb_{208}/_{206}=2,09662$ en coincidencia con valores del Pb bajos de procedencia natural.

LOI

Corresponde a un momento con contenidos orgánicos bajos que podemos asimilar con una interfase menos cálida, iniciada a -180 cm y terminada a -165 cm.

Zona G11 (-165-151 cm)

Metales

De se producen dos repuntes en los valores de los cuatro analitos, quedando por encima de sus valores de fondo y coincidentes a -165 cm. El primer repunte corresponde a -165 cm al Cd con 0,02 y al Pb a 2,85 y el segundo a -160 cm al Cu a 3,37 y al Zn a 5,90 con los valores más destacables. Son datos coincidentes con altas concentraciones orgánicas. A partir de -151 cm se van espaciando y reduciendo las concentraciones superiores al F.G.

Isótopos

Se encuentra la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb/206/207=1,16515$ y $Pb208/206=2,10227$ a -151 cm en coincidencia con un valor mínimo del Pb.

LOI

Estas muestras de alto contenido orgánico se corresponden con un repunte climatológico templado.

Zona G12 (-146-126 cm)

Metales

En este intervalo, se aprecian cuatro repuntes, a -146 cm el Cd a 0,02 y el Pb a 1,82, a

-140 cm el Zn a 1,27, a -136 cm el Cu a 1,92 y a -131 cm el Zn a 1,62, Cd a 0,02 y Pb a 2,61. Los cuatro elementos presentan valores sobre sus F.G y las riquezas máximas de nuevo coinciden con las concentraciones mayores de M.O.

Isótopos

En este tramo tenemos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb206/207=1,16073$ y $Pb208/206=2,09519$ a -140 cm y que de nuevo coincide con un valor mínimo del Pb.

LOI

Se produce una disminución en la M.O hasta la cota -140 cm, para remontar los contenidos y las temperaturas hasta los -131 cm, momento en el cual comienza un nuevo declive hasta la cota -126 y con un nuevo decaimiento climatológico, pero de rápida recuperación al igual que el anterior.

Zona G13 (-121-106 cm)

Metales

Las concentraciones destacan en tres máximos, a -121 cm el Cd a 0,01, a -115 cm Cu 3,30, Zn 1,82 y Pb 2,47, y a -111 cm el Cd con 0,02. Los cuatro elementos presentan valores superiores a los de sus fondos geoquímicos y coinciden el Cu, Zn y Pb a -115 cm. Estos máximos en metales se encuentran en cotas con altos valores orgánicos.

Isótopos

En esta sección hallamos la firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16088$ y $Pb_{208}/_{206}=2,09161$, a -111 cm y coincidiendo con el Cd y Pb también por encima de los valores de F.G aunque sin repuntar el Pb.

LOI

La concentración orgánica continúa con el crecimiento iniciado a -126 cm y que corresponde al último aumento climático que se puede apreciar en la turbera.

Zona G14 (-100-86 cm)

Metales

Podemos apreciar en este tramo que se muestra una mayor concentración de los metales analizados hasta -91 cm. Los cuatro analitos tienen un pico máximo destacado y valores sobre sus F.G. El Zn mantiene un máximo a -100 cm con un valor de 4,03, a -95 cm el Cu con 5,32 y el Pb 5,04, a -91 cm el Cd con 0,06 y a -86 cm el Cu 1,24. Estos máximos coinciden con valores destacados de M.O.

Isótopos

Aquí encontramos la firma menos radiogénica del sondeo con unas ratios de $Pb206/207=1,14096$ y $Pb208/206=2,11753$ a -91 cm y coincidiendo con un valor alto pero decreciente del Pb.

LOI

En la cota -100 cm se concentra la mayor cantidad de M.O y finaliza la fase de calentamiento iniciada en la cota -126 cm. La depresión climática y de temperatura que finaliza a los -100 cm se inició a -136 cm.

Zona G15 (-81-56 cm)

Metales

En esta zona contamos con dos máximos, a -76 cm con el Cu a 1,36 y el Pb a 1,10 y a -66 cm con el Zn 2,30, el Cd 0,01 y el Pb a 1,02. Cuando analizamos este último tramo, se observa una disminución paulatina del Pb hacia el techo de la formación ya iniciada a los -95 cm y que se hace más notoria desde los -86 cm.

Isótopos

La firma menos radiogénica con unas ratios de $Pb206/207=1,18148$ y $Pb208/206=2,07649$ la encontramos a -76 cm junto a un repunte del Pb que está debajo del F.G.

LOI

Entre los -81 cm y los -66 cm continúa la fase anterior de disminución orgánica con un pequeño repunte a los -71 cm, indicando continuidad en el descenso climático y con una recuperación de temperaturas que se proponga hasta los -56 cm.

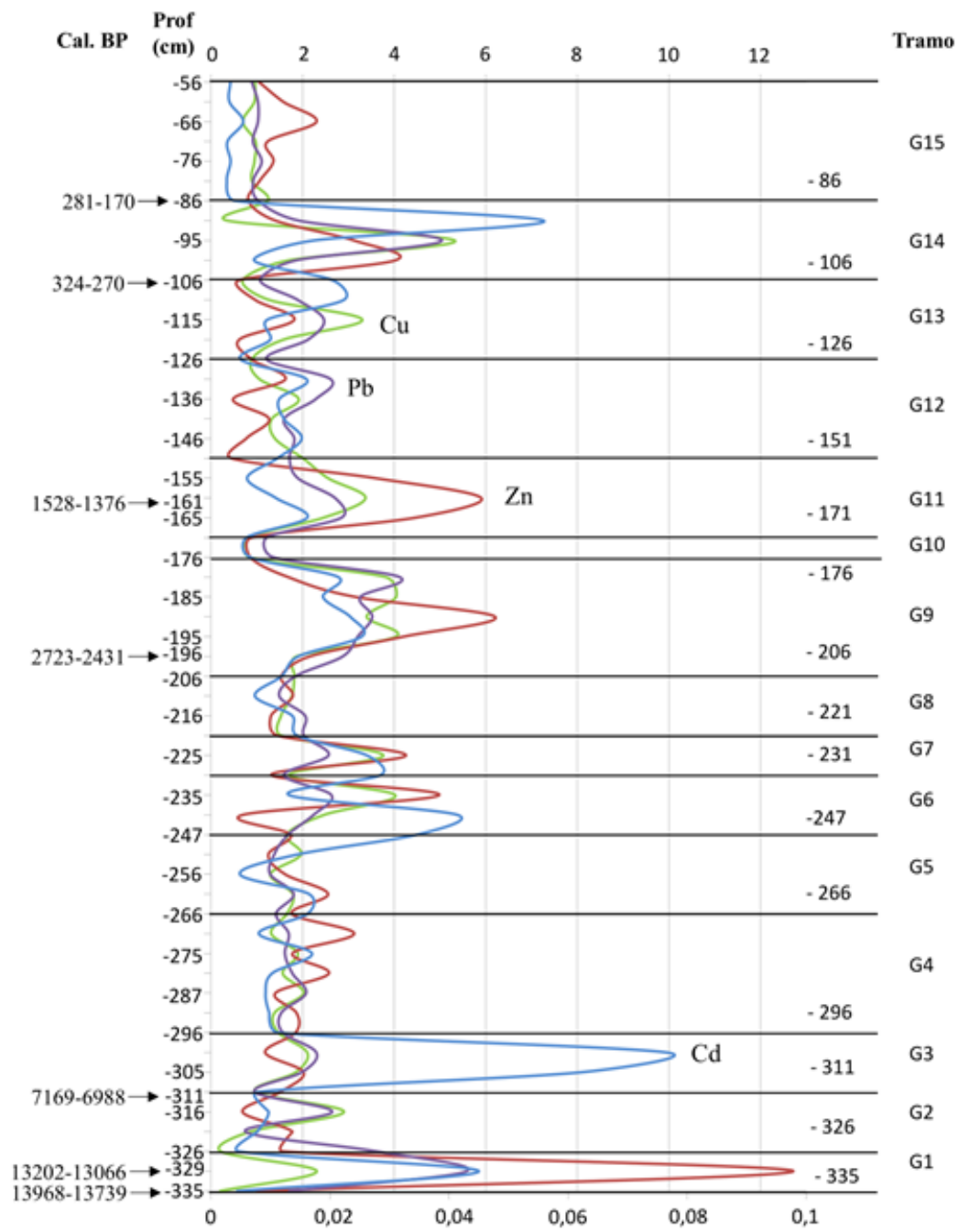


Fig. 3.26. Gesaleta: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos

3.4.6 Correlaciones entre elementos

La correlación de Pearson de los analitos se ha llevado a cabo en un único tramo, con el objeto de comprobar posibles relaciones entre los elementos estudiados (Tabla 3.8).

Se puede decir en líneas generales que no existe correlación entre las diferentes variables y que solamente, en el caso de los elementos metálicos, destaca una correlación alta del Pb con el Cu y algo menor con el Zn.

	Prof.	LOI	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb208/206	Pb206/207
Prof.	1							
LOI	0,26830	1						
Cu	-0,0420	0,55497	1					
Zn	-0,1905	0,06398	0,44875	1				
Cd	-0,2653	0,15608	0,21002	0,21745	1			
Pb	-0,11834	0,36006	0,68030	0,63533	0,34541	1		
Pb208/206	0,07356	0,18176	-0,0690	-0,2976	0,42884	-0,0634	1	
Pb206/207	-0,3496	-0,3896	0,16251	0,26851	-0,1226	-0,0207	-0,5530	1

Tabla 3.8. Matriz de correlación de elementos normalizados para Gesaleta

3.4.7 Análisis multivariante

La interpretación del análisis multivariante de los resultados de análisis de muestras de la turbera Gesaleta PC2 vs PC1 describe el 69% del modelo (Fig.3.27).

Las muestras se agrupan en dos elipses, una amarilla con las que presentan el mayor contenido de metales y más influencia antropogénica y otra elipse verde, con las muestras agrupadas en base a contenidos metálicos, siendo el grupo de PC1 negativo el de menores contenidos e incrementándose hacia el PC2 positivo y extremo de la elipse. Las muestras que se agrupan en la elipse verde están más influenciadas por la profundidad, sobre todo las comprendidas en PC1 y PC2 positivos, y la relación isotópica Pb206/207; el resto de las muestras lo están por las demás variables. Estos resultados coinciden con la información aportada por el resto de las fuentes.

3.4.8 Síntesis y correlación de resultados para Gesaleta

Una vez realizado el análisis de datos, se ha obtenido trazabilidad isotópica con el 95% de confianza en las muestras correspondientes a las siguientes profundidades, medidas en cm: -287, -100, -86 y -61.

Como consecuencia de lo altos valores de metales, obtenidos en determinadas muestras, se puede decir que algunas se corresponden con un posible origen antropogénico (Fig.3.28).

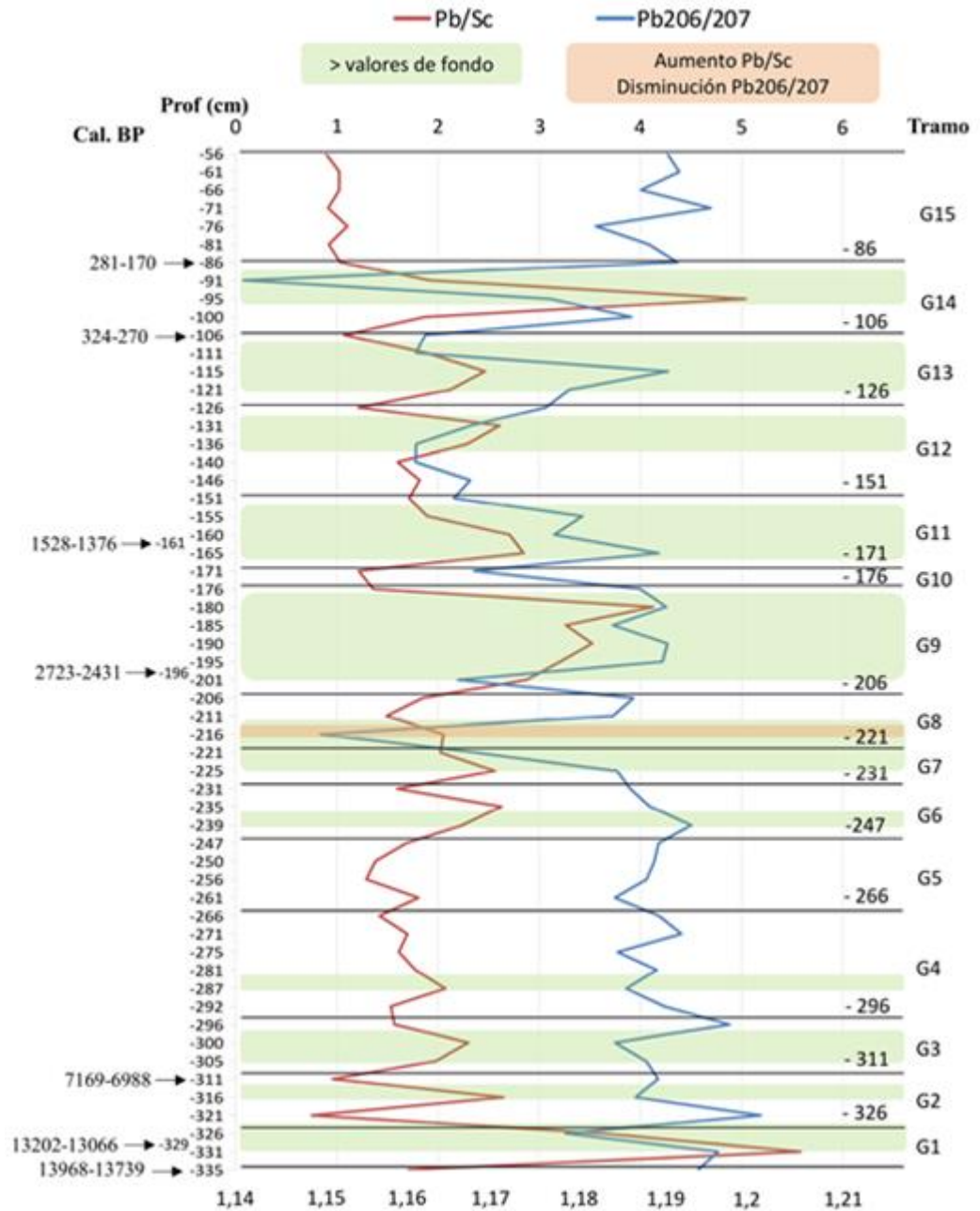


Fig. 3.28. Gesaleta: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)

3.5 HUMEDAL DE JAUREGIAROZTEGI (Auritz/Burguete, Navarra)

3.5.1 Localización y descripción del depósito

Este depósito se localiza en el término municipal de Auritz/Burguete⁵ y su extensión llega a alcanzar 1'41 hectáreas. En este estudio, es el único depósito que se adscribe a un medio paraturboso y no presenta las características de una turbera (Heras *et al.*, 2006), (Fig.3.29).

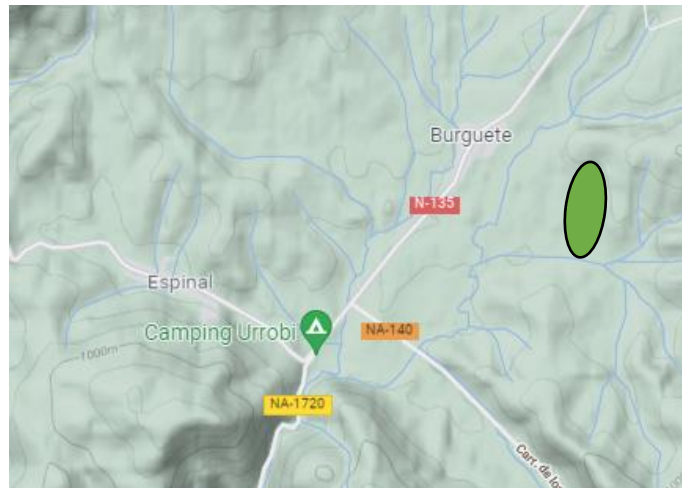


Fig.3.29. Mapa de ubicación de Jauregiaroztegi

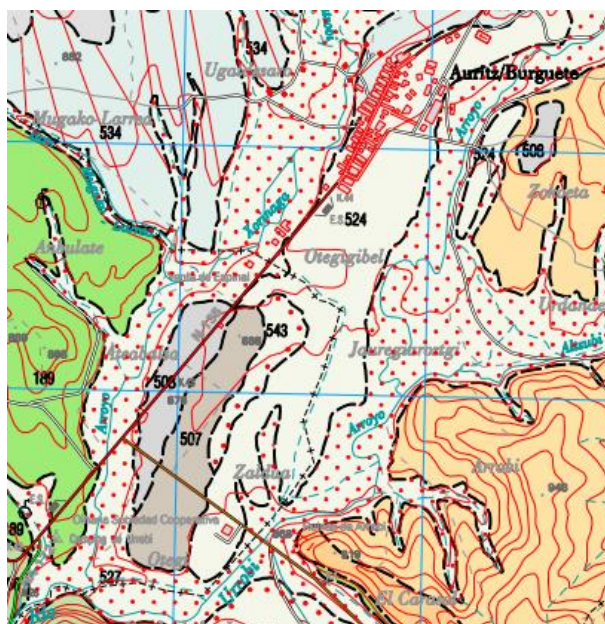
Este humedal se encuentra en una depresión inundable con tres afloramientos de agua desde el depósito aluvial que forma el llano (Fig.3.30). Su desarrollo se ha visto condicionado por las alteraciones humanas sufridas (drenaje del terreno, presión ganadera, abono de los pastos, etc.), circunstancia que se refleja en la composición de la vegetación, donde se mantienen las



Fig.3.30. Imagen aérea del humedal

⁵ Coordenadas geográficas: 42°59'8,9" N, 1°19'52,7" W y 880 m.s.n.m. de altitud.

especies más adaptadas a los cambios sufridos en el sustrato, relegando las asociadas a su carácter de humedal a aquellas zonas donde se mantienen los afloramientos de agua y los pastizales encharcados (Heras, *et al.*, 2006).



- CUATERNARIO:** -Holoceno-527-Depósitos aluviales de fondo de valle
- Pleistoceno-507,508, 524-Cantos y gravas de cuarcita, caliza, cuarzo, dolomías y areniscas en matriz arenosa-arcillosa (Terrazas fluviales)
- PALEOGENO:** -Paleoceno-218-Calizas y margas
- CRETÁCICO SUP.:** -Maastrichtiense-189-Margas y limolitas

Fig.3.31. Mapa geológico del entorno de Jauregiaroztegi

El área donde se sitúa el humedal, es una zona dominada por las altas sierras, integrada en la zona Surpirenaica en el límite sur de la Zona Axial (Faci –dir-, 1994b) y está constituido por materiales que van desde el Cretácico superior hasta el Cuaternario. Al oeste se encuentran las calizas del flysch y margas del Paleoceno (Terciario), al este las margas y limolitas del Cretácico superior, y el resto del mapa (Fig.3.31) lo ocupan las formaciones cuaternarias de fondo de valle, gravas, arenas y arcillas sobre las que se asienta Jauregiaroztegi. El humedal se encuentra delimitado por dos regatas y es hidrogeológicamente activa. Presenta tres afloramientos importantes de agua desde el depósito aluvial que forma el llano y constituye un “medio paraturboso” y minerotrófico que está en conexión con el acuífero libre. Parte del aporte hídrico es de origen subterráneo

y procede de las laderas próximas, por este motivo el aporte de agua es superior al de las turberas ombrotáficas (Peralta *et al.*, 2015).

3.5.2 Distribución de la materia orgánica a través del estudio de Loss On Ignition (LOI)

La característica que destaca en Jauregiaroztegi es la baja concentración orgánica que presenta (Fig.3.32), sobre todo hasta los -65 cm de profundidad, no alcanzando ninguna muestra el 50%. Predomina el sedimento litológico a lo largo de todo el sondeo, aunque siempre con contenido orgánico, constituyendo un medio paraturboso.

Entre -154 y -65 cm

Existe una variación oscilante en el contenido de M.O, desde el muro de la formación turbosa a -154 cm con 8,8 % hasta la cota -65 cm con 7,3%, la dinámica de esta zona es relativamente estable, prevaleciendo el sedimento litológico.

Entre -65 y -25 cm

En este tramo, el registro cambia notablemente al producirse un importante incremento de los valores de LOI, desde el 7,3% hasta el 48,7 % (mayor aumento se localiza entre -45 y -25 cm). Por este motivo, disminuye la facies litogénica del sedimento y crece el contenido vegetal.

Entre -25 y -10 cm

Hacia el techo de la formación se invierte la tendencia del contenido en M.O., situándose la muestra con mayor contenido a -25 cm (48,7 %) y la de menor, a -10 cm (38,1 %).

De los cinco humedales estudiados, el de Jauregiaroztegi es el que presenta menores contenidos de materia orgánica, constituyendo un medio paraturboso. Teniendo en cuenta todo el sondeo, el contenido de Sc mantiene una correlación baja con el LOI ($r: 0,366$). Este es un indicador claro de su origen mineral, ligado al sedimento. El hecho de mantener contenidos tan bajos de M.O. entre los -154 cm y los -65 cm, es muestra del predominio de procesos de erosión y sedimentación que modificaron el entorno de la turbera, junto a factores climatológicos con temperaturas más bajas y secas. Sobre el incremento de M.O. a partir de los -45 cm, es probable que influyera la transición a condiciones más cálidas que favorecieran el desarrollo vegetativo del humedal. Sobre el

descenso de M.O. a partir de los últimos -25 cm, pueden haber tenido especial incidencia, al igual que en otros humedales, las afecciones debidas a la ganadería (Heras e Infante, 2010).

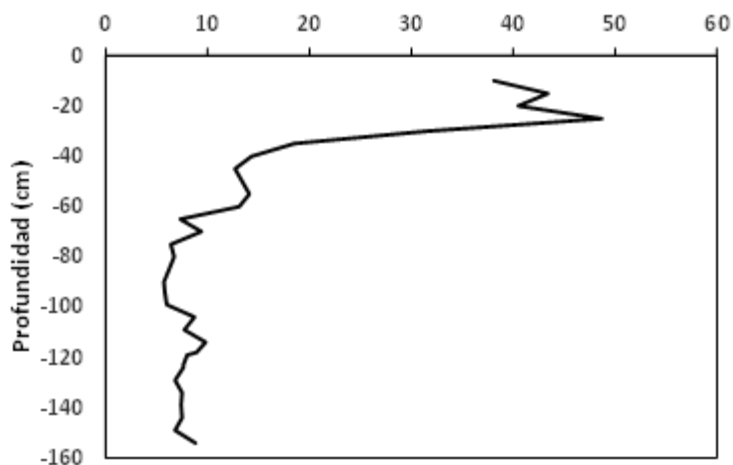


Fig.3.32: Jauregiaroztegi: resultados de Loss On Ignition (LOI) a 550°C

3.5.3 Análisis de metales

Se aprecian concentraciones metálicas altas en zonas profundas del sondeo que se van reduciendo hasta los -65 cm, para volver a crecer a partir de los -35 cm. Esta característica nos indica patrones de enriquecimiento totalmente diferentes con la profundidad.

Entre -154 y -118 cm

Podemos apreciar dos episodios de repunte, con valores decrecientes de los cuatro analitos y disminuciones para Cu del 73%, Zn el 39% y Pb del 63%. Se debe indicar que algunos de los elementos tienen los valores máximos, de todo el sondeo en esta zona, como son los casos del Cu, Zn siendo también importantes los del Pb.

Estos valores metálicos tan destacados junto a los bajos contenidos orgánicos, y una baja concentración del Sc por debajo de los -139 cm, pueden indicar la presencia de contenido mineral. Esto sería consecuencia de la circulación de agua en esta turbera minerotrófica y que por tanto no está hidrogeológicamente aislada,

dificultando por debajo de esta profundidad determinar una posible fase de antropización (Shotyk, 1996ab; Monna, 2004).

Entre -118 y -65 cm

En este segmento encontramos cuatro episodios de repunte con valores de tendencia decreciente, que representan para el Zn el 58% y el Pb el 11%. El Cu llega a disminuir un 64% y todos los elementos tienen muestras con concentraciones sobre los F.G locales.

Entre -65 y -35 cm

Hasta los -55 cm se puede delimitar una zona de transición con el menor enriquecimiento de los metales, situada entre la zona de lixiviación, y la de afección contaminante que en el caso del Cu y Zn alcanza hasta los -35 cm.

Entre -35 y -15 cm

Entre los -25 y -15 cm hallamos valores destacados en los cuatro analitos, despuntando el Pb con los mayores del sondeo. En los casos del Cu y Pb este incremento representa el doble de su valor de F.G. Esto es consecuencia de la afección contaminante sobre el entorno.

Entre -15 y -10 cm

Hay que mencionar que, a -10 cm y a techo de la formación, se produce una disminución en los contenidos metálicos destacando la del Pb con el 47%, esto puede deberse a procesos de desindustrialización sumado a la eliminación del plomo de gasolinas.

3.5.4 Análisis de isótopos de Pb

Las muestras han sido analizadas a lo largo de todo el sondeo y si observamos la relación isotópica de Pb²⁰⁶/²⁰⁷ sobre la profundidad y los valores estadísticos podemos ver que varían entre un máximo de 1,19925, un mínimo de 1,14461 y con una media de 1,17779. La relación isotópica de Pb²⁰⁸/²⁰⁶ en todo el sondeo oscila entre un máximo de 2,12069 y un mínimo de 2,04956. Estos rangos son amplios y presentan algunas características que remarcar, como el hecho de tener un mayor rango de valores el Pb²⁰⁸/²⁰⁶, es decir están más dispersos. Esta variabilidad destacada en los valores isotópicos se corresponde con las diferentes fuentes de emisión.

Los contenidos de Pb vs ratio Pb²⁰⁶/²⁰⁷ muestran una correlación negativa, luego se puede pensar que un mayor contenido de Pb puede proceder de fuentes antropogénicas,

haciendo que la muestra sea menos radiogénica. La correlación Pb206/207 vs Pb208/206, también es negativa (Tabla 3.10).

La información aportada por la interpretación isotópica se corresponde con los contenidos elementales estudiados y coincide con los mayores valores de los metales, que también se suelen encontrar sobre sus F.G. En esta investigación utilizamos el plomo emitido a la atmósfera, como un buen marcador en la zona para la metalurgia prehistórica local o regional como consecuencia de la alta sensibilidad a las bajas contaminaciones.

Los isótopos son el marcador de la fuente contaminante y que en ocasiones sufren grandes distancias de transporte (Klaminder *et al.*, 2003).

Entre -154 y -114 cm

Los valores de Pb206/207 se encuentran por debajo de la media del sondeo en el 64% de las muestras, a la vez que los del Pb208/206 lo están en un 82% por encima de la media del sondeo y el Pb con el 64% de las muestras superando la media, en coincidencia con la fase más mineral del sondeo y por tanto con una menor concentración de M.O. Estos datos se corresponden con los valores coincidentes del Cu, Zn y Pb por encima de sus F.G. en el 54,5% de las muestras y de contenidos decrecientes de mayor a menor profundidad, distribución que puede ser justificada como probablemente natural y que estos elementos metálicos pueden proceder de menas complejas de sulfuros existentes en el área madre, dentro del contexto geológico y en el que la circulación de agua entre los -139 cm y hasta horizontes profundos de la turbera habría jugado un papel fundamental.

Entre -109 y -65 cm

El ratio Pb206/207 se encuentra en el 70% de las muestras sobre la media y con un rango de dispersión mucho más reducido, $Pb206/207=1,17616-1,19929$ y $Pb208/206=2,04956-2,09522$. Hay que subrayar a 80 cm $Pb206/207=1,18878$ y $Pb208/206=2,08442$, coincidiendo con una concentración destacable del Pb y junto con el Zn sobre sus valores de F.G. A -70 cm $Pb206/207=1,17637$ y $Pb208/206=2,07527$ y a -60 cm $Pb206/207=1,16972$ y $Pb208/206=2,08419$ con valores cada vez menos radiogénicos coincidentes con crecimiento en los contenidos del Pb. Esto quiere decir que este tramo puede tener una mayor proporción de Pb procedente de fuentes antropogénicas que han hecho descender las ratios. Aunque las concentraciones metálicas son menos destacables que en el

primer tramo, tenemos el Cu, Zn y Pb en el 50% de las muestras sobre sus valores de F.G.

Entre -60 y -10 cm

En el ratio Pb206/207 encontramos el 50% de las muestras sobre la media con un rango de dispersión Pb206/207=1,14461-1,19755 y Pb208/206=2,06008-2,12070. A -60 cm sobresale una disminución del Pb206/207=1,16972 y Pb208/206=2,08419 que coincide con un crecimiento del Pb y a -40 cm encontramos la muestra menos radiogénica del sondeo Pb206/207=1,14461 y Pb208/206=2,12070 con un valor destacable de Pb, sobre su F.G. A -15 cm tenemos otro valor con caída radiogénica Pb206/207=1,16457 y Pb208/207=2,09471 y con el mayor contenido en Pb de todo el sondeo. Las concentraciones de los metales Cu, Zn, Cd y Pb son crecientes y muy destacadas en todo el tramo hasta los -15 cm donde se acusa un leve descenso hasta el techo de la formación a -10 cm. Estos datos se corresponden con las características propias de una fase de antropización. Hay que reseñar además que el crecimiento metálico es coincidente con el mayor incremento de M.O. A lo largo del sondeo, los valores menos radiogénicos se muestran en los tramos con alto contenido en Pb.

3.5.5 Contenido de metales, variación y distribución en el perfil profundidad

Para tener una idea de los valores que presentan los elementos analizados en este perfil, se ha confeccionado la siguiente Tabla 3.9 donde figuran la media, mediana, valores mínimos y máximos, desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados normalizados con el Sc.

Metales	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Des. Estandar	Coef. Var
Cu	0,73	0,53	0,17	2,37	0,62	84,89
Zn	4,31	4,03	2,13	8,51	1,79	41,54
Cd	0,03	0,03	0,02	0,04	0,01	22,43
Pb	2,09	1,75	1,04	4,74	0,94	44,82

Tabla 3.9. Jauregiaroztegi: medidas de tendencia central y variabilidad

La contribución antropogénica por comparación con la concentración natural, puede ser estimada, normalizando las concentraciones totales de metales con un elemento

conservador, que no tiene ningún origen antropogénico, como por ejemplo el Sc (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997). Por tanto, en adelante se entenderá que los valores de los elementos analizados se corresponden con los contenidos de los mismos normalizados con los valores del escandio (M/Cs), es decir, el comportamiento de los metales pesados considerados, Cu, Cd, Pb y Zn se ha normalizado las concentraciones de los análisis con la del Sc para disminuir la influencia natural y se reflejan superpuestos (Figura 3.33).

Todos los metales pesados muestran valores altos, siendo los más destacados de los cuatro el Zn y el Pb, debido probablemente a factores de enriquecimiento por lixiviación en la zona profunda de la turbera, más acusado en el caso del Zn como se ha podido apreciar en otros casos (Tyler, 1978) y en la zona menos profunda asociado a procesos de contaminación atmosférica, habiendo sido transportados por el aire.

Los coeficientes de variación (Coef. Var) en el perfil son más altos en el caso del Cu (84,89) y el Pb (44,82) y presentan una mayor homogeneidad el Pb (44,82) y el Zn (41,54). Hay que reseñar que estos dos elementos con frecuencia constituyen paragénesis hidrotermales junto con el Cu, sustituyendo rocas de carbonatos por sulfuros, como ocurre en el entorno que investigamos. En el caso del Cd la muestra es menos representativa al hallarse la mayor parte de las analíticas por debajo del nivel de detección. En el caso del Cu, los altos valores del coeficiente de variación muestran una heterogeneidad destacable en los valores de la variable.

El *background* o valor de fondo geoquímico (F.G) indica el nivel de fondo o base local y límite superior de las concentraciones de fondo de elementos traza. En este caso la cuota superior de referencia C_m se corresponde con los valores de F.G que se ha estimado con un nivel de confianza del 95%. Estos valores son para el Cu 0,55, para el Zn 4,08, para el Cd 0,03 y para el Pb 1,78.

Para analizar la Figura 3.33, fragmentamos los testigos obtenidos con una longitud total de 154 cm en 8 tramos de diferente dimensión en función de los resultados analíticos obtenidos del Cu, Zn, Cd, y Pb después de haber sido normalizados con los valores del Sc. De igual manera analizaremos las relaciones de Pb y Pb_{206/207} puesto que un aumento de Pb asociado a una caída simultánea del Pb_{206/207} es un indicador de origen antrópico. Estos tramos se corresponden con las profundidades J1: -154-139 cm, J2: -134-118 cm, J3: -114-104 cm, J4: -99-90 cm, J5: -85-75 cm, J6: -70-55 cm, J7: -45-30 cm, J8: -25-10 cm. Las profundidades se han determinado a partir de la figura 2, de contenidos con normalización, para ver de manera más clara las tendencias.

Zona J1 (-154-139 cm)

Metales

A muro de la formación, en la zona más profunda, -154 cm, tienen valores muy altos todos los elementos, destacando el Cu con 1,99, el Zn con 8,51, el mayor de todo el sondeo y el Pb con 3,62. A -144 cm tenemos un repunte de tendencia decreciente, destacando con el mayor valor de todo el sondeo el Cu con 2,37. Todos los elementos mantienen sus concentraciones por encima de los valores de F.G en todo el tramo. Estos valores tan destacados están relacionados con procesos de lixiviación y concentración de Cu, Zn y Pb (Tyler 1978; Elisabeth *et al.*, 1979) en la zona más profunda del medio y en relación con su origen geológico.

Isótopos

En esta primera zona tenemos la firma menos radiogénica a -139 cm, con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,16411$ y $Pb_{208}/_{206}=2,09731$ a -139 cm y coincidiendo con una disminución en la concentración del Pb. Las ratios isotópicas $Pb_{208}/_{206}$ en el tramo están muy por encima de la media, lo que induce a pensar en el origen mineral. Características propias de influencia natural, como es de esperar a esta profundidad en esta turbera.

LOI

La mayor concentración de M.O la encontramos a -154 cm con el 8,8%, valor por otro lado muy bajo consecuencia del predominio de procesos sedimentarios limo-arcillosos.

Zona J2 (-134-118 cm)

Metales

Tenemos el Pb con dos repuntes decrecientes, uno máximo a -124 cm de 2,92 y otro por encima a -119 cm de 2,38, ambos con valores entre las cotas -134 y -119 cm superiores al F.G. El Zn tiene un valor máximo de 6,49 a -124 cm y otros dos valores más por encima del F.G. El Cu tiene dos valores máximos crecientes por encima del F.G entre -124 y -119 cm. Las concentraciones, aunque siguen siendo altas, decrecen respecto al tramo anterior y esto es consecuencia del proceso de lixiviación a menor profundidad que provoca un enriquecimiento más reducido.

Isótopos

Encontramos la menor relación isotópica con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,15831$ y $Pb_{208}/_{206}=2,08641$ a -134 cm y coincidiendo con el Pb sobre su F.G pero no coincidente con un máximo y este es también un indicador de proceso natural.

LOI

Se puede apreciar un incremento de M.O entre la cota de -134 cm con el 7,5% y el -118 cm con el 8,9%. Continúan predominando los valores muy bajos originados por la alta sedimentación.

Zona J3 (-114-104 cm)

Metales

Podemos apreciar un valor máximo y superior a sus F.G. en todos los elementos a -114 cm con el Cu a 1,00, el Zn a 6,75 y el Pb a 3,23, además el Zn tiene valores por encima de su F.G entre -114 y -109 cm, siendo los más destacados. El Pb reduce su contenido a partir de 109 cm de manera notoria y prosigue la disminución en el proceso de lixiviación.

Isótopos

Tenemos la relación isotópica menor con unas ratios de $Pb_{206}/_{207}=1,17616$ y $Pb_{208}/_{206}=2,08551$ a -109 cm y coincidiendo con un valor del Pb más reducido, característica propia de influencia natural.

LOI

Tiene valores decrecientes entre -118 cm con el 8,9% y -109 cm con el 7,7%, consecuencia de un incremento en la sedimentación.

Zona J4 (-99-90 cm)

Metales

En este tramo se presenta la siguiente anomalía, el Cu tiene un pico de 0,57 a -99 cm y el Zn 4,86 a -94 cm, manteniendo ambos elementos sus valores sobre sus F.G. entre -99 y -94 cm. El Pb también repunta hasta 1,73 a -94 cm. Se puede deducir que el Cu y

Zn, siguen reduciendo sus concentraciones y con predominio de facies mineral que retarda la lixiviación.

Isótopos

Aunque tenemos valores del Cu y Zn por encima de sus fondos, los descensos en las ratios isotópicas del Pb no son tan acusados y cuenta con el valor más bajo a -99 cm con $Pb_{206}/_{207}=1,17973$ y $Pb_{208}/_{206}=2,09172$ coincidente con un valor del Pb poco destacado, características de influencia natural.

LOI

Continúan los valores decrecientes, pasando del 6 al 5,8% de M.O y en consecuencia prevalece el proceso de sedimentación.

Zona J5 (-85-75 cm)

Metales

El valor del Cu tiene un máximo a -85 cm con 0,58, repuntando a -80 cm los del Pb con 2,14 y el Zn con 4,29 y superando los tres elementos sus respectivos valores de F.G.

Isótopos

Hallamos la ratio isotópica más baja del tramo con $Pb_{206}/_{207}=1,18878$ y $Pb_{208}/_{206}=2,08442$ a -80 cm y en coincidencia con un máximo en el valor del Pb. Estas ratios aunque podrían ser indicativos de una posible fase de antropización, se hallan dentro de un rango de valores aún muy alto.

LOI

Se aprecia un pequeño incremento del con tenido de M.O hasta el 6,7%, aunque continúa dominando el proceso sedimentario.

Zona J6 (-70-55 cm)

Metales

En esta franja tenemos un valor máximo a -70 cm con un crecimiento del Cu hasta 0,31, algo más acusado en el caso del Zn con 3,50 y el Pb con 1,48. A 60 cm tienen un

pequeño repunte los valores del Cu con 0,22 y el Pb con 1,41. Se mantienen todas las ratios por debajo de sus valores de F.G.

Isótopos

A -60 cm se aprecia un descenso en la firma isotópica de $Pb206/207=1,16972$ y $Pb208/206=2,08419$ que coincide con un repunte del Pb que tiene un valor inferior al F.G, aunque en un rango de valores que puede indicar el comienzo de una fase de antropización.

LOI

Presenta un repunte a -70 cm del contenido en M.O con el 9,4% y un crecimiento en las concentraciones hasta alcanzar el 14,1 % a -55 cm. Esto es consecuencia de la reducción paulatina de los procesos sedimentarios que se van a dar en adelante junto a, probablemente, un incremento de humedad.

Zona J7 (-45-30 cm)

Metales

Tenemos un incremento en los contenidos del Pb que se mantiene por encima de su valor de F.G. entre -45 y -40 cm y con un valor máximo a -45 cm de 1,87. El Zn y el Cu continúan con sus tendencias crecientes, siendo más acusada en este último. Esto es debido al incremento en la contaminación.

Isótopos

En este tramo encontramos la relación isotópica menor a -40 cm con unos valores de $Pb206/207=1,14461$ y $Pb208/206=2,12070$, coincidiendo con los del Pb por encima de su valor de F.G, con un valor semejante al máximo adyacente. Esta es la razón de considerarlo señal antropogénica.

LOI

Se incrementan las concentraciones de M.O de manera muy notoria hasta el 31,6% continuando con los procesos de la zona anterior (J6).

Zona 8 (-25-10 cm)

Metales

A techo de la formación turbosa, coinciden los cuatro analitos por encima de sus valores de F.G entre los -20 y -10 cm y además el Cu también presenta esta característica en toda la zona. El Cu tiene su valor máximo a -25 cm con 1,40. A -15 cm repuntan el Zn con 6,69, el Pb con 4,74, el Cu con 1,28, teniendo además un incremento significativo el Cd con 0,04, consecuencia todo ello de la contaminación. A partir de esta profundidad los valores se reducen considerablemente hasta el final del segmento, sobre todo en los casos del Zn y el Pb, probablemente por el decaimiento en la actividad industrial.

Isótopos

Si analizamos este tramo obtenemos la firma menos radiogénica a -15 cm con las ratios de $Pb206/207=1,16457$ y $Pb208/206=2,09471$ y todos los elementos tienen sus valores por encima de sus F.G coincidiendo además con un valor máximo del Pb. Estas son características propias de la antropización.

LOI

Se mantiene el incremento en M.O de los tramos más profundos, oscilando entre las profundidades -25 cm con el 48,7% y -15 cm con el 43,4% para reducirse en la profundidad -10 cm hasta el 38,1%. Estos valores indican un equilibrio entre los procesos sedimentarios y el desarrollo vegetativo en unas condiciones climáticas más favorables, seguido de un pequeño descenso en la concentración de M.O que bien se puede atribuir a la explotación ganadera en el entorno.

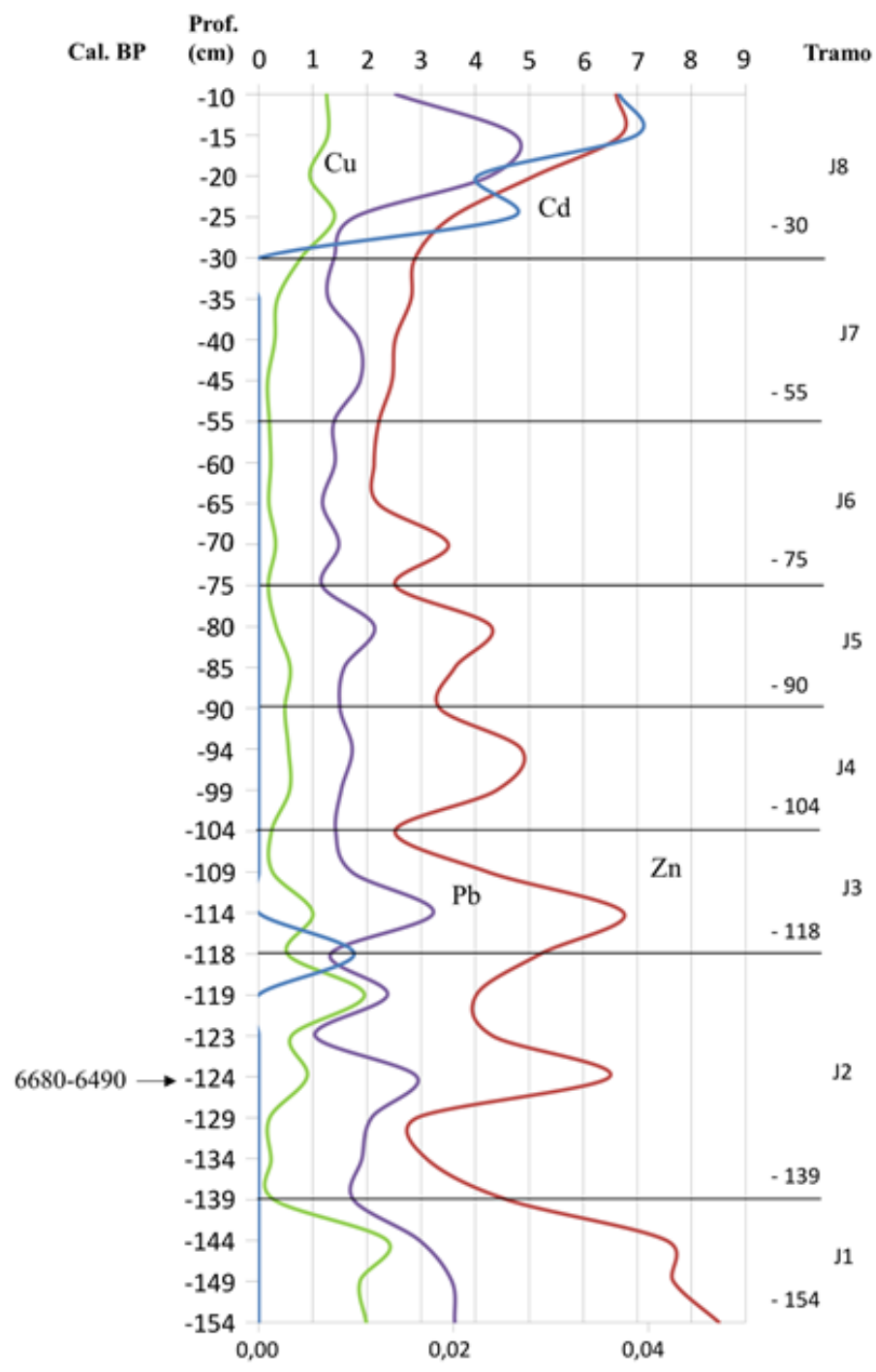


Fig.3.33. Jauregiaroztegi: estratigrafía geoquímica de elementos inorgánicos

3.5.6 Correlaciones entre elementos

La correlación de Pearson de los analitos se ha llevado a cabo en un único tramo, con objeto de comprobar posibles relaciones entre los elementos estudiados (Tabla 3.10).

Los números en negrita evidencian alta correlación (superior al 0,7 tanto positivo como negativo).

Puede observarse que un elemento no metálico como el LOI, guarda una correlación alta con la profundidad. El Cd tiene una correlación alta con la profundidad y el Zn. En el caso de los demás elementos metálicos, el Cu mantiene una correlación alta con el Zn y el Pb. El Zn tiene una correlación alta con el Cd y con el Pb.

Los elementos analizados Cu, Zn, Cd y Pb guardan una alta correlación entre sí.

	Prof.	LOI	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb208/206	Pb206/207
Prof.	1							
LOI	0,75180	1						
Cu	-0,2242	0,25345	1					
Zn	-0,3714	0,09437	0,77211	1				
Cd	0,79114	-0,3027	0,45170	0,81432	1			
Pb	-0,0246	0,38404	0,65182	0,75660	0,17071	1		
Pb208/206	-0,4016	-0,0697	0,26787	0,39749	-0,3461	0,39810	1	
Pb206/207	0,10878	0,05186	0,09582	0,03779	-0,4731	-0,1250	-0,5897	1

Tabla 3.10. Matriz de correlación de elementos normalizados para Jauregiaroztegi

3.5.7 Análisis Multivariante

La interpretación del análisis multivariante de los resultados de análisis de muestras de la turbera Jauregiaroztegi PC2 vs PC1 describe el 78% del modelo (Fig.3.34).

Las muestras agrupadas en la elipse roja se corresponden con las más profundas del sondeo y se encuentran más influenciadas por el Zn, Pb206/207, algo menos por el Pb y en menor medida por el Cu. Hasta los -118 cm se aprecia una mayor dependencia del PC2 e influencia de las Pb206/207, a pesar de encontrarse en la elipse verde. El resto de muestras de esta elipse verde presenta una influencia semejante por parte de Pb206/207 y Pb208/206, aunque se aprecia cierta influencia de la profundidad en las muestras -30, -35 y -40 cm. Podemos observar que aquí se engloban las muestras con menores contenidos metálicos. El resto de muestras, más superficiales, se enmarcan en la elipse amarilla, más influenciadas por las variables LOI, Pb y profundidad. Estos resultados coinciden con la información aportada por el resto de las fuentes.

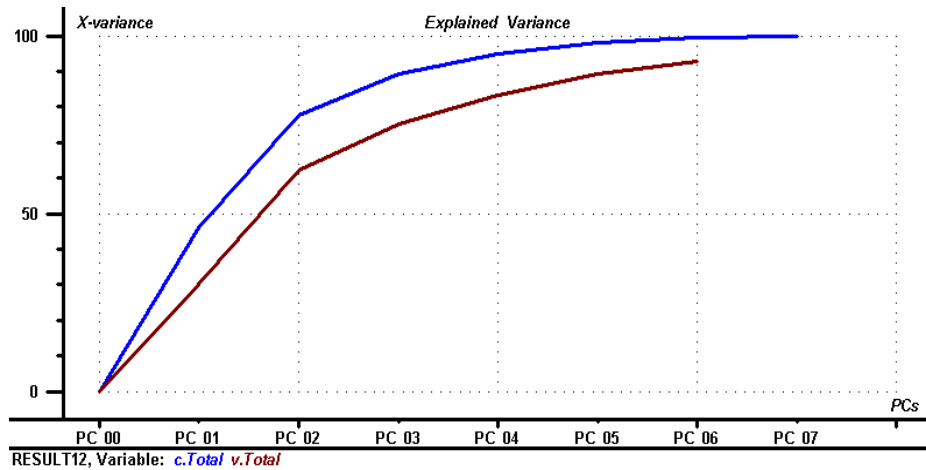
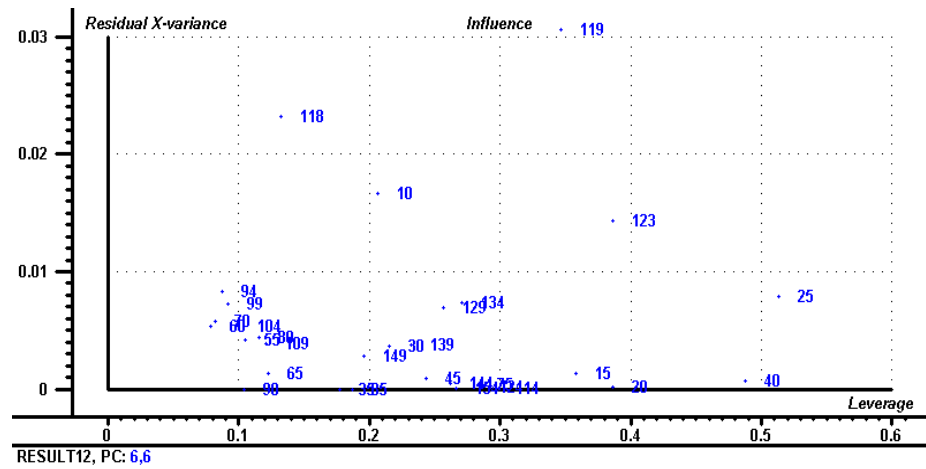
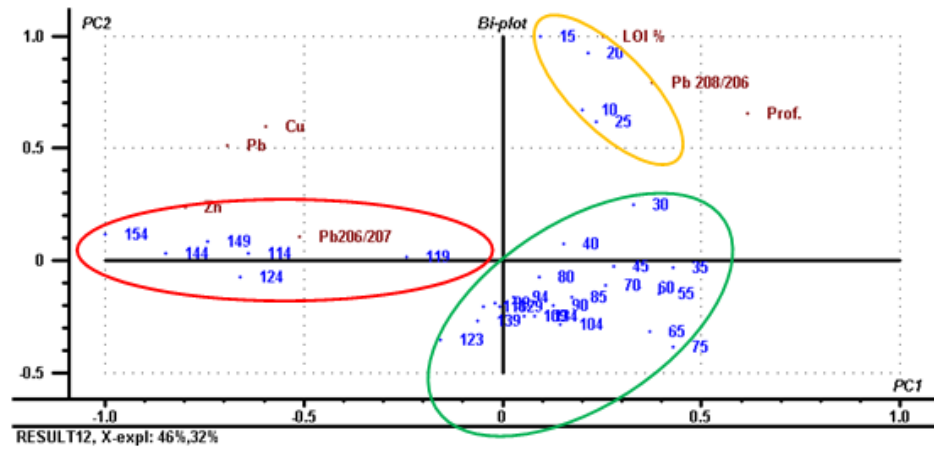


Fig.3.34. Análisis multivariante de Jauregiaroztegi PC2 (32%) versus PC1 (46%) de los valores de las concentraciones logarítmicas en función de las variables LOI, profundidad, Cu, Pb, Zn, normalizadas con Sc

3.5.8 Síntesis y correlación de resultados para Jauregiaroztegi

Una vez realizado el análisis de datos, se ha obtenido trazabilidad isotópica con el 95% de confianza en las muestras correspondientes a las siguientes profundidades, medidas en cm: -123, -119, -75, -55.

Como consecuencia de lo altos valores de metales, obtenidos en determinadas muestras, se puede decir que algunas se corresponden con un posible origen antropogénico (Fig.3.35).

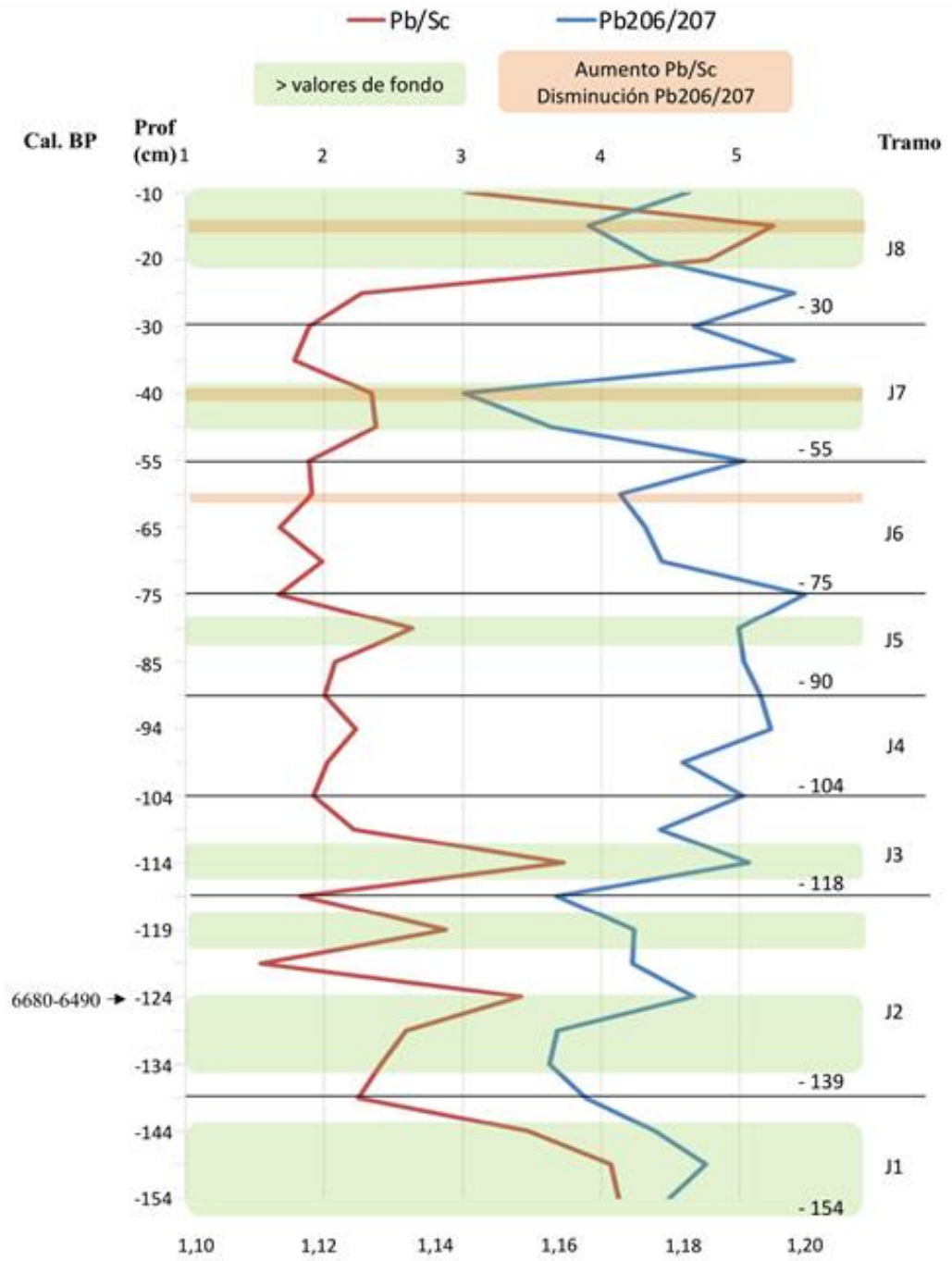


Fig. 3.35. Jauregiaroztegi: estratigrafía geoquímica, con los marcadores de valor superiores al F.G y los indicadores de posibles fases de antropización (Pb/Sc y Pb206/207)

3.6 MINAS DE LANTZ (Lantz-Navarra)

Bajo esta denominación, por razones de simplicidad, agrupo una serie de yacimientos datados en época romana y cuya denominación es Otaño I, Otaño II, Aierdi I, Aierdi IV, Aierdi VI y Aierdi VIII. El total de cavidades catalogadas en el entorno asciende a doce, aunque no todas tienen interés arqueológico. Su descubrimiento se remonta al año 1971, siendo la primera en encontrarse la mina Ayerdi IV, seguida por Ayerdi I y Ayerdi III (Mezquiriz, 1974; Tabar y Unzu, 1986; Urteaga, 2014). Los materiales cerámicos encontrados, entre las que destacan lucernas son datados entre los siglos I y II d.C.

3.6.1 Localización y descripción del depósito

La villa de Lantz, donde se encuentran las minas, pertenece a la mancomunidad del Valle de Anue. Se encuentra a una altitud de 629 m.s.n.m. y sus coordenadas son N42°59'53'' y W1°37'11,7''. La villa de Lantz, es atravesada por la regata Elzarrain, a la que tributa la regata Txorrostarrikoerreka en las laderas de Saioa y en cuya cabecera se abren las minas (Fig.3.36).

Al norte se encuentra la cadena montañosa de Belate, que alberga a la turbera del mismo nombre y de la que dista 5 Km. Al sureste, a 4 Km se halla la turbera Gesaleta y al oeste encontramos la turbera Baltsagorrieta a 5Km. A algo más de distancia, tenemos las turberas de Quinto Real a 14 Km, Jauregiaroztegi a 22,5 Km y Arxuri a 28 Km, medidas en línea recta.

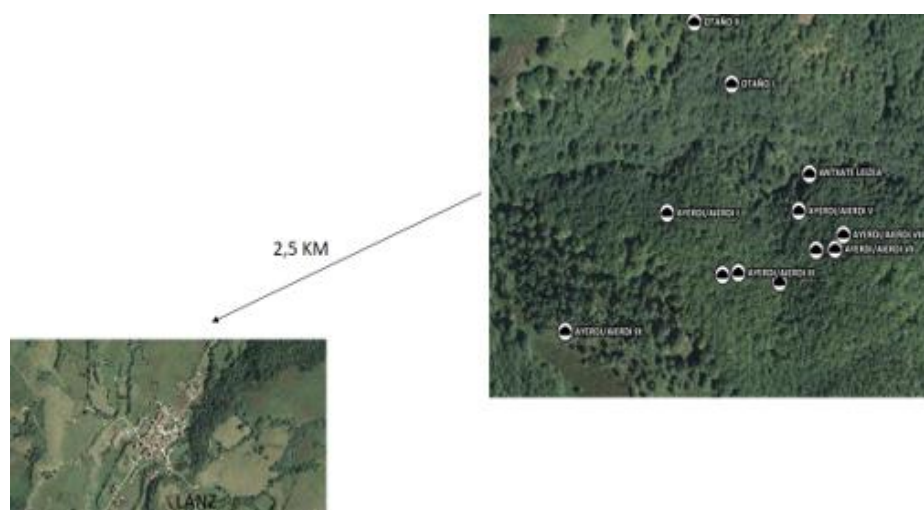


Fig.3.36. Situación de las minas de Lantz

En las proximidades de Lantz, a 2,5 Km nos encontramos con las minas romanas en el barranco Txorrostarrikoerreka y abierto en la ladera del monte Saioa cerca del territorio de Quinto Real.

La geología del entorno está influenciada por el macizo Paleozoico de Quinto Real-Alduides, formando parte del Dominio Axial Pirenaico (Fig. Mapa cap.1). El área de mineralización se corresponde con materiales del Carbonífero y del Permotriás (Urteaga 2014), aunque todo el cobre se concentra en materiales paleozoicos, con sulfuros y óxidos como mena. Se relaciona con filones de cuarzo encajantes en materiales paleozoicos y mesozoicos. (Faci, -dir-1995a). Los materiales del Carbonífero se agrupan en dos formaciones diferentes, una compuesta por dolomías, calizas e intercalación de pizarras y otra superior conteniendo pizarras, grauwacas y conglomerados. El Permotriás está compuesto por areniscas rojas y grises (Faci, -dir- 2017).

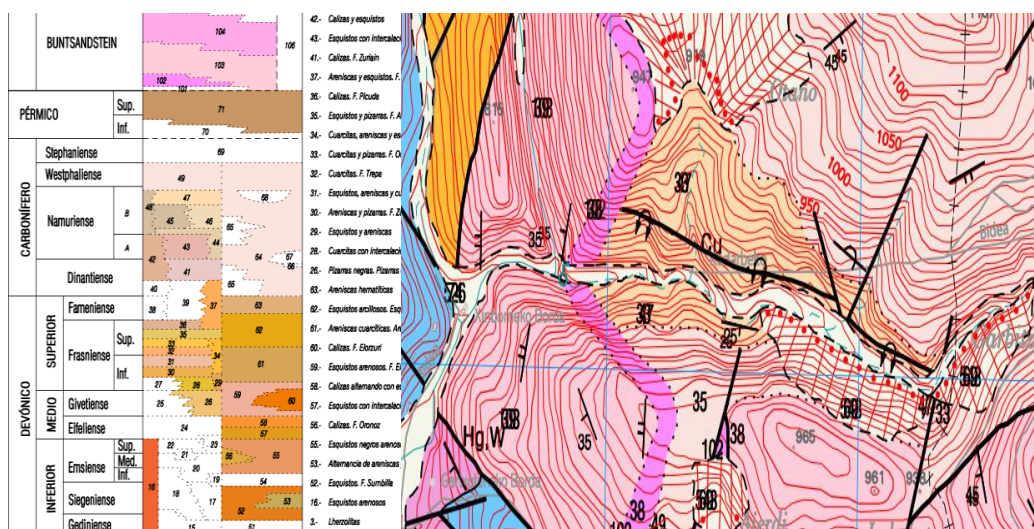


Fig.3.37. Mapa geológico de la zona

El criadero polimetálico de Lantz se corresponde con un conjunto de dos explotaciones a cielo abierto y diez cavidades (Tabar *et al.*, 1986) ubicadas en el barranco citado y en las laderas de Aierdi y Otaño. El barranco está drenado por la regata Txorrostarrikoerreka y las cavidades se localizan dos en la margen derecha Otaño I y Otaño II. Las otras ocho a su izquierda nominadas como Aierdi, junto al número ordinal correspondiente, y encontrándose todas ellas entre las cotas 750 y 800 m.s.n.m. La más importante y de

mayores dimensiones de todas es la cueva mina Ayerdi IV, aunque también destacan las cuevas Ayerdi I y III por sus contenidos cerámicos.

Estas cavidades kársticas se dan a conocer desde el año 1971, la primera que se explora es Aierdi IV, seguida por Aierdi I y Aierdi III, y donde se hallan lucernas de cerámica romana perteneciente a los siglos I y II d.C. Estas cuevas se corresponden, en algunos casos, con intervención minera de cierta entidad y se puede apreciar las secciones ovoides (Fig.3.38) de algunas galerías e incluso huecos para entibación o lucernarios (Mezquiriz, 1974).



Fig.3.38. Característica sección ovoide en Otaño II, de una mina antigua y mina Aierdi IV

En este entorno se observan no solamente las cavidades subterráneas sino también labores de exploración minera en forma de calicatas o pocillos de reconocimiento, aunque tengo que apuntar que la actividad minera en la zona se dilata en el tiempo. A comienzos del siglo XX se registran dos denuncias para hierro y pirita de hierro en la Sección de Minas de Navarra (Tabla 1.1). Estos indicios demuestran que en realidad se trató de un centro minero, y que tuvo que contar con un número probablemente reducido de recursos humanos, dada la pequeña entidad del criadero mineral, su dispersión y la limitación espacial de las labores subterráneas. Para la reducción mineral, tuvo que contar con un tratamiento metalúrgico en sus inmediaciones, que dejó una huella contaminante en las turberas que investigamos.

El mineral más beneficiado era el de hierro en forma de óxido o pirita, aunque también se han podido beneficiar otros minerales para la obtención de cobre, en forma de

carbonatos malaquita y azurita, sulfuros como calcopirita o de plomo, entre otros puesto que se trata de una mena compleja de sulfuros. La mineralización se presenta en forma de filones de diversa entidad.

Las minas estudiadas para esta tesis son: Otaño I, Otaño II, Aierdi I, Aierdi IV (Fig.3.36), Aierdi VI y Aierdi VIII, todas ellas se corresponden con la misma génesis de yacimiento polimetálico de sulfuros. Estas mineralizaciones, de génesis hidrotermal, se presentan en forma de filones y rellenando las fracturas.

3.6.2 Resultados mineralógicos y geoquímicos de las minas de Lantz

Al tratarse de una mena compleja de sulfuros son varios los minerales, mena polimetálica, que forman su composición como se ha podido apreciar en los resultados analíticos obtenidos.

Los procedimientos analíticos utilizados han sido dos, para la determinación mineralógica utilizamos un equipo DRX (Difractometría de Rayos X) a partir de dos muestras extraídas de la mina Otaño II y se han obtenido cuatro difractogramas (Fig.3.40). El segundo método utilizado

ha sido el ICPMS, para la determinación de contenidos en Sc, Cu, Zn, Cd, Pb, isótopos Pb206, Pb207, Pb208 y además en la mina Otaño II el Pb204. Las minas donde se han extraído las muestras de mineral para su análisis han sido Otaño I, Otaño II, Aierdi I, Aierdi IV, Aierdi VI y Aierdi VIII. El resto de cavidades, doce en total (Tabar y Unzu, 1986), no presentaban indicios visibles tan claros si exceptuamos Basajaun etxea que permanece cerrada por protección. Las muestras se han obtenido en todos los casos de los propios filones en el interior de las galerías subterráneas (Fig.3.39). Se ha considerado suficiente el número de minas estudiadas, una vez conocidas las mineralizaciones y con el objeto de analizar la trazabilidad de los isótopos de plomo.

En las muestras se identifican (Fig.3.6.5) calcopirita CuFeS_2 , malaquita $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, hematites Fe_2O_3 , como minerales beneficiables y como accesorios constitutivos de la ganga el cuarzo SiO_2 , dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, calcita CaCO_3 , filosilicatos del grupo de las micas o illitas, apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$. Destaca por su riqueza en cobre, el alto contenido en Aierdi IV con 16953,8 $\mu\text{g/g}$ frente al menor contenido que se detecta en Otaño I con 2,6 $\mu\text{g/g}$. Esta mina Aierdi IV presenta una sección ovoide en la galería, típica de laboreo primitivo (Fig. 3.38).



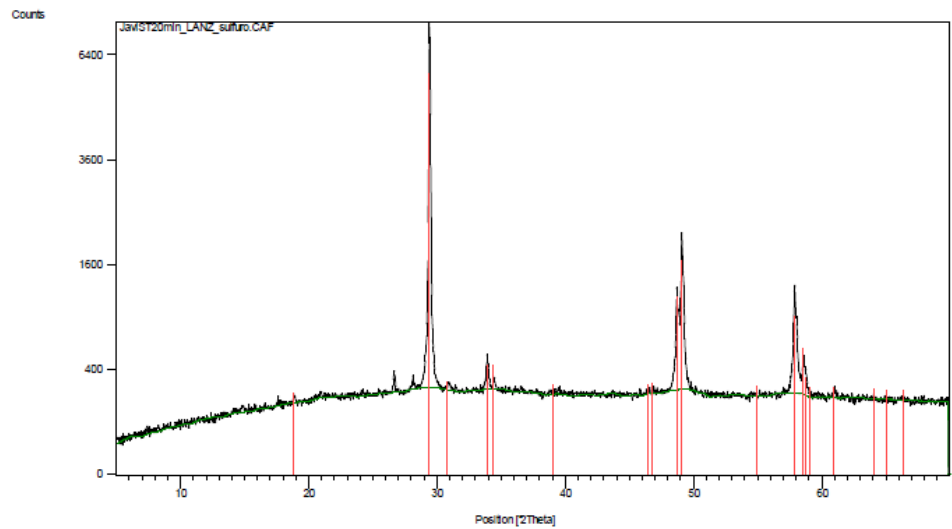
Fig.3.39. Filón con malaquita en la mina Aierdi IV

Los resultados analíticos obtenidos, en filones de escasa dimensión unido a la dispersión en las diferentes minas, induce a pensar en una explotación local de poco volumen con una ocupación humana reducida y que se perpetúa en el tiempo.

Además de estas minas subterráneas, también existen desmontes y dos trincheras en el entorno donde se ha mantenido actividad minera, aunque en este momento la presencia mineral no se muestra tan evidente como en las minas investigadas.

El número de muestras para su análisis por DRX, solamente se ha reducido a dos, debido a lo evidente de la determinación mineralógica de visu sobre todo en los óxidos de hierro, la malaquita y la azurita. Aunque no se presenta la azurita en las difracciones se puede apreciar con claridad en otras cavidades, como es el caso de la cueva Basajaun etxea.

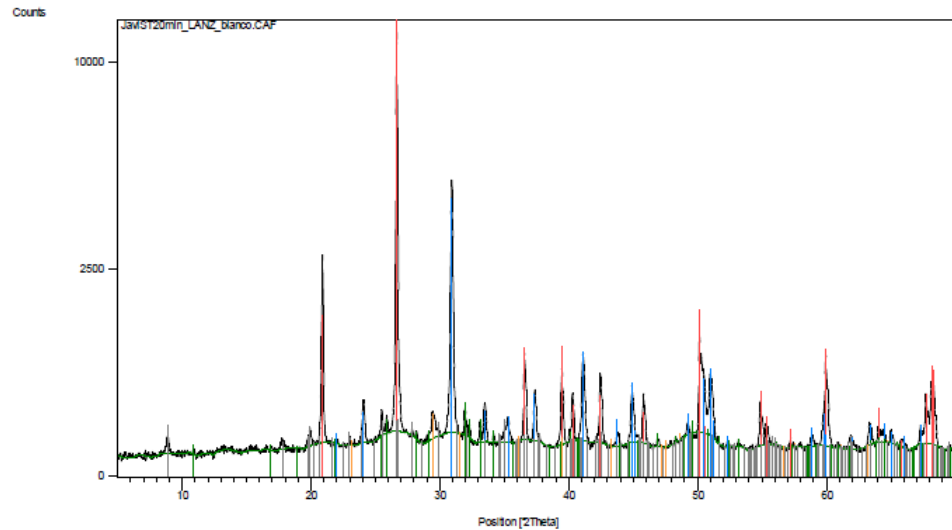
LANZ_sulfuro



Se identifican:

- Calcopirita CuFeS_2 tetragonal (Ficha PDF 37-471, en color rojo) como único mineral constituyente

LANZ_blanco

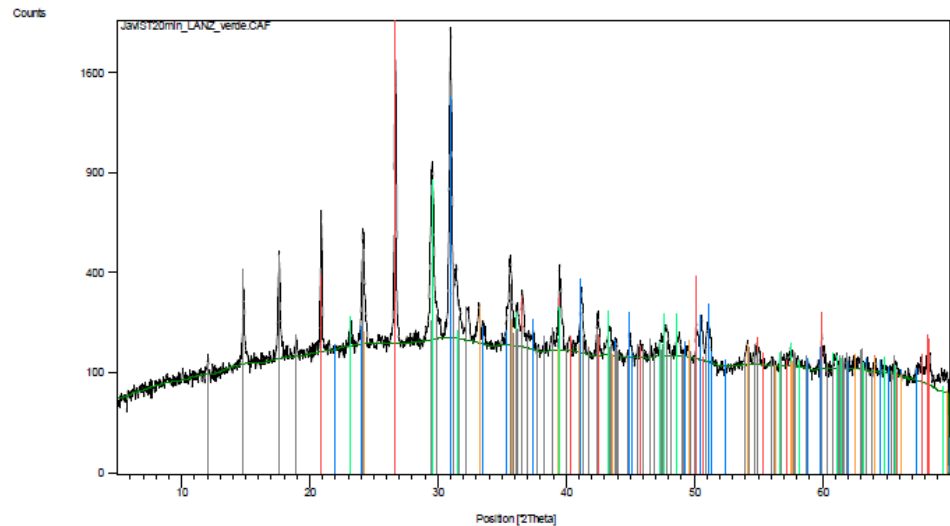


Se identifican:

- Cuarzo SiO_2 romboédrico (PDF 85-7978, en color rojo)
- Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ romboédrico (PDF 36-426, en color azul)
- Pequeñas cantidades de calcita Co_3Ca romboédrico (PDF 5-586, en color naranja)

- Filosilicatos del grupo de las micas o illitas. Se representa en color gris la ficha PDF 76-688 correspondiente a una moscovita
- Indicios de apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ hexagonal (PDF 86-740, en color verde)

LANZ_verde

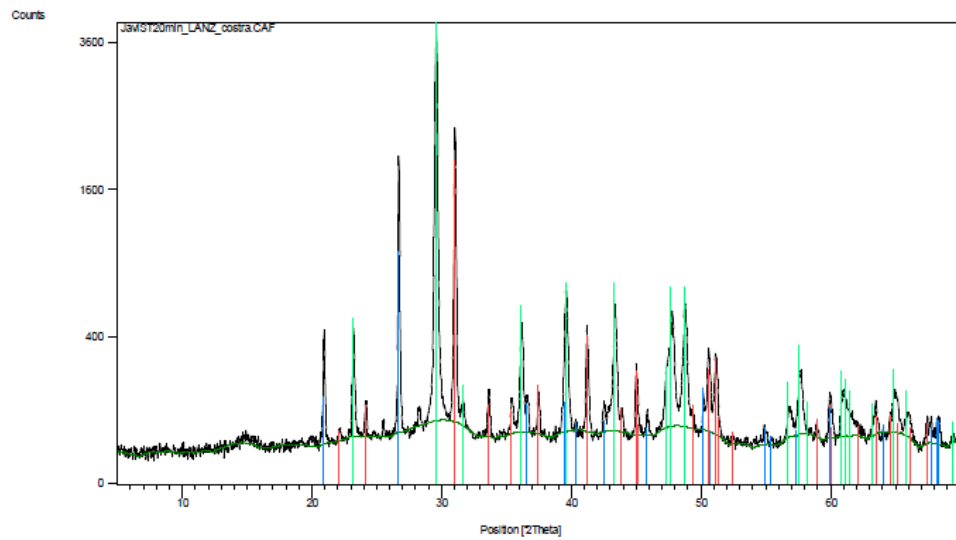


Se identifican:

- Cuarzo SiO_2 romboédrico (PDF 85-7978, en color rojo)
- Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ romboédrico (PDF 36-426, en color azul)
- Calcita Co_3Ca romboédrico (PDF 5-586, en color verde)
- Malaquita $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ monoclinico (PDF 41-1390, en color gris)
- Hematites Fe_2O_3 romboédrico (PDF 33-664, en color naranja)

Así pues, la malaquita es el mineral que compone la película de color verde, y el resto de minerales al material es extraído de la muestra junto a dicha película

LANZ_costra



Se identifican:

- Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ romboédrico (PDF 36-426, en color rojo)
- Cuarzo SiO_2 romboédrico (PDF 85-7978, en color azul)
- Calcita CO_3Ca romboédrico (PDF 5-586, en color verde)

Fig.3.40. Difractogramas RDX de muestras de mineral de Otaño II

3.7 MINA LA SEGURA (Mezkiritz, Navarra)

Esta explotación minera de cobre, aunque no de mucha entidad, se ha mantenido activa hasta bien entrado el siglo XX. La extracción del mineral se llevó a cabo tanto a cielo abierto como en subterráneo. La presencia de importantes restos arqueológicos en sus proximidades, algunos de la Edad del Hierro, junto a los resultados obtenidos en esta investigación inducen a pensar que su beneficio se remonta a la antigüedad.

3.7.1 Localización y descripción del depósito

La localidad de Mezkiritz se sitúa en el centro-occidental del Valle de Erro, a cuyo concejo pertenece, a una distancia de Pamplona de 36,5 Km y limitando al este con Espinal.

El acceso a la mina se realiza desde la carretera Na-1720 a partir de un camino carretil, que parte cerca del camping de Espinal y alcanza la mina tras recorrer unos 2 Km en dirección SO. El lugar en cuestión es un pequeño escarpe rocoso que hacía las veces de cargadero mineral, encontrándose las labores mineras a una cota superior.

La mina se halla a tan solo 2'2 Km en dirección NO del humedal Jauregiaroztegi, estando Arxuri a 34'5 Km, Belate a 24 Km y Baltsagorrieta y Gesaleta a 15 Km. La explotación minera de Mezkiritz se registra en el Distrito Minero de Navarra en 1884 con el nombre de "La Segura" y es demarcada como mina de cobre. Se encuentra (Fig. 3.41) a una altitud de 995 m.s.n.m. y sus coordenadas son N42°57'25,51" y W1°22'27,55".

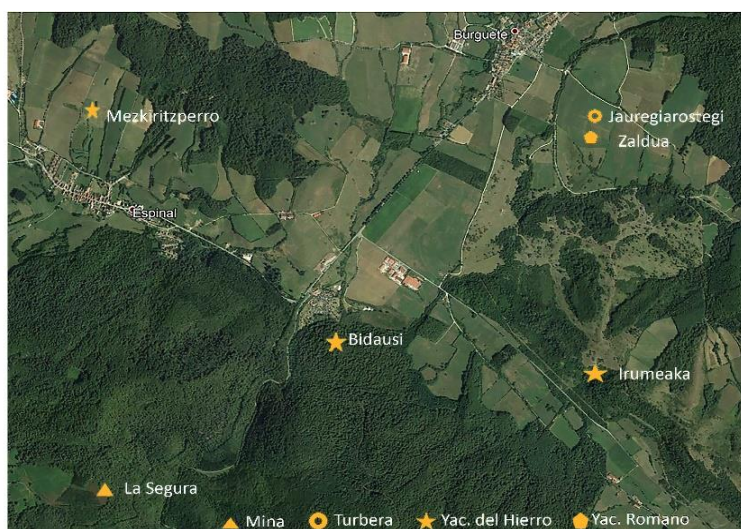


Fig.3.41. Situación de la mina La Segura, Jauregiaroztegi y yacimientos arqueológicos

La geología de la zona se encuentra incluida en el sector occidental del Pirineo central (Faci –dir-, 1994-1994b) y consiste en un cinturón de pliegues y cabalgamientos de orientación este-oeste, desarrollados entre el Cretácico superior y el Mioceno inferior. Las rocas involucradas incluyen un basamento paleozoico, una serie mesozoica y un conjunto de sedimentos del Cretácico terminal y Terciario.

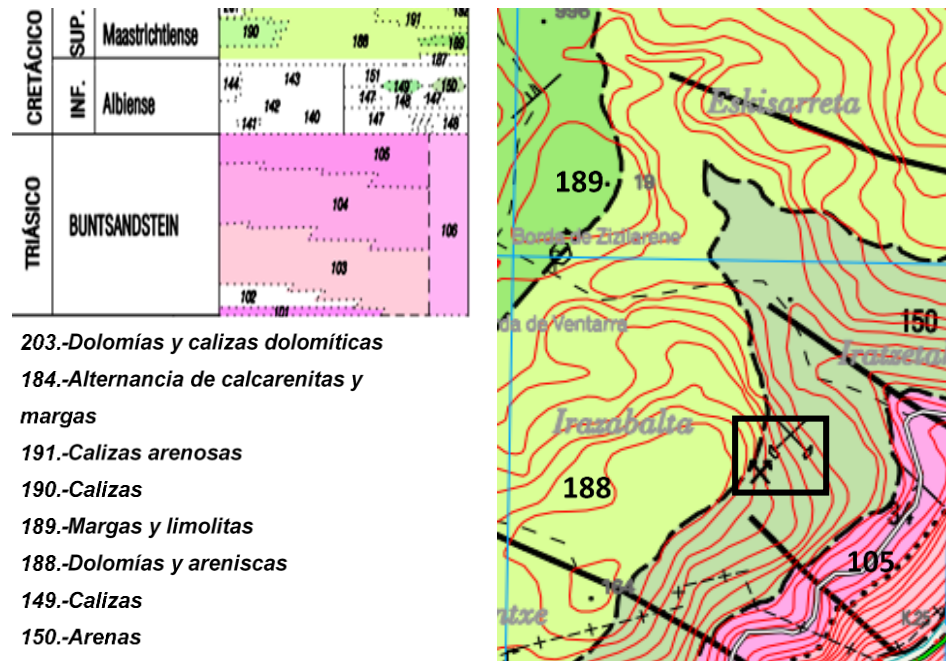


Fig.3.42. Mapa geológico del entorno de la mina La Segura

El Terciario (Fig. 3.42) en facies Buntsandstein (105), aflora formando parte del Macizo de Quinto Real y está formado por arcillas rojas con niveles de areniscas. El Cretácico aflora en el núcleo de un pequeño anticlinal perteneciente al Albiense-Campaniense, de contenido litológico arenoso (150) y con calizas recristalizadas de facies similar a las urgonianas (149). Sobre los materiales detríticos del Albiense afloran dolomías y areniscas del Santoniense (188). Las margas y limolitas del Maastrichtiense (189) tienen gran extensión en el valle del río Erro.

En la memoria del mapa geológico Hoja 116-I-Erro (Faci –dir-, 1994), se menciona la mina Larreburu (La Segura), indicando que los indicios de cobre se encuentran asociados a filones de cuarzo de orientación NO-SE, de origen hidrotermal.

La asociación mineral que aparece es cobre gris, calcopirita, malaquita y azurita. El elemento beneficiado es el cobre y la ganga el cuarzo,

Hay que destacar que a pesar de la gran riqueza de minerales que tenía la península ibérica en época romana, de la que hay constancia, en la zona ocupada por los antiguos vascones, los historiadores antiguos no hacen referencia a actividad minera en la zona (Mezquiriz, 1974).

El conocimiento sobre la actividad minera y metalúrgica en este entorno, dependerá por tanto de las investigaciones arqueológicas.

La primera noticia que se tiene de esta mina se corresponde con la demarcación el 26 de enero de 1882, como mina La Segura y que se caduca el 21 de octubre de 1896 indicando el estado ruinoso en que se encuentra la explotación que se registra como mina de cobre en el Distrito Minero de Navarra. Con posterioridad, aunque no existen registros, se reanudó la explotación que se llevó a cabo, tanto a cielo abierto como en subterráneo hasta mediados del siglo XX (Ibarra, 1997). Aparte de la nota de Ibarra y de la documentación administrativa, no se conocen más citas bibliográficas de la mina La Segura ni de explotaciones próximas de cobre en el entorno del valle.



Fig.3.43. Antigua galería de la mina La Segura y muestras de azurita y malaquita

La mina se abre en un yacimiento polimetálico de sulfuros al igual que en Lantz, pudiéndose apreciar en el entorno la zona de oxidación con altos contenidos en hierro. Esto es probablemente consecuencia de la oxidación de sulfuros como la pitita FeS_2 en la montera del criadero mineral.

Ya desde antiguo la zona se encuentra situada junto a una importante vía de comunicación entre el norte y el sur de los Pirineos (Martínez-Txoperena y Zubiria, 2017).

En las proximidades de la mina La Segura se encuentran la turbera Jauregiaroztegi y los importantes restos arqueológicos de Zaldua, en excavación, de época romana y de la Edad del Hierro. Pertenecen a los términos municipales de Burguete y Espinal (Erro), e incluyen dos áreas de asentamiento (Zaldua y Ateabalsa II), dos necrópolis (Ateabalsa y Otegi) y un tramo de calzada, todos ellos de la época altoimperial siglos I-II d.C. Se ha podido constatar en el año 2020, que entre el siglo III y V d.C al menos una parte del complejo pudo haber sido destinado a actividades relacionadas con la metalurgia, aunque esto se basa de momento en la interpretación geofísica (García, 2017). Además se localizan en sus proximidades los yacimientos de la Edad del Hierro, Bidausi, Mezkiritzperro e Irumeaka.

Los minerales que se han beneficiado, para la obtención del cobre, han sido los carbonatos malaquita y azurita. Al igual que en las minas de Lantz no se descartan otros minerales al tratarse de una mena compleja de sulfuros.

El contexto geográfico de la mina, la alta exposición de sus minerales y la proximidad a los asentamientos de la Edad del Hierro mencionados me invitan a pensar en una minería primitiva desarrollada por los indígenas, que no solamente pudieron extraer metales nativos sino además, haber extraído metales mediante proceso de reducción a partir de carbonatos o sulfuros. Esta idea también la plantea Urteaga al estudiar la minería romana en el Cantábrico oriental (Urteaga, 2014).

Aparentemente no hay reserva mineral suficiente para mantener viva una explotación, que se llevó a cabo hasta el último momento de forma rudimentaria, por lo que hay que considerar que la mina está agotada. Este yacimiento, debido a lo expuesto de las reservas, en la antigüedad pudo explotarse con facilidad desde momentos remotos de una forma totalmente rudimentaria y con una escasa mano de obra.

3.7.2 Resultados mineralógicos y geoquímicos de mina La Segura

Los estudios que llevo a cabo en la mina se corresponden con un muestreo de mineral, en el área superficial descartando hacer analítica difractométrica al resultar evidente la presencia de minerales de cobre en el yacimiento (fig.3.43). Las muestras, al igual que las de los yacimientos de Lantz, se someten al mismo protocolo para ser analizadas en equipo de ICPMS y determinar el Sc, Cu, Zn, Cd, Pb, isótopos estables Pb206, Pb207, Pb208. Esto permitirá comparar los resultados de ambas minas con los humedales y hacer estudios de trazabilidad isotópica.

Los resultados obtenidos con la investigación han sido satisfactorios y se analizan en el siguiente capítulo.

La mina se abre en un yacimiento polimetálico de sulfuros al igual que en Lantz, y se determina de visu la existencia de carbonatos, malaquita y azurita $(\text{CO}_3)_2\text{Cu}_3(\text{OH})_2$. Destacan las riquezas en Cu y Zn, llegando a tener una de las muestras 112957,9 $\mu\text{g/g}$ de cobre y 3710,2 $\mu\text{g/g}$ de Zn. Estas altas concentraciones han permitido que la mina se haya mantenido viva hasta mediados del siglo XX.

Capítulo 4. Discusión

El apartado de discusión de una tesis doctoral suele estar conformado como un ejercicio dialéctico entre los resultados obtenidos en la propia tesis y otros incluidos en trabajos anteriores o paralelos elaborados con la misma metodología. Sin embargo, en este caso resulta muy complicado este planteamiento. Como ha sido indicado en el apartado de antecedentes, la disciplina geoquímica se ha desarrollado de manera relativamente reciente, pero, además, existen muy pocos precedentes de su empleo en el estudio de humedales según una aproximación como la empleada. Contamos con un estudio próximo en la casuística y la geografía, en el humedal de Quinto Real, al que nos referiremos básicamente en este apartado.

El territorio que investigamos es conocido desde antiguo por sus importantes reservas minerales, con elementos tan necesarios en la sociedad como el hierro, cobre, plomo, oro, plata e incluso el mercurio y que se han beneficiado en instalaciones metalúrgicas próximas. Esta actividad, con el paso del tiempo, ha provocado una afección en la zona con consecuencias medioambientales que iremos analizando. Además, las altitudes de los humedales que analizamos hace que no solamente recojan metales contaminantes de explotaciones próximas, sino los que son transportados por el aire a cierta distancia, atestigüando en todo caso la existencia de prácticas mineras y metalúrgicas en la cronología estimada y en el entorno del Pirineo occidental.

A pesar de la diferente evolución que han seguido los cinco humedales, sí resulta posible realizar una interpretación de la Prehistoria reciente atendiendo a los registros de metales y las dataciones que hemos obtenido, de manera precisa en Baltsagorrieta, Belate, Gesaletta, y de manera más aproximada en Jauregiaroztegi y Arxuri, donde las dataciones consideradas provienen de sendos sondeos practicados en la proximidad de los analizados (Atxuri: Peñalba, 1989 y Atxuri 3; Iriarte-Chiapusso y Hernández, Beloqui, inédito). Estos resultados se cotejan con los obtenidos en la turbera de Quinto Real (Galop *et al.*, 2001; Beyrie *et al.*, 2003; Monna *et al.*, 2004), perteneciente a la mancomunidad de Erro, Baztan, y donde las fases de contaminación se han puesto en relación con el yacimiento polimetálico de Banca, en el valle de los Alduides.

Este capítulo analiza de manera sintética los cinco humedales, partiendo desde el muro de las formaciones con mayor antigüedad, y ascendiendo paulatinamente hasta el momento actual, a techo de las mismas. Se infiere la información deducida en cada humedal, como si se tratara de un todo, intentando recrear eventos y entorno, tratando de ubicar temporalmente los comienzos de la metalurgia y sus etapas en el territorio occidental del Pirineo navarro. El método consiste en cruzar interpretativamente los datos

ambientales que se pueden inducir del LOI, junto a la sedimentología y los contenidos metálicos que aporta la Geoquímica. Esta interpretación se hace con toda cautela, considerando que la evolución de cada humedal es diferente (Corella *et al.*, 2018) y que refleja los cambios ambientales en función de las litologías, niveles de agua y quimismo que afectan a contenidos metálicos y el grado de preservación de los metales en el sedimento. Procede recordar aquí que esta Tesis Doctoral forma parte de un proyecto *multiproxy*, en el que ya contamos con la información referida a los Microfósiles No Esporopolínicos (NPP) en el caso de la turbera de Belate (Echazarreta, 2020), y están en curso otras dos tesis doctorales (las de Miren Ayerdi y Ainhoa Aranburu), que aportarán información ambiental de gran resolución al estudio de estos humedales.

El periodo climático Tardiglaciario, tras el último máximo glaciario, se ve reflejado en Baltsagorrieta en el sedimento basal de facies arenosa datado en 16975-16525 cal BP (-448 cm), que podría relacionarse con el evento frío inicial de este periodo. A ello le sucede el incremento del contenido orgánico (13989-13703 cal BP y 12597-12415 cal BP), hasta el final del Paleolítico superior, que respondería a una mejora de las condiciones ambientales. En Gesaleta, el Tardiglaciario se muestra con una facies lutítica, entre 13968-13739 cal BP y 13202-13066 cal BP. La transición del Tardiglaciario al Holoceno se presenta en Gesaleta con un sedimento limo arenoso, y contenido orgánico que se va incrementando con el paso del tiempo y con presencia de restos vegetales a partir de los -316 cm. En Baltsagorrieta, este tránsito lo tenemos a partir de los -245 cm y se muestra con un cambio de facies desde una arcilla compacta, a arcillas con restos orgánicos descompuestos y raíces.

Ambas turberas presentan las dataciones más antiguas entre los cinco humedales estudiados, y a pesar de su proximidad geográfica y altitud, mantienen un desarrollo evolutivo diferente (ver LOI con dataciones), aunque con ciertas similitudes.

A pesar de las diferencias de profundidades, se aprecian características semejantes entre ambas turberas, con baja presencia de restos vegetales durante el Dryas antiguo y Dryas reciente, entre 15500-12500 cal BP y 14000-13400 cal BP (entre -458 y -440 cm), al igual que en la secuencia de El Portalet, entre -485-408 cm (González-Sampérez *et al.*, 2006). De igual modo, encontramos este incremento en la proporción de restos orgánicos en LOI, desde momentos tardiglaciares hasta el Holoceno, en el lago de Burg, presentando un modelo de crecimiento en el contenido orgánico, con fluctuaciones (entre -1300 y -5200 cm) en una fase lacustre (Pèlachs *et al.*, 2011). Como es lógico, los contenidos minerales varían al ser diferentes las litologías de los entornos geológicos. En el lago

Marboré, durante el Tardiglaciario (14600-10400 cal BP) aparecen sedimentos en el fondo del lago con abundantes clastos que indican deposiciones, justo después de haberse retirado el glaciar vecino (Oliva-Urcia *et al.*, 2018), mientras que en el lago Estanya se registran también marcadores climáticos del Tardiglaciario y transición al Holoceno (Morellon *et al.*, 2009). El registro cronoestratigráfico y los contenidos altamente crecientes en materia orgánica que se han podido apreciar en estos humedales indican que el Tardiglaciario tuvo una gran incidencia climática y una afección en el paisaje del sur de los Pirineos. Después de analizar el LOI del lago de Burg, y a excepción de Arxuri y Jauregiaroztegi, se aprecian contenidos orgánicos en Burg mucho menores que en Belate, Baltsagorrieta y Gesaleta, junto a una alta variabilidad climática, consecuencia de los cambios de precipitación y la influencia de la masa de aire del norte, especialmente durante los meses fríos del año (Pèlachs *et al.*, 2011), con una cota altimétrica superior al del territorio que investigamos. El Portalet presenta similitudes con Burg, pero no así con las nuestras. El gradiente altitudinal es muy superior en este territorio al que se investiga en esta tesis.

En Baltsagorrieta y Gesaleta, a pesar de la aparente recuperación de temperatura, predominan las condiciones de erosión y sedimentación de fase mineral hasta el final de la deglaciación. En Baltsagorrieta se detecta una alta concentración de metales por encima de su valor natural, que puede deberse a procesos de migración desde cotas superiores, unido a la permeabilidad (Tyler, 1978; Elisabeth *et al.*, 1979) en el propio humedal. Este proceso se ve favorecido por la facies arenosa, limitada por la facies arcillosa menos permeable, entre -432 y -372 cm (Shotyk, 1996ab; Monna, 2004), sobre todo de Zn que llega a alcanzar 289 Zn/Sc, muy por encima del fondo geoquímico, junto a la mayor cantidad de trazas isotópicas procedentes de incendios. A pesar de los criterios de los autores referidos, aun admitiendo estos criterios, en mi opinión podría jugar un papel más importante sobre el posible enriquecimiento metálico la proximidad geográfica a un yacimiento mineral. En Gesaleta también se presentan altas concentraciones, probablemente con el mismo origen, en un sedimento más arenoso. Esto sucede durante el Tardiglaciario, primero en el entorno de Mezkiritz, con una signatura isotópica de Pb206/207 que oscila (1,20051-1,20155) y, en mayor medida, en el procedente de Lantz con Pb206/207 que varía (1,18610-1,20673). A partir de este momento, mejoran las condiciones climáticas hasta el 11821-11390 cal BP, previo al comienzo del Holoceno (-243 cm). Durante el Holoceno inicial (-243-183 cm) parece observarse una mejora en las condiciones de temperatura y humedad, como puede apreciarse en el LOI de Baltsagorrieta, y un menor número de trazas de incendio originarias de Lantz (Pb206/207,

que varían entre 1,18290-1,18534), y de Belate entre -296 cm (8165-7981 cal BP) y -255 cm, con una traza isotópica $Pb206/207=1,19000$, de la misma procedencia. En Gesaleta el comienzo del Holoceno se puede detectar aproximadamente a -325 cm, en un momento a partir del cual apreciamos un crecimiento del contenido orgánico.

El gran desarrollo de la cubierta forestal que caracteriza al Holoceno medio, se verá condicionado por la llegada del Neolítico. Durante este período cultural se producen transformaciones en el modo de subsistencia e innovación tecnológica ligada a la economía de producción que van a influir en la alteración del territorio (Iriarte-Chiapusso, 2009), como hemos podido inferir a partir de las trazas de carbones procedentes de Jauregiaroztegi o Belate, y geoquímicas, detectadas en los cinco humedales investigados.

En la primera mitad del Holoceno medio, se aprecian señales isotópicas procedentes de incendios en el entorno de Lantz $Pb206/207$ y que varían (1,17145-1,19057), en el espacio que media entre dos dataciones de la turbera de Baltsagorrieta (-296 cm) 7514-7429 cal BP, (-255 cm) 6947-6785 cal BP. En Jauregiaroztegi a -124 cm (6680-6490 cal BP) y a -311 cm en Gesaleta (7169-6988 cal BP) se detecta en su proximidad una traza de incendio originada en el área de Lantz (287 cm) $Pb206/207=1,18503$. La investigadora C. Peñalba indica la presencia del Atlántico en Belate (Peñalba, 1989) en el inicio de la formación de la turba, alrededor de 7500 años cal BP y *“sugiere sin duda un cambio ambiental hacia un clima más templado y húmedo”*. El tipo de sedimento que detecta esta autora bajo la turba es arcilloso grisáceo y rosa, posiblemente anterior al Holoceno, aunque no se llegó a datar y que se podría corresponder con el Tardiglaciario detectado en Baltsagorrieta y Gesaleta.

Durante el Neolítico, con posterioridad a la datación en Belate (-216 cm) de 5880-5825 cal BP, observamos tres fases de incendios originados, uno en el entorno de Lantz (-206 cm) $Pb206/207=1,17482$, y dos en el de Mezkiritz (-166 y -136 cm), con unas firmas en $Pb206/207$ de 1,15239 y 1,13039. Probablemente estos eventos también se encuentren relacionados con procesos de deforestación y un uso agropecuario del suelo durante este periodo. En adelante, aumentan las concentraciones metálicas por encima del Fondo Geoquímico, lo que puede vincularse a una incipiente actividad minera y metalúrgica.

A partir de la adopción de la economía de producción, el progresivo incremento de la antropización del paisaje, alterará la dinámica natural de las comunidades vegetales. Por este motivo, desde este momento, las oscilaciones de las concentraciones de materia

orgánica de los distintos depósitos estudiados, probablemente estén más relacionadas con la acción humana que con la propia dinámica medioambiental.

En Arxuri también se detectan isótopos provenientes de los entornos de Mezkiritz (-180 cm) con $Pb_{206}/_{207}=1,20300$ y Lantz (-160 cm) con $Pb_{206}/_{207}=1,17274$ ocasionados por incendios junto a un crecimiento muy destacado de los contenidos metálicos. Aunque la datación más próxima que conocemos se refiere aún al Neolítico (-150 cm), entre 5670-5590 cal BP (Iriarte-Chiapusso y Hernández-Beloqui en Atxuri 3), a partir de esta profundidad encontramos claras señales de contaminación entre -130 y -120 cm (5590-5330 cal BP de nuevo en Atxuri 3), con crecimientos muy importantes de las concentraciones, sobre todo, de plomo (5,3) y cobre (2,93) junto a una posible fase de antropización (-125 cm), con $Pb_{206}/_{207}=1,18684$ (ver fig.3.5-3.7). Atribuimos esta fase de contaminación a la primera actividad minero-metalúrgica regional, desde fases muy antiguas del Calcolítico, aunque no se sitúen a gran distancia de esta fecha. En la turbera La Molina (Asturias), los cambios en la composición isotópica, junto al enriquecimiento en metales y sobre todo Pb, cercana a unas minas explotadas durante el Calcolítico/Bronce sugieren que detecta la primera contaminación por metales del suroeste de Europa, con un período sostenido de bajas relaciones isotópicas datado entre 4980 y 2470 cal BP (Martínez-Cortizas *et al.*, 2016). Las ratios isotópicas que se aprecian en esa señal metalúrgica de La Molina es de $>1,20$, en valores similares a los de Arxuri.

En la turbera de Quinto Real (Galop *et al.*, 2001), atendiendo a la presencia de pólenes se muestran signos antrópicos con antelación a la fecha calcolítica de 4821-4526 cal BP. En nuestras propias secuencias, observamos dataciones similares en Baltsagorrieta (-73 cm) en el 4656-4520 cal BP, que coincide con altas concentraciones metálicas ($Pb=5,69$ y $Cu=3,85$ $Zn=198,69$ $Cd=0,38$) por contaminación, junto a un descenso en la ratio isotópica $Pb_{206}/_{207}= 1,18120$. Se trata de signos de antropización, que marcan el comienzo de una etapa metalúrgica que podemos situar en el yacimiento polimetálico de Lantz gracias a la trazabilidad isotópica $Pb_{206}/_{207}$ de las minas (-63 cm) de Otaño I (1,18282), (-58 cm) de Aierdi I (1,17213) y dos de Aierdi VIII a -43 cm (1,19162) y a -33 cm (1,18931) durante un periodo aparentemente árido. En Arxuri, volvemos a detectar una señal de contaminación, originada en Aierdi VIII con una signatura isotópica (-110 cm) de $Pb_{206}/_{207}$ (1,19139) y sobre esta (-100 cm), una fase de antropización clara con una punta de Pb (2,37), coincidiendo con una caída de la relación isotópica a $Pb_{206}/_{207}$ (1,18131). Este tramo de Arxuri coincide con un incremento de los valores de LOI. Aunque en este periodo no se explotaba directamente el plomo, se emite a la atmósfera en

cantidades destacables a través de los primitivos hornos de reducción y fundición de otros metales, por lo que puede ser un buen marcador para la metalurgia local o regional (Monna *et al.*, 2004). Hay que considerar que, independientemente del metal que se beneficie en cada periodo cultural, al tratarse de un yacimiento polimetálico, por lo general el cobre, plomo, zinc y la plata van asociados al mismo y la reducción del mineral implica siempre la emisión de aerosoles de todos ellos. En la turbera de Quinto Real, y a pesar de encontrar anomalías metálicas durante el Calcolítico, se desconoce su origen al no contar con trazabilidad isotópica comparable para ese período.

La turbera Belate muestra de nuevo contaminación metalúrgica procedente de Lantz (-76 cm), con Pb206/207 (1,19166), proveniente de la mina Aierdi VIII, con anterioridad a 3891-3712 cal BP (-73,5 cm) y 3833-3689 cal BP (-68,5 cm), asignables al inicio de la Edad del Bronce y coincidiendo con un nuevo descenso de los valores de materia orgánica. Sobre esta última datación hallamos una nueva señal de Lantz originada en la mina Aierdi I a -61 cm, con una traza Pb206/207 (1,17247) y atribuible al Bronce. En Baltsagorrieta tenemos una datación a -28 cm de 3734-3613 cal BP, coincidiendo con un incremento último de materia orgánica en LOI, que se asigna también con el inicio de la Edad del Bronce. Sobre esta última datación se inicia un nuevo crecimiento de las concentraciones de metales a -23 cm, con un valor destacable del Pb y que indica una señal contaminante procedente de la mina Otaño I, con Pb206/207 (1,18401). Las primeras señales de metalurgia que se aprecian en Quinto Real corresponden a un momento posterior, entre 3500-3300 cal BP, durante el Bronce Medio (Monna *et al.*, 2004). Tras comparar la firma de los isótopos de las minas de Lantz y Mezkiritz con respecto a los isótopos de la turbera de Quinto Real, hallamos trazabilidad con una fase contaminante procedente de la mina Aierdi VIII de Lantz. La relación isotópica Pb206/207 (1,191) de Quinto Real, se corresponde con una muestra a -285 cm.

En Gesaleta, a falta de dataciones entre -311 y -196 cm, hago una aproximación interpretativa a partir de la LOI y la Geoquímica. Contamos con un crecimiento en la concentración metálica que alcanza valores máximos a -261 cm, y se detectan dos señales de antropización junto a niveles altos de contaminación, la primera a -261 cm (que podríamos denominar como leve al hallarse el Pb con un valor por debajo de su fondo geoquímico), coincidiendo con una recuperación de los niveles de materia orgánica que nos podría situar en las primeras fases del Calcolítico. Desde esta profundidad, y hasta -216 cm, se observa una concentración muy alta de metales destacando la profundidad -235 cm, con Cu (4,02), Zn (4,99), Cd (0,01), Pb (2,63); la segunda señal intensa de

antropización es a -216 cm, con valores altos de Cu (1,53), Pb (2,06), y una traza Pb206/207 (1,14982), que puede implicar la primera señal metalúrgica neta en esta turbera, quizás encuadrada en la Edad del Bronce o Hierro. Esta fase se correspondería en el LOI con un crecimiento en materia orgánica que podría atribuirse a una fase final de la Prehistoria. Coincidiendo con este periodo del Bronce Final o Hierro, en la turbera de Quinto Real, a -241 cm, observamos el primer episodio de anomalía por contaminación directamente vinculada con actividades de minería y fundición (Monna *et al.*, 2004). En esta, encontramos trazabilidad en el Bronce Final con una fase contaminante de firma isotópica Pb206/207 (1,172), procedente de la mina Aierdi I de Lantz.

En Gesaleta, a -196 cm, la datación 2723-2431 cal BP, correspondería a una fase de la Edad de Hierro que coincide con un aumento de los contenidos de materia orgánica. Asimismo, en la turbera Arxuri otra datación (-60-50 cm) de 2345-1989 cal BP (Atxuri, Peñalba 1989) se refiere a un periodo en torno al cambio de Era, coincidiendo con los bajos valores de materia orgánica en el LOI. Debemos resaltar además que, a -50 cm se muestra muy destacado el valor del Pb (3,90), junto con un descenso de Pb206/207 (1,17730) que supone un claro indicador de fase de antropización. Desde este momento, en Arxuri contamos con un incremento en los contenidos metálicos por contaminación muy alto. Durante esta etapa, la disminución de contenidos orgánicos, que lleva aparejados procesos alternos de sedimentación y desmantelamiento, probablemente sea reflejo de la presión antrópica. Las necesidades de madera (incluida la elaboración del carbón vegetal con destino los hornos metalúrgicos) afectarían a su entorno circundante, haciendo disminuir la cubierta arbórea. El cobre de nuestras muestras está en forma de carbonato y con esta composición del mineral, para el aporte de calor mínimo, sería suficiente con utilizar como combustible el carbón vegetal (Mugueta, 2005).

En Jauregiaroztegi, contamos con una señal de contaminación Pb206/207 (1,19925) de la mina La Segura de Mezkiritz (75 cm) que se podría asignar quizás a la Edad del Hierro, con un modelo de LOI que replicaría lo observado en Arxuri y Gesaleta. Este modelo paleoambiental, para el mismo período cultural, se registra igualmente en la turbera Roñanzas en Asturias (Ortiz *et al.*, 2008), implicando un período frío y más árido.

Con posterioridad a esta fase, aparentemente más fría y árida, el incremento de materia orgánica detectado a través de LOI parece indicar una cierta recuperación del paisaje vegetal, que se puede apreciar en Gesaleta, Arxuri, Jauregiaroztegi. A falta de datación precisa, consideramos probable que este periodo se ajuste a la romanización, a caballo entre ambas eras y durante los primeros siglos de la Historia. A esta fase

correspondería (-55 cm) una última traza contaminante Pb206/207 (1,18954) en Jauregiaroztegi, originada en el entorno de Aierdi VIII de Lantz. Durante este momento cultural, contamos con indicios arqueológicos que fechan el comienzo de la minería en Lantz entre los siglos I y II d.C. (García, 2017; Mendizabal, 2020). Llama la atención que en Jauregiaroztegi no observemos, durante el Período Romano, traza de contaminación procedente de la mina La Segura en Mezkiritz. En este sentido, hay que destacar la cercanía del yacimiento romano de Zaldua, datado entre los siglos I y II d.C. y que pudo haberse destinado en parte a actividades metalúrgicas entre los siglos III a V d.C. (García, 2017). Esto solo puede deberse, no tanto al agotamiento de las reservas de Mezkiritz, sino a una menor dificultad en la extracción minera en Lantz u otras ubicaciones mineras desconocidas. Las fases de contaminación metálica correspondientes al denominado período cálido romano se encuentran ampliamente documentadas en el sur del Pirineo y resto de la Península Ibérica. El impacto ambiental en cada territorio se asocia con las explotaciones mineras próximas, aunque también obedece, más ocasionalmente, a fuentes lejanas, cuando existen datos isotópicos que permiten el análisis de trazabilidad. En la turbera de Quinto Real (Monna *et al.*, 2004) detectan firmas isotópicas de metalurgia romana, no sólo procedente del entorno de la mina de Banca, en el valle de Urepel, sino también algunos isótopos de largo recorrido procedentes de las explotaciones de Río Tinto en Huelva. De igual modo, en el ibón de Marboré existe registro de actividad contaminante durante el período romano por anomalía del plomo, que en este caso puede estar en relación con la explotación romana en las Minas de Parzán en Bielsa, hacia el 2000 cal BP (Mata, *et al.*, 2013).

Con el comienzo de la Edad Media, en Gesaleta (-161 cm), entre 1528-1376 cal BP (siglos V-VII), se aprecia un descenso de la contaminación, probablemente como consecuencia de la llegada de la crisis del orden imperial romano y la dispersión y reducción demográfica que pudo darse durante la Antigüedad tardía y Alta Edad Media. A mi entender, este descenso en la contaminación fue debido a la disminución de la actividad extractiva y al cierre de minas. Esta etapa se asocia con un incremento de la materia orgánica en las gráficas LOI de Jauregiaroztegi y Arxuri, y que se correspondería con otras investigaciones. Por ejemplo, este período se distingue claramente en la turbera Roñanzas (Ortiz *et al.*, 2008), en la Basa da Mora y en Burg en el Pirineo Central-Oriental (Huesca) (Pérez-Sanz *et al.*, 2011). En la turbera de Quinto Real tenemos a -71 cm una nueva traza de contaminación Pb206/207 (1,191), procedente de la mina Aierdi VIII, en un tramo comprendido entre los siglos IV-XVI (Monna *et al.*, 2004), que se podría atribuir aproximadamente, dada su profundidad, con el siglo XII en la Baja Edad Media. También

durante este periodo, en Belate encontramos a -26 cm una traza isotópica contaminante Pb206/207 (1,17413), con la concentración más alta en plomo del sondeo (35,32), que se corresponde con la mina Aierdi I de Lantz, puesto que, sobre ella y muy próxima (-23,5 cm), tenemos una datación de 730-666 cal BP (siglos XIII-XIV). En esta etapa daría comienzo la denominada Pequeña Edad de Hielo (siglos XV-XIX), que se apreciaría tanto en los gráficos LOI de Belate, como de Gesaleta. Este período se describe en la turbera Roñanzas y se caracteriza por un incremento irregular de las precipitaciones, que alternan con acusadas sequías (Ortiz *et al.*, 2008). Durante este periodo se concentra la mayor contaminación de Pb en Belate, que finaliza con una señal de antropización (-6 cm) Pb206/207 (1,14840).

En el siglo XIV se documenta la construcción de instalaciones industriales para el beneficio mineral en este territorio pirenaico, además de realizar prospecciones, incluida una mina en los montes de Belate (Mugueta, 2005). En Gesaleta, se aprecia también un incremento de actividad probablemente a partir del siglo XVI que se repite (-106 cm) en 324-270 cal BP (siglos XVII-XVIII), como consecuencia de la actividad minera y metalúrgica en el territorio pirenaico, debido a la utilización de nuevas tecnologías introducidas durante la Edad Moderna e Ilustración. Sobre esta datación existe una señal de actividad minera (-100 cm) procedente de Otaño I, de Lantz, junto a (-95 cm) la segunda mayor concentración por Pb (5,04) de la turbera, con valores altos de Cu (1,71) y Zn (3,12), claro indicador de contaminación durante el periodo climático de la Pequeña Edad de Hielo. El último tramo de contaminación detectado en Quinto Real (-28 cm) Pb206/207 (1,172) se puede datar a partir del siglo XVI, y perdura hasta la actualidad (Monna *et al.*, 2004). En él encontramos una trazabilidad contaminante procedente de Aierdi I de Lantz, muy probablemente perteneciente a los siglos XVI-XVII. En la mina Banca, en Baigorri, se constata desde el siglo XVIII la construcción de nuevos hornos sobre las ruinas de la antigua fundición de cobre (Galop *et al.*, 2001). A partir de este momento (-86 cm), en Gesaleta se reduce la concentración de metales en 281-170 cal BP (siglos XVIII-XIX), claro indicador de menor actividad metalúrgica en un momento, ya que, en 1793 las tropas españolas destruyeron las instalaciones de la fundición de cobre donde se procesaba el mineral de Banca, la mayor mina de cobre de Francia. Coincidiendo con la datación anterior (-86 cm), volvemos a detectar nueva señal de Lantz, originada en la mina Aierdi VIII Pb206/207 (1,19093), que se repite (-61 cm) en época posterior, probablemente entre los siglos XIX-XX, junto a valores destacados del Zn (2,30 y 1,58). El descenso que se aprecia en los niveles de contaminación corresponde posiblemente al momento que las tropas francesas de la Convención, en 1794, incendian la Real Fábrica de Municiones de

Eugi (Sánchez y Labé, 2016) y a partir de la ocupación francesa en Navarra entre 1808 y 1813.

La alta variabilidad en el origen de los isótopos de Pb, sobre todo en los procedentes de Lantz, sugiere alternancia en la explotación minera de las diferentes minas y durante cortos espacios temporales que probablemente tengan que ver con la historia local de explotación y agotamiento de las minas dentro del área (Martínez *et al.*, 2013).

La concentración de metales y en especial del Pb en la zona más superficial de las turberas se correspondería con niveles de contaminación propios de la actividad industrial subactual, así como la utilización de fungicidas agrícolas de una generación anterior, más agresivos para el medio. La disminución del Pb de los últimos centímetros, que se ve claramente en Arxuri, se puede corresponder con una reducción en la actividad industrial y a la eliminación del Pb en las gasolinas que se produce en Europa a partir de 1980 (Brävall *et al.*, 1997; Martínez-Cortizas *et al.*, 1997; Shotyk *et al.*, 1997).

Capítulo 5. Conclusiones

En esta Tesis Doctoral, hemos investigado los humedales Arxuri (Maia del Baztán), Belate (Narvarte), Baltsagorrieta (Esteribar), Gesaleta (Anue) y Jauregiaroztegi (Burguete), así como la caracterización de la señal isotópica de los yacimientos polimetálicos de Lantz y Mezkiritz, todos ellos en el tramo occidental del Pirineo de Navarra. Esta Tesis Doctoral se enmarca en un proyecto más amplio, que incluye el estudio de estos cinco humedales desde una perspectiva *multiproxy*, dentro de al menos otras tres tesis doctorales (microfósiles no esporopolínicos, Palinología y Pedoantracología). Concretamente, el foco de esta tesis se ha situado en dos aspectos principales:

- La evolución diacrónica de los contenidos de materia orgánica, que nos dan indicaciones primero ambientales y, posteriormente, de las fases de antropización del paisaje vegetal.
- Fundamentalmente, el estudio geoquímico de los humedales, descontando el fondo geoquímico, para observar los posibles episodios de contaminación provocados por la aerosolización de partículas de minerales durante los incendios regionales y la actividad de los hornos de reducción de mineral y trabajos metalúrgicos.

Como cabría esperar de la importancia de aspectos muy locales, la evolución de los cinco humedales ha sido muy diferente, atendiendo a su ubicación geográfica y secuenciación temporal.

La determinación del LOI (*Lost On Ignition*), ha permitido estimar los contenidos de materia orgánica (M.O.) a lo largo de los sondeos. Con el apoyo de las dataciones, que remontan en Baltsagorrieta y Gesaleta hasta el Tardiglacial, se observan algunas pautas ambientales en los momentos previos a la introducción de la economía de producción. Posteriormente a esta, y hasta momentos subactuales, la afección antrópica del entorno vegetal coadyuva con los matices ambientales, haciendo más difícil basarse sólo en la cantidad de materia orgánica de las muestras. Sin embargo, el estudio de los equilibrios isotópicos permite describir fases de incendio que quedan marcadas, desde el mismo Neolítico, en varios de los humedales analizados.

El foco central de esta tesis se refiere al análisis de los metales Cu, Zn, Cd, Pb y los isótopos del Pb, junto a las dataciones y los procedimientos estadísticos empleados

para descontar el efecto local del llamado “fondo geoquímico” han servido para conocer los diferentes procesos de enriquecimiento y las fases de antropización-contaminación que se observan. Estas anomalías metálicas aumentan de manera notoria a lo largo del tiempo, detectándose con su máxima antigüedad en el humedal de Arxuri, a partir del Calcolítico, originadas por procesos minero-metalúrgicos. Este período cultural provoca diversas fases contaminantes que se detectan además en las turberas de Baltsagorrieta y Belate, con fecha de 3833-3689 cal BP en un período ya de transición entre el Calcolítico y la Edad del Bronce. También para los momentos posteriores al Calcolítico, hallamos trazabilidad por actividad metalúrgica en los cinco humedales investigados, mediante los aerosoles provenientes de las diferentes minas de Lantz y Mezkiritz, cuyas firmas isotópicas han quedado constatadas en este trabajo. En otra turbera próxima, la de Quinto Real, sus investigadores también hallaron indicios de minería temprana durante el Calcolítico/Edad del Bronce. El momento de transición Bronce-Hierro, se muestra en Gesaleta, al igual que durante el Hierro apreciamos una manifestación de metalurgia en Jauregiaroztegi. El período romano lo encontramos datado en Arxuri, manteniéndose la actividad minero-metalúrgica, en el territorio investigado, tanto durante la Alta Edad Media, como en diferentes pulsaciones posteriores que llegan hasta mediados del siglo XX.

Capítulo 6. Bibliografía

- Adánez, P. (2012). La geoquímica de los sedimentos de llanuras de inundación como guía para la valoración ambiental en España. Tesis Doctoral 504 pp. Universidad Politécnica de Madrid.
- Alday, A. (1995). Reflexiones en torno al Campaniforme. Una mirada al caso vasco Zephyrus, XLVIII: 143-186.
- Alday, A, Mujika, J.A. (1997). Nuevos datos de cronología absoluta concerniente al Holoceno medio en el área vasca. Congreso Nacional de Arqueología (Cartagena).2:95-106.
- Alday, A, Mujika, J.A. (1999). Nuevos datos de cronología absoluta concerniente al Holoceno Medio en el área vasca. El Mundo indígena (XXIV Congreso Nacional de Arqueología) . Instituto de Patrimonio Histórico. Murcia, pp. 95-106.
- Alonso, J.I , García, A. (2001). Contenido de metales pesados en suelos forestales de Navarra. Gorosti: 18-24.
- Altadill, J. (1928). De Re Geographico-Histórica. Vías y vestigios romanos en Navarra. Diputación de Guipúzcoa. Donostia/San Sebastián. 518-519.
- Altuna, J, de la Rúa, C. (1989). Dataciones absolutas de los cráneos del yacimiento prehistórico de Urtiaga. Munibe (Antropología-Arkeologia) 41, 23-28. San Sebastián.
- Altuna, J, Cearreta, A, Edeso, J, Elorza, M, Isturitz, M.J, Mariezkurrena, K, Mujika, J.A, Ugarte, F. (1990). El yacimiento de Herriko Barra (Zarautz, País Vasco) y su relación con las transgresiones marinas holocenas. Actas de la 2ª Reunión del Cuaternario Ibérico.
- Allan, M, Pinti, D.I, Ghaleb, B, Verheyden, S, Mattielli, N, Fagel, N. (2018). Reconstruction of atmospheric lead pollution during the Roman Period recorded in Belgian ombrotrophic peatlands cores. Atmosphere, 9, 253, 1-18.
- Apellaniz, J.M. (1968). La datación por el C14 de las cuevas de Gobaederra y Los Husos en Álava. Estudios de Arqueología Alavesa 3, 139-145. Vitoria.
- Apellaniz, J.M. (1974). El grupo de Los Husos durante la Prehistoria con cerámica en el País Vasco. Estudios de Arqueología Alavesa 7, 1-409. Vitoria.

- Apellaniz, J.M, Fernández-Medrano, D. (1978). El sepulcro de galería segmentado de la Chabola de La Hechicera (Elvillar, Álava). Excavaciones y restauración. Estudios de Arqueología Alavesa 9, 141-221. Vitoria.
- Aranburu-Mendizabal, A, Sarasketa-Gartzia, I, Arrizabalaga, A, Salazar-García, D, Arkeologia Taldea, A, Iriarte-Chiapusso, M.J. (2018). El yacimiento calcolítico de Kareia en el contexto de las cuevas sepulcrales de Gipuzkoa (País Vasco). Munibe Antropologia-Arkeologia nº69. Donostia.
- Armada, X.L, García, I, Moreno, I, Montero, I, Rafel, N, Rovira, M. C. (2005). Minería y metalurgia durante la I Edad de Hierro: proceso de cambio en el sur de Cataluña. Revista d'Arqueologia de Ponent, 15, 133-150.
- Armendariz, A. (1987a). Excavación de la cueva sepulcral de Iruaxpe (Aretxabaleta, Gipuzkoa). Munibe (Antropologia-Arkeologia) 39, 67-92. San Sebastián.
- Armendariz, A. (1987b). Problemas sobre el origen del megalitismo en el País Vasco, In.: "El Megalitismo en la Península Ibérica". 143-148. Ministerio de Cultura. Madrid.
- Armendariz, A. (1989a). Anton Koba (Oñate, Guipúzcoa). III Campaña de excavaciones. Arkeoikuska 87, 34-36. Vitoria.
- Armendariz, A. (1989b). Excavación de la cueva sepulcral Urtao II (Oñate, Guipúzcoa). Munibe (Antropologia-Arkeologia) 41, 45-86. San Sebastián.
- Armendariz, A. (1997). Neolítico y Calcolítico en el País Vasco Peninsular. BIBLID (1137-4489, 7,23-36).
- Bal, M.C, Pelachs A, Perez-Obiol, R, Julia, R, Cunill, R. (2011). Fire history and human activities during the last 3300 cal yr BP in Spain's Central Pyrenees: the case of the Estany de Burg. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 300.
- Baldellou, V, Utrilla, P. (1985). Nuevas dataciones de radiocarbono de la prehistoria oscense. Trabajos de Prehistoria Vol. 42, nº1, 83-96.
- Baldeón, A, Gracia, E, Ortíz, L, Lobo, P. (1983). Excavaciones del yacimiento de Fuente Hoz. (Anúcita, Álava). Estudios de Arqueología Alavesa 11. 7-65. Vitoria,

- Baldeón, A, Ortíz, L. (1984). Asentamientos epipaleolíticos y neolíticos en la cuenca media del río Bayas. Álava. *Arqueología espacial* 3, 7-15. Teruel.
- Barandiarán, I. (1982). Datación por el C14 de la cueva de Zatoya. *Trabajos de Arqueología Navarra* 3, 43-57. Pamplona.
- Barandiarán, I, Cava, A, Alday, A. (2006). Ocupaciones de altura e interior durante el Tardiglaciario: la Llanada alavesa y sus estribaciones montañosas. *Miscelánea en homenaje a Victoria Cabrera. Zona Arqueológica* 7. Vol. I: (534-551).
- Beaudoin, A. (2003). A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments. *Journal of Paleolimnology* 29: 387-390.
- Beguiristain, M.A. (1976). Excavación en el dolmen de Miruatza (Echarri-Aranaz, Navarra). *Príncipe de Viana*, 37-Nº144-145, pp 365-374.
- Beguiristain, M.A. (1997). Nuevas dataciones para la prehistoria de Navarra. *Cuadernos de Arqueología. Universidad de Navarra* 5, 31-40.
- Beguiristain, M.A. (2007). Memoria de excavación e inventario de materiales del dolmen de Aizibita (Cirauqui, Navarra). *Cuadernos de Arqueología. Universidad de Navarra* 15, pp. 43-142.
- Beguiristain, M.A, García, M.L, Sesma, J. (2010). La Cuesta de la Iglesia (Bardenas Reales). El final de la Edad del Bronce en el Ebro Medio. *Cuadernos de Arqueología. Universidad de Navarra* 18, pp. 199-225.
- Beyrie, A, Galop, D, Monna, F, Mougin, V. (2003). La Métalurgie du fer au Pays Basque durant l'Antiquité. Etat des connaissances dans la vallée de Baigorri (Pirénées-Atlantiques). *Aquitania* XIX.
- Bengtsson, L, Enell, M. (1986). Chemical analysis. In Berglund, B.E. (ed), *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*. John Wiley-Sons Ltd., Chichester: 423-451.
- Bindler, R, Renberg, I, Brännvall, M-L. (2001). A whole-basin study of sediment accumulation using stable lead isotopes and flyash particles in an acidified lake, Sweden. *Linnol. Oceanogr.* 46 (1), 178-188.

- Blaser, P, Zimmermann, S, Luster, J, Shotyk, W. (2000). Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment*, 249 (1-3):257-280.
- Blot, J. (1989). Le tumulus Irau 4. *Compte rendu de fouilles 1988. Munibe (Antropologia-Arkeologia)* 41, 93-99. San Sebastián.
- Brännvall, M.L, Bindler, R, Emteryd, O, Nilsson, M, Renberg. (1997). Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* 100, pp: 243-252.
- Calvo, F. (1985). *Estadística aplicada*. Ediciones Deusto. Bilbao.
- Camarero, L, Masqué, P, Devos, W, Ani-Ragolta, I, Catalan, J, Moor, H.C, Pla, S, Sanchez-Cabeza, J.A. (1998). Historical variations in lead fluxes in the Pyrenees (Northeast Spain) from a dated lake sediment core. *Water, Air and Soil Pollution* 105: 439-449.
- Carignan, J, Libourdel, G, Cloquet, C, Le Forestier, L. (2005). Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental Science and Technology* 39, 2018-2024.
- Carrión, J. (coord). (2015). *Cinco millones de años de cambio florístico y vegetal en la Península Ibérica e Islas Baleares*. Ministerio de Economía y Competitividad. Madrid. Universidad de Murcia y Fundación Séneca. Murcia.
- Cava, A. (1978). El depósito arqueológico de la cueva de Marizulo (Guipúzcoa). *Munibe* 4, 155-172. San Sebastián.
- Cava, A, Beguiristain, M.A. (1987). Cronología absoluta de la estratigrafía del abrigo de La Peña (Marañón, Navarra). *Veleia* 4, 119-126. Vitoria.
- Cloy, J.M, Former, J.G, Graham, M.C, Mackenzie, A.B, Cook, G.T. (2008). Historical records of atmospheric Pb deposition in four Scottish ombrotrophic peat bogs: An isotopic comparison with other records from western Europe and Greenland. *American Geophysical Union*.

- Cooke, C.A, Bindler, R. (2015). Lake sediments Records of Preindustrial Metal Pollution. Environmental Contaminants.
- Conde, P, Martín Rubí, J.A, De la Horra, J, Jiménez-Ballesta, R. (2009). Spatial and vertical distribution of trace elements in different soils of a Mediterranean environment: Castilla-La Mancha, Spain. *Frenesius Environmental Bulletin*, 18:858-867.
- Corella, J.P, Saiz-Lopez, A, Sierra, M.J, Mata, M.P, Millán, R, Morellón, M, Cuevas, C.A, Moreno, A, Valero-Garcés, B.L. (2018). Trace metal enrichment during the Industrial Period recorded across an altitudinal transect in the Southern Central Pyrenees. *Science of the Total Environment* 645, 761-772.
- Cornelius S. Hurlbut, J.R. (1976). *Manual de Mineralogía de Dana*. Ed. Reverté. Barcelona.
- Crana (1999). *Humedales de Navarra*. Gobierno de Navarra. Cuadernos de Educación Ambiental.
- Cubas, M, Fano, M.A. (2011). Los primeros campesinos del Cantábrico: una revisión de la información disponible y de los modelos propuestos. *Férvedes*. Vilalba (Lugo) nº7, pp: 77-86.
- Chauchat, Cl. (1974). Datations C14 concernant le site de Mouligna, Bidart (Pyrénées-Atlantiques). *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 71, 140. París.
- Damman, A.W.H. (1978). Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. *Sociedad Nórdica Oikos* 30: 480-495.
- Dean, W.E. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *Journal of sedimentary Petrology*, 44, 242-248.
- De Miguel, E, Callaba, A, Aranz, J.C, Cala, V, Chacón, E, Gallego, E, Alberruche, E, Alonso, C, Fernández-Canteli, P, Iribarren, I, Palacios, H. (2002). Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Madrid. IGME.
- De Vleeschouwer, F, Gérard, L, Goormaghtigh, C, Mattielli, N, Le Roux, G, Fagel, N. (2007). Atmospheric lead and heavy metal pollution records from a Belgian peat bog spanning the last two millennia : Human impact on a regional to global scale. *Science of the Total Environment*, vol. 377 (nº2-3). Pp. 282-295.

- Delibes de Castro, G y Fernández-Miranda, M. (1993). Orígenes del Calcolítico en el Viejo Mundo. Ed. Síntesis.
- Delibrias, G, Guillier, M.T, Evin, J, Thommeret, J, Tommeret, Y. (1976). Datations absolues des dépôts quaternaires et des sites préhistoriques par le méthode du Carbone 14. La Prehistoire Française. Tome I, 859-899. Tome III, 1499-1514. CNRS. París.
- Elizabeth, A, Livett, JA LEE, Tallis, J.H. (1979). Lead, zinc and copper analyses of British blanket peats Journal of Ecology-British Ecological Society.
- Etxeberria, F y Vegas, J.I. (1988). ¿Agresividad social o guerra? Durante el Neo-Eneolítico en la cuenca media del valle del Ebro, a propósito de San Juan Ante Portam Latinam (Rioja Alavesa). Munibe, Sup. Nº6, 105-112. San Sebastián.
- Faci, E. (dir) (1994a). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Erro (Hoja 116-I). Gobierno de Navarra.
- Faci, E. (dir) (1994b). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Erro (Hoja 116-II). Gobierno de Navarra.
- Faci, E. (dir) (1995a). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Alkutz (Hoja 90-IV). Gobierno de Navarra.
- Faci, E y Galán, G. (dir). (1995b). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Olagüe (Hoja 115-II). Gobierno de Navarra.
- Faci, E. (dir) (1997). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:200.000. Gobierno de Navarra.
- Faci, E. (dir) (2001-2002). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Vera de Bidasoa (Hoja 65-II). Gobierno de Navarra.
- Faci, E. (dir) (2017). Mapa Geológico de Navarra, E: 1:25.000. Ortofoto 2017. Gobierno de Navarra.
- Fagan, B. (2008). La Pequeña Edad de Hielo. Ed. Gedisa, S.A. Barcelona.
- Farmer, J.G, Mackenzie, A.B, Sugden, C.L, Edgar, P.J, Eades, I.J. (1997). A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from central Scotland. Water, Air and Soil Pollution 100, pp: 253-270.

- Fernández Eraso, J. (1987). Peña Larga (Cripán, Álava). II Campaña de excavaciones. *Arkeoikuska* 86,12-15. Vitoria.
- Fernández Eraso, J. (1989). Peña Larga (Cripán, Álava). III Campaña de excavaciones. *Arkeoikuska* 87, t-10. Vitoria.
- Fernández Eraso, J. (2003). El abrigo de Peña Parda (La Guardia-Álava) y su relleno arqueológico. *Cuadernos de Arqueología. Universidad de Navarra*. 11, 189-212.
- Fernández Eraso, J. (2008). La secuencia desde el Neolítico en La Rioja Alavesa desde su origen hasta las primeras edades del metal. *Veleia* 24-25, 669-687.
- Fernández Eraso, J, Polo, A. (2009). Establos en abrigos bajo roca de la Prehistoria Reciente: su formación, caracterización y proceso de estudio. Los casos de los Husos y de San Cristóbal. *Krei* 10, 39-51.
- Fernández Eraso, J. (2010). Las actividades pecuarias en La Rioja Alavesa durante la Prehistoria Reciente. *Cuadernos de Arqueología. Universidad de Navarra* 18, 159-171.
- Fernández Eraso, J, Mujika Alustiza, J.A, Zapata Pena, L, Iriarte Chiapusso, M.J, Polo Díaz, A, Castaños, P, Tarrío Vinagre, A, Sesma Sesma, J, García Gazolaz, J. (2015). Beginnings, settlement and consolidation of the production economy in the Basque region. *Quaternary International* 364, 162-171.
- Fernández Eraso, J, Mujika, J.A. (2013). La estación megalítica de la Rioja Alavesa: cronología, orígenes y ciclos de utilización. *Zephyrus* LXXI, 89-106.
- Floristán, A. (1988). Fundamentos Geomorfológicos de la división geográfica del Pirineo navarro. Homenaje a Pedro Montserrat. Universidad de La Rioja. Logroño.
- Floristán, A. (1991). Humanidades y Ciencia. Navarra I. Geografía.
- Gadea, E. (1966). La nematofaune des tourbières et ses rapports avec d'autres milieux voisins. *Soc. De Biogeografía*. N°373-374, pp. 41-46.
- Gale, N.H. (1996). A new method for extracting and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis. *Analytica Chimica. Acta* 332, 15-21.
- Galilea-Martínez, F. (2009). Dataciones por C-14 del dolmen de San Martín (Laguardia-Alava). Datos actuales de excavaciones antiguas. *Estudios de Arqueología Alavesa*, e24,

131146.

Galop, D, Tual, M, Monna, F, Dominik, J, Beyrie, A, Marembert, T. (2001). Cinq millénaires de métallurgie en montagne basque, les apports d'une démarche intégrée alliant palynology et géochimie isotopique du plomb. Sud-Ouest Européen, Revue géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest, 11.pp. 3-15.

García-Alix, A, Jimenez-Espejo, F.J, Lozano, J.A, Jiménez-Moreno, G, Martínez-Ruiz, F, García, I, Aranda, G, García, E, Ruiz-Puertas, G, Scott, R. (2013). Anthropogenic impact and lead pollution throughout the Holocene in Southern Iberia. Science of the Total Environment 449, 451-460.

García-García, E. (2017). Geofisikatekniken karakterizazioa Euskal herriko Antzinaroko aztamategi arkeologikoetan, Tesis Doctoral, Aranzadi zientzia elkarte.

García-Gazolaz, J. (2001). Excavaciones arqueológicas en el Abrigo del Padre Areso (Bigüezal, Navarra). Campañas de 1994- 1995- 1996. Trabajos de Arqueología Navarra nº15-307-314.

García-Gazolaz, J, Sesma, J. (2001). Los Cascajos (Los Arcos, Navarra) intervenciones 1996-1999. Trabajos de Arqueología Navarra 29915, e 306.

García-Rodeja, E. & Fraga , M. I., 2009. 7230 Turberas minerotróficas alcalinas. En: VV.AA, Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, 58p.

García Sanjuan, L, Hurtado Pérez, V. (1997). Los inicios de la jerarquización social en el Suroeste de la Península Ibérica (ca.2500-1700 a.n.e).Problemas conceptuales y empíricos. Saguntum (PLAV) 30, pp.135-152.

Goenaga, I. (1862). Memoria del estado de la industria minera en el distrito de Vizcaya. Revista Científica del Ministerio de Fomento, nº1, p.470.

González-Fernández, M.A y Orozco, M.T. (2009). Mapa Geológico de Pirineos, E:1: 400.000. IGME.

González-Sampéris, P, Valero, BL, Moreno, A, Jalut, G, García-Ruiz, JM, Martí-Bono,C,

- Delgado-Huertas, A, Navas, A, Otto, T, Dedoubat, JJ. (2006). Climate variability in the Spanish Pyrenees during the last 30.000 yr revealed by the El Portalet sequence. *Quaternary Research* 66-38-52.
- Görres, M, Frenzel, B. (1997): Ash and metal concentrations in peat bogs as indicators of anthropogenic activity. *Water, Air and Soil Pollution* 100: 355-365.
- Gracia, M.P. (1976). *Ecología de las Tecamebas en las turberas pirenaicas. Miscelánea zoológica. Vol. III. Fascículo 5. Instituto geográfico vasco.*
- Hans, K, Delevaux, M.H, Doe, B.R. (1978). The potential source of lead in the Permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected Paleozoic mineral deposits in the Federal Republic of Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 65, Issue 3, pp 273-281.
- Hansmann, W, Koppel, V. (2000). Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology* 171, 123-144.
- Hemond, H.F (1980). *Biochemistry of Thoreau's bog. Concord, Massachusetts. Ecological Monographs* 50, 4, 507-726.
- Heras, F.T., Infante, M., Martínez, L.M., Biurrun, I., Campos, J.A. (2006). *Cartografía y Bases Técnicas para la Gestión de Turberas. Informe técnico. Pamplona. Gestión Ambiental Viveros y Repoblaciones de Navarra, S.A.*
- Heras, F. T, Infante, M. (2010). *Proyecto de restauración de la turbera de Belate, seguimiento de las actuaciones: año 2009. Informe técnico. Pamplona. Gestión Ambiental Viveros y Repoblaciones de Navarra, S.A.*
- Heras, P, Infante, M, Biurrun, I, Campos J.A, Berastegi, A. (2011). Tipología, vegetación y estado de conservación de los hábitats hidroturbosos del noroeste de Navarra. *Acta Bot. Barc.*53: 27-45.
- Hidalgo, R., (2009). Introducción. En: VV.AA., *Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. 5p.*
- Hofman, H.O. (1925). *Tratado de Metalurgia general. Ed. Gustavo Gili. Barcelona.*
- Hopper, J. F, Ross, H.B, Sturges, W.T, Barrie, L.A. (1991). Regional source discrimination of

- atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 43:1, 45-60.
- Huelga-Suarez, G, Moldovan, M, Suarez, M, De Blas, M.A, García, J.I. (2014). Defining the lead isotopic fingerprint of copper ores from north-west Spain: The El Milagro mine (Asturias). *Archaeometry* 56, 1, 88-101.
- Hunt, M.A. (1996). Prospección arqueológica de carácter minero y metalúrgico: fuentes y restos. *Acontia, Revista de Arqueología* nº2, 19-28. Valladolid.
- Hvatum, O.O, Bolviken, B, Steinnes, E. (1983). Heavy Metals in Norwegian Ombrotrophic Bogs. *Ecological Bulletins* nº 35, pp.351-356.
- Ibarra, M. (1997). Valle de Erro. Historia, Lengua y costumbres. Universidad Pública de Navarra. Pp. 97 y 139.
- Iglesias, A.M, Pérez, C. (1977). Reales Fábricas de municiones de Eugui y Orbaiceta (1766-1794), memoria de licenciatura. Universidad de Deusto. Bilbao.
- Iriarte-Chiapusso, M.J, Mujika, J, Tarrío, A. (2005). Herriko Barra (Zarautz-Gipuzkoa): caractérisation industrielle et économique des premiers groupes de producteurs sur le littoral basque. Actas del Colloque Unité et diversité des processus de néolithisation sur la façade atlantique de l'Europe. XXXVI Bulletin de la Société Préhistorique Française, pp.127-136.
- Iriarte-Chiapusso, M.J. (2009). Vegetation landscape and the anthropization of the environment in the central sector of the Northern Iberian Peninsula: Current status. *Quaternary International* 200.66.76.
- Jalut, G, Turuimichels, V, Dedoubat, J.J, Otto, T, Ezquerro, J, Fortugne, M, Belet, J.M, Bonnet, L, Garcíacelis, A, Redondo-Vega, J, Vidal, J.R, Santos, L. (2010). Palaeoenvironmental studies in NW Iberia (Cantabrian range): Vegetation history and synthetic approach of the last deglaciation phases in the western Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 330-350.
- Kempton, H, Görres, M, Frenzel, B. (1997). Ti and Pb concentrations in rainwater-fed bogs in Europe as indicators of past anthropogenic activities. *Water, Air and Soil Pollution* 100:

367-377.

- Kempton, H, Frenzel, B. (2000). The impact of early mining and smelting on the local tropospheric aerosol detected ombrotrophic peat bogs in the Harz, Germany. *Water, Air and Soil Pollution* 121:93-108.
- Klaminder, J, Renberg, I, Bindler, R. (2003). Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in northern Europe: Analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 17, NO. 1, 1019, 19, 1-10.
- Komárek, M, Ettler, V, Chrastný, V, Mihaljevic, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34,562-577.
- Krūmīns, J, Kuske, E, Klavins, M. (2011). Major and Trace Element Accumulation in Fen Peat from Elki and Viki Mires in Western Latvia. *Scientific Journal of Riga Technical University*. Vol 24. Pp. 71-81.
- Krūmīns, J. (2016). The influence of peat composition on metallic element accumulation in fens. Tesis Doctoral. University of Latvia.
- Kylander, M.E, Klaminder, J, Bindler, R, WeissDominik, J. (2010). Natural lead Isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 290:44-53.
- Kylander, M.E, Bindler, R, Cortizas, A.M, Gallagher, K, Mörth, CM, Rauch, S. (2013). A novel geochemical approach to paleorecords of dust deposition and effective humidity: 8500 years of peat accumulation at Store Mosse (the “Great Bog”), Sweden. *Quaternary Science Reviews*, Volume 69, p. 69-82.
- Kylander, M.E, Weiss, D.J, Martínez, A, Spiro, B, Garcia-Sanchez, R, Coles, B.J. (2005). Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe using an 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 467-485.
- Lantzy, R.J, Mackenzie, F.T. (1979). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (4): 511-525.
- Leblanc, M, Morales, J.A, Borrego, J, Elbaz-Poulichet, F. (2000). 4500 year old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, Vol. 95, pp. 655-662.
- Lee, J.A, Tallis, J.H. (1973). Regional and historical aspect of lead pollution in Britain.

Nature 245, 216-218.

Life Tremedal. (2021). WWW.lifetremedal.eu. <https://lifetremedal.eu/>.

Lobo, P. J. (2005). Avance al estudio del yacimiento calcolítico al aire libre de “Santa Lucía”

(Escanzana-Berantevilla, Álava). Estudios de Arqueología Alavesa nº22-123-150.

Vitoria.

López, P, Cerrillo, E, López-Romero, E, Peña-Cocarro, L, Pérez, G, Pinto, A.C, Prieto, M.P, Santos, M, de la Torre, I, Zapata, L. (2017). La Prehistoria en la Península Ibérica. Ed. Akal,

S.A. Madrid.

López-Sáez, J.A, Galop, D, Iriarte, M.J, López-Merino, I. (2008). Paleoambiente y antropización

en los Pirineos de Navarra durante el Holoceno medio (VI-IV milenio cal. BC): una

perspectiva palinológica. Veleia, 24-25.

López-Sáez, J.A, López-García, P, López-Merino, L. (2006). La transición Mesolítico-Neolítico

en el Valle Medio del Ebro y en el Prepirineo aragonés desde una perspectiva

paleoambiental dinámica de la antropización y origen de la agricultura. Revista

Iberoamericana de Historia, 1:4-11.

Maluquer, J. (1962). Cueva sepulcral de Urbiola (Navarra). Príncipe de Viana. 88/89,

419-424.

Mariezkurrena, C. (1990). Dataciones absolutas para la Arqueología Vasca. Munibe

Antropologia - Arkeologia 42, 287-304.Sociedad de Ciencias Aranzadi.

Martínez-Cortizas, A, García-Rodeja, E, Pontevedra, X, Nóvoa, J.C. (2001). Turberas de

montaña de Galicia. Capítulo X. Xunta de Galicia.

Martínez-Cortizas, A, García-Rodeja, E, Pontevedra, X, Novoa, J.C, Weiss, D, Cheburkin, A.

(2002). Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 Years recorded by two

ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. The Science of

the Total Environment-292-(1-2): 33-44.

Martínez-Cortizas, A, López-Merino, L, Bindler, R, Mighall, T, Kylander, M. (2013).

Atmospheric Pb pollution in N Iberia during the late Iron Age/Roman times

reconstructed using the high-resolution records of La Molina mine (Asturias, Spain).

Journal of Paleolimnology 50:71-86.

Martínez-Cortizas, A, López-Merino, L, Bindler, R, Mighall, Tim, Kylander, M.E. (2016). Early atmospheric metal pollution provides evidence for Chalcolithic/Bronze Age mining and metallurgy in Southwestern Europe. *Science of the Total Environment* 545-546, 398-406.

Martínez-Cortizas, A, Pontevedra-Pombal, X, Nóvoa Muñoz, J.C, García-Rodeja, E. (1997). Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (northwestern Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, 100:387-403.

Martínez-Cortizas, A, Pontevedra, J.C, Novóa, E, García-Rodeja, E. (2000). Turberas de montaña del Noroeste de la Península Ibérica. *Edafología*. Vol 7:1-29. SECS-Univ. Santiago de Compostela.

Martínez-Txoperena, J.M, Zubiria, R. (2017). Jornadas sobre las calzadas romanas en la Antigüedad. La vía de Hispania a Aquitania en el paso del Pirineo por Ibañeta. *Sociedad de Ciencias Aranzadi*, pp. 151-204.

Mata, M.P, Moreno, A, Oliva, B, Garcés, B.L.V, Rico, M.T. (2013). Registro histórico de la contaminación atmosférica por Pb en el Lago de Marboré (P.N. de Ordesa y Monteperdido). *Macla* nº17, pp 71-72.

Mendizabal, O. (2020). Conjunto de lucernas halladas en el complejo termal de Zaldúa (Auritz/Burguete, Navarra). *Archéologie des Pyrénées Occidentales et des Landes*. Tome 32. p. 71-77.

Meteo Navarra - Gobierno de Navarra. (2021). <http://meteo.navarra.es>.

Mezquiriz, M.A. (1974). Notas para el conocimiento de la minería romana en Navarra. *Príncipe de Viana*, pp. 59-67.

Mighall, T.M, Abrahams, P.W,Grattan, J.P, Hayes, D, Timberlake, S, Forsyth, S. (2002). Geochemical evidence for atmospheric pollution derived from prehistoric copper mining at Copa Hill, Cwmystwyth, mid-wales. *The Science of the Total Environment* 292-69-80.

Monna, F, Hamer, K, Lévêque, Sauer, M. (2000). Pb isotopes as a reliable marker of early

- mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany).
Journal of Geochemical Exploration. 68-3-201-210.
- Monna, F, Galop, D, Carozza, L, Tual, M, Beyrie, A, Marembert, F, Chateau, C, Dominik, J J, Grousset, F.E. (2004). Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. Elsevier. Science of the Total Environment: 197-214.
- Monna, F, Lancelot, J, Croudace I.W, Cundy, A.B, Lewis, J.T. (1997). Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environmental Science and Technology.31, 2277-2286.
- Monna, F, Petit, C, Guillaumet, J.P, Jouffroy-Bapicot, I, Blauchot, C, Dominik, J, Losno, R, Richard, H, Lévêque, J, Chateau, C. (2004). History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). Environ Sci Technol. 38(3):665-73.
- Montes, L y Martínez-Bea, M. (2006). El yacimiento campaniforme de Cueva Drólica (Sarsa de Surta, Huesca). Saldvie nº6, 297-316.
- Montes, L, Bea, M, Domingo, R, Sánchez, P, Alcolea, M, Sebastián, M. (2016). La gestión prehistórica de un territorio en la montaña Prepirenaica: Tierra Bucho (Huesca, España). Munibe Antropologia- Arkeologia nº67-349-362- Donostia.
- Montserrat, P. (1976). Clima y paisaje. Centro Pirenaico de Biología Experimental. Vol. 7- Jaca.
- Morellón, M, Valero-Garcés, B, Rico, M, Mata, P, Delgado-Huertas, A, Romero, O. (2009). Evolución sedimentaria y geoquímica del Lago de Estanya (Huesca) durante los últimos 21.000 años. Geogaceta, 46, 115-118.
- Mugueta, I. (2005). Minería cuproargentífera en el reino de Navarra (siglo XIV). Revista Príncipe de Viana nº 235, pp 405-428.
- Mujika, J.A y Armendariz, A. (1991). Excavaciones en la estación megalítica de Murumendi (Beasain, Guipúzcoa). Munibe (Antropología) 43-105-165. San Sebastián.
- Nriagu, J.O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to

- the atmosphere. *Nature* 279, 223-224.
- Olfield, F. (1969). The coastal mud-bed at Mouligna. Bidart and the age of the Asturian industry in the Pays Basque. *Pollen et Spores* V. II n°1, 57-70. París.
- Oliva-Urcia, B, Moreno, A, Leunda, M, Valero-Garcés, B, González-Sampériz, P, Gil-Romera, G, Mata, M.P, HONDA Group. (2018). Last deglaciation and Holocene environmental change at high altitude in the Pyrenees: the geochemical and paleomagnetic record from Marboré Lake (N Spain). *Journal of Paleolimnology* 59: 349-371.
- Ortiz, J.E, Gallego, J.R, Torres, T, Moreno, L, Villa, R. (2008). Evolución paleoambiental del Norte de España durante los últimos 2500 años a partir del estudio de biomarcadores de la Turbera de Roñanzas (Asturias). *Geogaceta*, 44.
- Ortiz, L. (1987). La Renke. Santurde, Alava. IV Campaña de excavaciones. *Arkeoikuska* 86, 16-18. Vitoria.
- Ortiz, L. (1989). La Renke. Mijancas, Santurde, Alava. V Campaña de excavaciones. *Arkeoikuska* 87, 10-13. Vitoria.
- Ortíz, L. (1990). Ordenación de la secuencia cultural del Calcolítico y la Edad del Bronce en el País Vasco. *Munibe*, pp135-139.
- Parent, G, Errazkin, J. (2005). L'exploitation des gisements métallifères d'Aezkoa et environs, aux XVIII y XIX siècles. *Revue d'Histoire Industrielle des Pyrénées Occidentales*.
- Parent, G. (2006). Anciennes activités minières et métallurgiques en zone frontalière. Une prospection autour de la vallée de Baigorri. *Trabajos de Arqueología Navarra*. n°19.
- Pèlachs, A, Pérez-Obiol, R, Ninyerola, M, Nadal, J. (2009). Landscape dynamics of *Abies* and *Fagus* in the southern Pyrenees during the last 2200 years as a result of anthropogenic impacts. *Review of Palaeobotany and Palynology* 156, 337-349.
- Pèlachs, A, Julià, R, Pérez-Obiol, R, Soriano, J.M, Bal, M-C, Cunill, R, Catalan, J. (2011). Potential influence of Bond events on mid-Holocene climate and vegetation in southern Pyrenees as assessed from Burg lake LOI and pollen records. *The Holocene* 21 (1) 95-104.
- Peñalba, M. C. (1989). Dynamique de vegetation Tardiglaciaire et Holocene du centrenord de

- l'Espagne d'après l'analyse pollinique. Tesis de Doctor en Ciencias. Universidad d'Aix-Marseille III. Marseille.
- Peralta, J, Heras, P, Infante, M, Berastegi, A. (2015). Cambios de la vegetación tras la restauración de la turbera de Belate (Navarra) observados mediante cartografía diacrónica: 2008-2013. Análisis espacial y representación geográfica: innovación y aplicación: 1823-1831. Universidad de Zaragoza-AGE.
- Peralta, J, Zaldua, A, Berastegi, A. (2018). Evaluación de la restauración del humedal de Jauregiaroztegi (Auritz/Burguete, Navarra): cambios en la vegetación en el período 2011-2015. Life 11 NAT/ES/704 “Ordunte Sostenible”.
- Pérez-Sanz, A, González-Sampériz, P, Valero-Garcés, B, Moreno, A, Morellón, M, Sancho, C, Belmonte, A, Navas, A. (2011). Climática y actividades humanas en la dinámica de la vegetación durante los últimos 2000 años en el Pirineo central: el registro palinológico en la Basa de la Mora (Macizo de Cotiellas). *Zubía* Num. 23-pp 17-38.
- Pérez-Sanz, A, González-Sampériz, P, Moreno, A, Valerio-Garcés, B, Gil-Romera, G, Rieradevall, M, Tarrats, P, Lasheras-Alvarez, L, Morellón, M, Belmonte, A, Sancho, C, Sevilla-Callejo, M, Navas, A. (2013). Holoceno climate variability, vegetation dynamics and fire regime in the central Pyrenees: de Basa de la Mora sequence (Ne Spain). *Volumen 73*, 149-169.
- Picazo, J.V, Rodanés, J.M. (1997). Bronce Antiguo y Medio. *Caesaraugusta* 72-I. pp. 109-153.
- Rabanal, A. (1987). *Las Reales Fábricas de Eugui y Orbaiceta*. Gobierno de Navarra.
- Ramil-Rego, P, Rodríguez Guitián, M.A. (2017). Hábitats de turbera en la Red Natura 2000. *Diagnosis y criterios para su conservación y gestión en la Región Biogeográfica Atlántica*. *Horreum-Ibader*, 427p, 283-299. Lugo.
- Rausch, N, Ukonmaanaho, L, Nieminen, T.M, Krachler, M, Shotyk, W. (2005). Porewater Evidence of Metal (Cu, Ni, Co, Zn, Cd) Mobilization in an Acidic, Ombrotrophic Bog Impacted by a Smelter, Harjavalta, Finland and Comparison with Reference Sites. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8207-8213.
- Reimann, C, Flem, B, Arnoldussen, A, Englmaier, P, Finne, T.E, Koller, F, Nordgulen, Ø. (2008). Comment on “The biosphere: A homogenizer of Pb-isotope signals”. *Applied Geochemistry* 23, 2514-2518.

- Renberg, I, Persson, M.W, Emteryd, O. (1994). Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature*, vol. 368.
- Renberg, I, Brännvall, ML, Bindler, R, Emteryd, O. (2002). Stable lead isotopes and lake sediments a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ*, 292 (1-2):45-54.
- Renson, V, Fagel, N, Mattielli, N, Nekrassoff, S, Streel, M, de Vleeschouwer, F. (2008). Roman road pollution assessed by elemental and lead isotope geochemistry in East Belgium. *Applied Geochemistry*, vol. 23 (n° 12). pp. 3253-3266.
- Rigaud, J.P, (1986). Informations arqueologiques . *Gallia Prehistoire* 29.
- Rodríguez de la Esperanza, M.J. (2002). Afloramientos aislados de cobre como puntos de abastecimiento en el Calcolítico y Edad del Bronce: la Mina de La Loma de la Tejería (Albarracín, Teruel). Primer Simposio sobre Minería y Metalurgia en el SW Europeo, Serós, 2000, 2.3.: 137-145.
- Rodríguez de la Esperanza, M.J. (2005). Metalurgia y metalúrgicos en el Valle del Ebro (2900-1500 cal. A.C). Real Academia de la Historia. Institución “Fernando El Católico”. Zaragoza.
- Rovira, S. (2005). Metalurgia de crisol: La obtención de cobre en la prehistoria de la Península Ibérica. *De re metallica* (Madrid): Revista de la Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero nº5 (Diciembre) pp87-94.
- Rovira, S. (1999). Una propuesta metodológica para el estudio de la metalurgia prehistórica: El caso de Gorny en la región de Kargaly (Orenburg, Rusia). *Trabajos de prehistoria* 56, nº2, pp. 85 a 113.
- Sánchez, A.C, Labé, L.F. (2016). Real Fábrica de Municiones de Eugi. *Trabajos de Arqueología de Navarra* nº28.
- Sangster, D.F, Outridge, P.M, Davis, W.J. (2000). Stable lead isotopes characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environ. Rev*, 8, 115-147.
- Sesma, J. (1993). Aproximación al problema del hábitat campaniforme: el caso de las Bardenas Reales de Navarra. *Cuadernos de Arqueología de la Universidad de Navarra*. 1. 89-218.

- Sesma, J. (1995). Diversidad y complejidad: poblamiento de Navarra en la edad del Bronce. Cuadernos de Arqueología de la Universidad de Navarra 3:147-184.
- Sesma, J. (2007). Enterramientos en el poblado neolítico de Los Cascajos (Los Arcos). En la tierra te sea leve. Arqueología de la muerte en Navarra, pp,52-58.
- Sesma, J. (2014). Caracterización y cronología de un yacimiento de la Edad del Bronce: San Pelayo IV, Arellano (Navarra). Trabajos de Arqueología Navarra 26, 99-202.
- Sesma, J, García, M.L. (1994). La ocupación desde el Bronce Antiguo a la Edad Media en las Bardenas Reales de Navarra. Cuadernos de Arqueología de la Universidad de Navarra 2, 89-218.
- Shotyk, W. (1996a). Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. Environ Rev, 4,149-183.
- Shotyk, W. (1996b). Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb and Zn in ombrotrophic vs. minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. Water Air Soil Poll. 90, 375-405.
- Shotyk, W, Cheburkin, A.K, Appleby, P.G, Fankhauser, A, Kramers, J.D. (1997). Lead in three peat bog profiles, Jura mountains, Switzerland: Enrichment factors, isotopic composition, and chronology of atmospheric deposition. Water, Air and Soil Pollution 100: 297-310.
- Shotyk, W, Norton, S.A, Farmer, J.G. (1997). Summary of the workshop on peat bog archives of atmospheric metal deposition. Water, Air and Soil Pollution 100: 213-219.
- Shotyk, W, Weiss, D, Appleby, P.G, Cheburkin, A.K, Frei, R, Gloor, M, Kramers, J.D, Reese, S, Van Der Knaap, W.O. (1998). History of Atmospheric Lead Deposition Since 12370 ¹⁴C yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland. Science, vol 281, 1635-1640.
- Shotyk, W, Goodsite, M, Roos-Barraclough, F, Givélet, N. (2005). Tasas de acumulación y fuentes atmosféricas predominantes de Hg y Pb naturales y antropogénicos en las islas Feroe. Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (1): 1-17.
- Smieja-Król, B, Fialkiewicz-kozieta, B, Sikorski, J, Palowski, B. (2010). Heavy metal Behavior

- in peat – A mineralogical perspective. *Science of The Total Environment*.V.
- Smith, J.G. (2003). Aspects of the Loss-On-Ignition (LOI) technique in the context of clay-rich, glaciolacustrine sediments. *Geografiska annaler*-85A1:91-97.
- Steinnes, E, Friedland, A.J. (2006). Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environ. Rev.* 14: 169-186.
- Swennen, R, Van der Sluys J. (1998).Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 65,1, 27-45.
- Tabar, M.A, Unzu, M. (1986). Cuencas Mineras de Época Romana. I. Lanz. *Trabajos de Arqueología Navarra*.nº5.
- Tapia, J, Cubas, M, Ceberio, M, Moraza, A, Aguirre-Mauleon, J, Alonso, E, Álvarez-Fernández, E, Areso, P, Armendariz, A, Castaños, P, Castaños, J, Etxeberria, F, Garmendia, J, Herrasti, L, Iriarte-Chiapusso, M.J, Pérez, D, Uriz, A, Zapata, L. (2016). Sal Adrián: un nuevo yacimiento de la Edad del Bronce en el norte de la península ibérica. *Munibe (Antropología-Arkeologia)*, nº67,363-375. Donostia.
- Torres-Martínez, J.F.K. (2014). *Arqueología de la Edad del Hierro y variaciones climático-ambientales en el norte de la Península Ibérica*. Kobie Serie Paleoantropología, nº 33: 31-58. Diputación Foral de Bizkaia. Bilbao.
- Tyler, G. (1978). Leaching reates of heavy metal ions in forest soil. *Water, Air and Soil Pollution* 9: 137-148.
- Urteaga, M. (2014). *Minería romana en el Cantábrico oriental*. Museo Oiasso, Fundación Arkeolan, pp 267-300.
- Utrilla, P. (1980). Fechas de C14 para la prehistoria del valle del Ebro. *Caesaraugusta* 51-52, 5-11. Zaragoza.
- Utrilla, P. (1982). El yacimiento de la cueva de Abautz (Arraiz, Navarra). *Trabajos de Arqueología Navarra* 3, 203-345. Pamplona.
- Utrilla, P, Baldellou, V. (1984). *La Cueva del Moro de Olvena (Huesca)*. Vol. II. Bolskan (Revista de Arqueología Oscense) nº3- Instituto de Estudios Altoaragoneses.

Diputación de Huesca.

- Utrilla, P, Laborda, R. (2018). La cueva de Chaves (Bastarás, Huesca): 15000 años de ocupación prehistórica. *Trabajos de Prehistoria* 75(2), 248-269.
- Utrilla, P, Baldellou, V. (1996). Evolución diacrónica del poblamiento prehistórico en el valle del Cinca-Ésera. El registro de Olvena y otros yacimientos prepirenaicos. *Bolskan*, 13, pp.239-261.
- Vegas, J.I. (1981). Túmulo dolmen de Kurtzebide en Letona. Memoria de excavación. *Estudios de Arqueología Alavesa* 10, 19-66. Vitoria.
- Vegas, J.I. (1985). Dolmen y yacimiento al aire libre de Los Llanos, *Arkeoikuska* 85, pp. 20-22.
- Vegas, J.L. (1986). Dolmen y yacimiento al aire libre de Los Llanos, *Arkeoikuska* '86, pp. 19-20.
- Vegas, J.I. (1987). Dolmen y yacimiento de Los Llanos, *Arkeoikuska* '87, pp. 13-15.
- Velasco, F, Pesquera, A, Herrero, J.M. (1966). Lead isotopes study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, Northern Spain. *Mineralium Deposita* 31,84-92.
- Vicente de Vera, A. (2017). Respuesta sedimentaria en un lago de alta montaña ante el impacto climático y antrópico: El Lago Urdiceto (Huesca). Dto. Geografía y Ordenación del Territorio. Universidad de Zaragoza.
- Vidal, R. (2012). La minería metálica prehistórica en la Península Ibérica. *Lurralde: Instituto Geográfico Vasco* 35, 67-78.
- Villa, I.M. (2009). Lead isotopic measurements in archeological objects. *Archaeol Anthropol Sci* 1:149-153.
- Walter, E; Dean J.R. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by Loss On Ignition: Comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*. Vol.44,nº1,p:242-248.
- Wedepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No, 7, pp. 1217-1232.
- West, S, Charman, D.J, Grattan, J.P, Cherburkin, A.K. (1997). Heavy metals in holocene peats

from south west England: Detecting mining impacts and atmospheric pollution. *Water, Air and Soil Pollution* 100: 343-353.

Yanguas y Miranda, J. (1840). *Diccionario de antigüedades del reino de Navarra*. Tomo II, p.326. Pamplona.

Zapata, L., Peña-Chocarro, L., Pérez-Jordá, G., Stika, H.P. (2004). Early Neolithic agricultura in the Iberian Peninsula, *Journal of World Prehistory*, 18 (4):283-325.

ANEXO I: yacimientos arqueológicos

<i>Territorio</i>	<i>Yacimiento</i>	<i>Tipo Depósito</i>	<i>Fechas C ¹⁴</i>	<i>Fecha cal BP</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Fecha Publicación</i>	<i>Cultura (Época)</i>
ÁRABA							
<i>Subijana</i>	Gobaederra	Cueva	3660±100BP	4288-3700	(I.3984)	Apellaniz,1968	Calcolítico
<i>Elvillar</i>	Los Husos I-1	Abrigo	6240±60BP	7275-6979	(Beta.161182)	Fernández-Eraso y Mujika,2013	Neolítico
	Los Husos I-2		3920±100BP	4799-4008	(I.3985)	Apellaniz,1974	Calcolítico- Camp.
	Los Husos I-3		3710±40BP	4219-3926	(Beta.148058)	Fernández-Eraso y Polo,2009	Calcolítico
	Los Husos II		6050±40BP	7005-6785	Beta.221640	Fernández-Eraso y Mujika,2013	Neolítico
	Chabola Hechicera	Dolmen	3170±130BP	3697-3007		Apellaniz y Fernández-Medrano, 1974	Bronce
<i>Santurde</i>	La Renke-1	Y. aire libre	5210±100BP	6268-5742	-----	Ortiz,1987	Neolítico
	La Renke-2		4600±100BP	5583-4975	-----	Ortiz,1989	Neolítico
	La Renke-3		4590±100BP	5582-4972	-----	Ortiz,1987	Neolítico
	La Renke-4		4410±100BP	5312-4834	-----	Ortiz,1987	Neolítico
	La Renke-5		4250±110BP	5260-4447	-----	Ortiz,1989	Neolítico
<i>Cripán</i>	Peña Larga-1	Abrigo	6720±40BP	7664-7510	(Beta.242783)	Fernández-Eraso y Mujika,2013	Neolítico Antiguo
	Peña Larga-2		6150±230BP	7480-6498		Fernández-Eraso,1989	Neolítico
	Peña Larga-3		5830±110BP	6924-6401		Fernández-Eraso,1987	Neolítico
	Peña Larga-4		4470±160BP	5583-4654		Fernández-Eraso,1987	Neolítico final-Calcolítico
	Los Llanos-1	Dolmen	5190±140BP	6276-5658	(I.15168)	Vegas,1985-86-87	Neolítico Final
	Los Llanos-2		4080±170BP	5046-4086	(I.15195)	Vegas,1985-86-87	Calcolítico-Camp.
	Los Llanos-3		4090±120BP	4864-4247	(I.14593)	Vegas,1985-86-87	Calcolítico-Camp.
	Lacozmonte	Cueva	3710±100BP	4409-3830		Llanos,1983	Calcolítico. Bronce
	San Juan P.Latinam1	Abrigo	5070±150BP	6204-5484	(I.14842)	Etxeberria y Vegas 1988	Neolítico Final-Calcolítico

	San Juan P.Latinam2		5020±140BP	6177-5471	(I.14594)	Etxeberria y Vegas 1988	Neolítico Final-Calcolítico
	La Hoya	Poblado	3410±90BP	3888-3452		Mariezcurrera,1990	Bronce
<i>Morillas</i>	Kurtzebide		4445±95BP	5314-4851	(I.10826)	Vegas, 1981	Calcolítico
	Berniolo	Y. aire libre	3910±100BP	4787-3994	(I.14785)	Barandiarán <i>et al.</i> 2006	Calcolítico-Camp.
<i>Anúcita</i>	Fuente Hoz-1	Cueva	6120±280BP	7565-6405	(I.12084)	Baldeón y Ortiz, 1984	Neolítico
	Fuente Hoz-2		5240±110BP	6279-5750	(I.11588)	Baldeón <i>et al.</i> , 1983	Neolítico Final
	Fuente Hoz-3		5160±110BP	6192-5657	(I.11589)	Baldeón <i>et al.</i> , 1983	Neolítico Final
	San Cristobal-1	Abrigo	4260±40BP	4959-4646	(Beta.161187)	Fernández-Eraso, 2003	Calcolítico
<i>Laguardia</i>	San Cristóbal-2		4030±40 BP	4784-4416	(Beta.252437)	Fernández-Eraso y Polo, 2009	Calcolítico
	San Cristóbal-3		3990±40 BP	4570-4299	(Beta.252535)	Fernández-Eraso y Polo, 2009	Calcolítico
GIPUZKOA							
<i>Aia</i>	Karea	Cueva	4686±96BP	5605-5055	(ORAU)	Aranburu-Mendizabal <i>et al.</i> , 2018	Calcolítico
<i>Beasain</i>	Larrarte-1	Dolmen	5810±290BP	7302-6000	(I.14781)	Mujika y Armendariz, 1991	Neolítico
	Larrarte-2		5070±140BP	6186-5491	(I.14919)	Mujika y Armendariz, 1991	Neolítico Final-Calc- Camp.
<i>Deba</i>	Urriaga-1	Cueva	3475±120BP	4083-3455	(Ua.426)	Altuna y de la Rua, 1989	Bronce
	Urriaga-2		3445±110BP	4060-3448	(Ua.506)	Altuna y de la Rua, 1989	Bronce
	Trikuitzi I	Túmulo	5300±140BP	6394-5746	(I.14099)	Armendariz, 1987b	Neolítico Final-Calcolítico
<i>Oñate</i>	Urtao II-1	Cueva	6220±120BP	7417-6803	(I.14098)	Armendariz, 1989b	Neolítico
	Urtao II-2		4610±120BP	5592-4894	(I.14882)	Armendariz, 1989b	Neolítico
	Urtao II-3		4490±180BP	5595-4643	(I.14821)	Armendariz, 1989b	Neolítico Final-Calcolítico

Aretxabaleta Zarautz	Antón Koba	Cueva	4200±130BP	5272-4412	(I.14905)	Armendariz, 1989a	Calcolítico-Campa.
	Iruaspe I	Cueva	4130±160BP	5214-4154	(I.14097)	Armendariz, 1987a	Calcolítico-Campa.
	Herriko Barra-1	Y. aire libre	6010±90BP	7156-6663	(Ua.4820)	Iriarte-Chiapusso <i>et al.</i> , 2005. Alday y Mujika, 1999	Neolítico
	Herriko Barra-2		5960±95BP	7154-6541	(Ua.4821)	Iriarte-Chiapusso <i>et al.</i> , 2005. Alday y Mujika, 1999	Neolítico
Urnieta	Herriko Barra-3		4920±100BP	5908-5468	(I.15349)	Mariezcurrera, 1.990	Neolítico Medio
	Marizulo-1	Cueva	6035±100	7165-6665	(Ua.4819)	Alday y Mujika, 1999	Neolítico
Parzonería Guipúzcoa y Álava	Marizulo-2		5285±65BP	6264-5922	(GrN.5992)	Cava, 1978	Neolítico
	San Adrián-1	Cueva	3599±32BP	3984-3831	(Ua.44256)	Tapia <i>et al.</i> , 2016	Bronce
	San Adrián-2		3430±40BP	4828-3585	(Ua.37522)	Tapia <i>et al.</i> , 2016	Bronce
	San Adrián-3		3378±30BP	4407-3933	(Ua.44254)	Tapia <i>et al.</i> , 2016	Bronce
	San Adrián-4		3311±30BP	3611-3459	(Ua.44255)	Tapia <i>et al.</i> , 2016	Bronce
NAFARROA							
Arraiz	Abauntz-1	Cueva	6910±450BP	8774-6797	(I.11537)	Utrilla, 1980-1982	Neolítico Antiguo
	Abauntz-2		5390±120BP	6404-5921	(I.11309)	Utrilla, 1980-1982	Neolítico Medio o Final
	Abauntz-3		4240±140BP	5281-4425	(Ly1963)	Utrilla, 1980-1982	Calcolítico-Campa.
Los Arcos	Los Cascajos-1	Y. aire libre	6185±75BP	7260-6896	(Ua.16024)	García-Gazolaz y Sesma, 2001 Sesma, 2007	Neolítico Antiguo
	Los Cascajos-2		5945±95BP	7143-6506	(Ua.24423)	García-Gazolaz y Sesma, 2001 Sesma, 2007	Neolítico Antiguo
	Los Cascajos-3		5640±35BP	6493-6318		García-Gazolaz y Sesma, 2001 Sesma, 2007	Neolítico Antiguo

<i>Marañón</i>	La Peña-1	Abrigo	4350±80BP	5288-4727	(BM.2360)	Cava y Beguiristain 1987	Calcolítico
	La Peña-2		3710±60BP	4236-3893	(BM.2359)	Cava y Beguiristain 1987	Campaniforme-Bronce
	La Peña-3		7890±120BP	9016-8435	(BM.2363)	Cava y Beguiristain 1987	Epilaleolítico
<i>Abaurrea Alta</i>	Zatoya	Cueva	6320±280BP	7724-6560	(Ly1397)	Barandiarán, 1982	Neolítico Antiguo
	Padre Areso	Abrigo	5400±100BP	6397-5943	(GrN.14599)	García-Gazólaz, 2001	Neolítico
<i>Bigüezal</i>	Aizibita-1	Dolmen	4030±60BP	4813-4299	(GrN.4889)	Beguiristain, 2007	Calcolítico-Camp.
	Aizibita-2		3990±40BP	4570-4299	(GrA.5097)	Beguiristain, 2007	Calcolítico-Camp.
<i>Cirauqui</i>	Cuesta de la Iglesia A	Poblado	3225±30BP	3556-3378	(GrN.19674)	Sesma, 1995	Bronce
	Marijuan I	Y. aire libre	3560±100BP	4146-3594	-	Sesma, 1993	Calcolítico
	Monte Aguilar	Poblado	3600±45BP	4080-3729	(GrN.19673)	Sesma, 1995	Bronce Antiguo
<i>Bardena Real</i>	Puy Aguilar I-1	Poblado	3495±35BP	3861-3647	(GrN.17573)	Sesma y García, 1994	Bronce Medio
	San Pelayo IV-1	Poblado	3640±30BP	4082-3870	(Beta.392698)	Sesma <i>et al.</i> , 2014	Bronce
	San Pelayo IV-2		3280±30	3579-3446	(Beta.392699)	Sesma <i>et al.</i> , 2014	Bronce
<i>Bardena Real</i> <i>Arellano</i>	Baltsagorrieta-1	Turbera	6580±30BP	7514-7429	BTS-4		
	Baltsagorrieta-2		6020±30BP	6947-6785	BTS-7		
	Baltsagorrieta-3		4100±30BP	4656-4520	BTS-8		
	Baltsagorrieta-4		3440±30BP	3734-3613	BTS-9		
<i>Narvarte</i>	Belate-1	Turbera	5000±30BP	5880-5825	BEL-2		
	Belate-2		3530±30BP	3891-3712	BEL-5		
	Belate-3		3470±30BP	3833-3685	BEL-7		
<i>Anue</i>	Gesaleta-1	Turbera	2480±30BP	2723-2431	GES-7		
	Gesaleta-2		1550±30BP	1528-1376	GES-3		
<i>Baztan</i>	Arxuri-1	Turbera	4890±40BP	5716-5584			
	Arxuri-2		2170±80BP	2345-1989			
	Arxuri-3		1920±80BP	2097-1629			
<i>Auritz-Burguete</i>	Jauregiarostegi	Turbera	-	6680-6490			

HUESCA							
<i>Ainsa- Sobrarbe</i>	Dróllica-1	Cueva	5855±40BP	6777-6558	(GrA.33914)	Montes y Bea, 2006	Neolítico Antiguo
	Dróllica-2		4105±30BP	4813-4455	(GrA.38063)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Calcolítico-Bronce Antiguo
	Dróllica-3		3975±35BP	4528-4298	(GrA.33936)	Montes y Bea, 2006	Calcolítico-Bronce Antiguo
	Dróllica-4		3830±45BP	4409-4095	(GrA.25757)	Montes y Bea, 2006	Calcolítico-Bronce Antiguo
	Dróllica-5		3440±35BP	3829-3611	(GrA.33938)	Montes y Bea, 2006	Calcolítico
	Dróllica-6		2500±30BP	2737-2486	(GrA.37599)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
	Dróllica-7		2190±30BP	2310-2127	(Beta.318932)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
	Caseta de Balanzas	Dolmen	3795±35BP	4346-4010	(GrN.16052)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
	Cristales-1	Cueva	4370±30BP	5038-4856	(GrN.38061)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
	Cristales-2		3900±100BP	4783-3990	(GrN.26967)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
	La Capilleta	Dolmen	4360±35BP	5038-4850	(GrN.16051)	Montes <i>et al.</i> , 2016	Bronce Antiguo
<i>Bastarás</i>	Chaves-1	Cueva	5645±31BP	6494-6321	(MAMS.2812)	Utrilla y Laborda, 2018	Neolítico Medio
	Chaves-2		3260±340BP	4499-2743	(GrN.12686)	Baldellou y Utrilla, 1985	Bronce
<i>Artasona</i>	El Moro Olvena1	Cueva	3530±70BP	4062-3635	(GrN.12115)	Picazo y Rodanés, 1997	Campaniforma-Bronce
	El Moro Olvena2		3430±35BP	3826-3590	(GrN.12118)	Picazo y Rodanés, 1997	Bronce
<i>Monflorite</i>	Cinquilines	Y. aire libre	3340±120BP	3896-3272	(GrN.15760)	Utrilla y Baldellou, 1996	Bronce
PYRÉNÉES ATLÁNTIQUES							
LABURDI							
<i>Bidart</i>	Mouligna-1	Turbera	5760±150BP	6934-6285	(Ly.882)	Chauchat, 1974	Neolítico
	Mouligna-2		5550±150BP	6671-5993	(Ly.883)	Chauchat, 1974	Neolítico

<i>Biarritz</i>	Mouligna-3		5100±130BP	6181-5598	(G.314)	Olfield, 1960	Neolítico
	Ithe 2-1	Dolmen	4000±110BP	4825-4158	(Ly.3378)	Rigaud, 1986	Calcolítico-Campa.
	Ithe 2-2		3510±110BP	4090-3484	(Ly.3381)	Rigaud, 1986	Bronce Antiguo
	Phare-1	Cueva	3000±110BP	3445-2879	(Gif.3044)	Delibrias <i>et al.</i> , 1976	Bronce Final
	Phare-2		2890±95BP	3325-2790	(Gif.3043)	Delibrias <i>et al.</i> , 1976	Bronce Final
	Phare-3		2420±70BP	2716-2346	(Gif.6366)	Mariezkurrena, 1990	Bronce Final
BAJA NAVARRA							
<i>Irati</i>	Irau 4	Túmulo	3850±90BP	4517-3986	(Gif.7892)	Blot, 1989	Calcolítico-Camp

I= Isotopes. New Jersey **ORAU**= Oxford Radiocarbon Accelerator Unit **CSIC**= CSIC Madrid **Ly**= Lyon **GrN**=Groningen
BM= British Museum.Londres **BETA**= Beta Analytic Miami **Gif**= Gif-sur-Yvette (CNRS) (GifA) **Ua**= Uppsala

ANEXO II: análisis de humedales

ARXURI											
Nom.	Prof. (cm)	LOI 550°C	Sc µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Cd µg/g	Pb µg/g	Pb 208/206	±	Pb206/207	±
Arx 5	-5	18,47	11,14	12,32	46,80	0,90	86,35	2,19397	0,111	1,16635	0,001
Arx 10	-10	48,37	1,21	1,42	5,15	0,10	10,74	2,14179	0,000	1,15519	0,001
Arx 15	-15	54,81	9,85	11,59	47,92	1,03	83,38	2,13331	0,006	1,16036	0,009
Arx 20	-20	37,83	8,15	6,87	34,48	0,71	52,04	2,13600	0,007	1,16441	0,009
Arx 25	-25	46,86	6,83	8,76	39,63	0,74	40,56	2,13565	0,006	1,16073	0,002
Arx 30	-30	41,02	7,69	6,97	48,50	0,79	38,37	2,12274	0,010	1,17972	0,005
Arx 35	-35	32,37	6,37	4,63	29,60	0,35	15,12	2,11163	0,005	1,19245	0,023
Arx 40	-40	22,68	5,97	3,43	19,86	0,17	9,92	2,10908	0,015	1,18269	0,005
Arx 45	-45	21,45	6,86	4,70	20,96	0,12	10,31	2,12851	0,003	1,18832	0,017
Arx 50	-50	37,00	6,36	5,31	15,72	0,13	24,82	2,12068	0,004	1,17730	0,012
Arx 55	-55	16,33	7,56	4,13	12,13	0,11	11,23	2,14496	0,008	1,17712	0,013
Arx 60	-60	16,82	6,00	3,67	11,19	0,06	8,67	2,10565	0,018	1,19315	0,013
Arx 65	-65	14,45	4,43	3,53	10,93	0,08	8,59	2,08486	0,015	1,20701	0,004
Arx 70	-70	25,77	10,99	9,68	17,94	0,22	19,11	2,12983	0,029	1,18758	0,003
Arx 75	-75	27,71	10,36	7,74	14,97	0,19	16,91	2,11169	0,000	1,18695	0,011
Arx 80	-80	39,25	11,48	9,82	30,81	0,36	19,14	2,11064	0,002	1,19061	0,001
Arx 85	-85	35,05	16,29	10,24	30,44	0,40	22,26	2,11708	0,005	1,18691	0,005
Arx 90	-90	47,62	15,90	11,89	31,77	0,51	22,89	2,13288	0,020	1,18090	0,003
Arx 95	-95	52,24	16,85	16,23	32,90	0,70	28,64	2,12073	0,001	1,18887	0,011
Arx 100	-100	42,80	13,61	13,18	60,53	0,45	32,24	2,10560	0,012	1,18131	0,006
Arx 105	-105	40,06	13,63	12,28	25,21	0,41	25,32	2,10844	0,006	1,20009	0,006
Arx 110	-110	44,59	16,67	11,63	20,53	0,32	23,24	2,11773	0,021	1,19139	0,021
Arx 115	-115	41,03	14,47	11,31	18,48	0,42	25,24	2,13125	0,000	1,18191	0,003
Arx 120	-120	35,32	13,62	10,76	17,72	0,35	22,75	2,12477	0,020	1,19220	0,005
Arx 125	-125	76,29	6,40	18,76	8,63	0,47	33,89	2,10619	0,004	1,18684	0,008
Arx 130	-130	30,08	9,69	11,04	18,37	0,23	18,12	2,09506	0,010	1,20149	0,015
Arx 135	-135	26,77	6,04	6,29	11,61	0,14	11,82	2,12979	0,014	1,17818	0,011
Arx 140	-140	37,74	10,58	14,88	15,20	0,23	24,93	2,13325	0,012	1,18015	0,002
Arx 145	-145	27,55	10,48	9,34	18,38	0,12	23,98	2,13553	0,019	1,16669	0,021
Arx 150	-150	22,65	8,47	7,24	15,21	0,09	12,78	2,11134	0,031	1,18904	0,017
Arx 160	-160	19,48	9,11	7,34	10,11	0,07	13,24	2,12520	0,016	1,17274	0,021
Arx 165	-165	21,20	13,03	9,65	10,68	0,10	16,91	2,11139	0,003	1,19463	0,006
Arx 170	-170	41,40	15,91	20,27	14,23	0,16	21,95	2,11735	0,010	1,18044	0,007
Arx 175	-175	20,80	15,74	11,51	13,28	0,17	15,97	2,08624	0,003	1,20209	0,025
Arx 180	-180	16,80	8,40	6,35	10,58	0,07	9,92	2,10194	0,046	1,20300	0,021
Arx 185	-185	12,02	12,21	6,77	11,39	0,05	10,45	2,09910	0,014	1,21962	0,013
Arx 190	-190	13,76	11,04	7,60	11,62	0,03	10,39	2,08813	0,015	1,21079	0,011
Arx 195	-195	8,46	8,42	5,25	8,27	0,03	7,18	2,13310	0,031	1,19532	0,005
Arx 200	-200	10,91	10,00	5,84	10,95	0,03	9,95	2,10743	0,037	1,21178	0,013

0											
BALTSAGORRIETA											
Nom.	Prof.	LOI	Sc	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb 208/206	±	Pb206/207	±
	(cm)	550°C	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g				
BTS3	-3	67,32	28,59	10,39	77,81	1,12	112,79	2,09193	0,002	1,171	0,007
BTS8	-8	62,78	27,37	7,78	27,49	0,35	58,80	2,08856	0,010	1,168	0,004
BTS13	-13	62,99	33,19	7,47	29,79	2,50	57,92	2,10030	0,001	1,168	0,001
BTS18	-18	66,94	32,73	7,72	13,28	0,62	44,36	2,05889	0,007	1,182	0,001
BTS23	-23	91,69	47,08	25,89	74,90	2,14	67,17	2,07595	0,023	1,184	0,011
BTS28	-28	91,62	52,34	43,62	76,70	1,72	54,57	2,05865	0,000	1,194	0,019
BTS33	-33	89,51	36,37	22,54	18,45	0,87	28,06	2,08338	0,011	1,189	0,020
BTS38	-38	89,84	33,48	16,15	34,67	0,66	28,37	2,05838	0,015	1,215	0,004
BTS43	-43	86,01	36,56	26,20	28,90	0,79	27,96	2,07439	0,036	1,192	0,019
BTS48	-48	87,88	42,82	50,70	38,36	0,93	57,65	2,08160	0,003	1,190	0,007
BTS58	-58	82,36	39,44	46,30	251,59	0,92	55,45	2,09189	0,010	1,172	0,013
BTS63	-63	93,68	21,71	105,91	614,89	1,37	74,90	2,06830	0,025	1,183	0,029
BTS68	-68	91,98	36,67	59,82	899,60	2,55	71,97	2,07053	0,019	1,190	0,009
BTS73	-73	88,52	26,06	100,40	5177,47	9,82	148,38	2,08894	0,022	1,181	0,008
BTS78	-78	94,31	21,66	92,38	6004,99	10,27	105,73	2,06812	0,007	1,183	0,003
BTS83	-83	86,67	44,59	117,27	4541,91	6,85	64,15	2,09467	0,006	1,177	0,003
BTS88	-88	88,05	34,84	104,15	5306,69	4,51	52,22	2,10279	0,024	1,178	0,022
BTS92	-92	94,26	41,41	92,60	6328,99	5,52	50,22	2,10552	0,001	1,163	0,008
BTS98	-98	93,62	45,65	29,62	2555,46	2,40	42,19	2,09175	0,002	1,179	0,020
BTS103	-103	93,09	46,64	98,70	5713,78	10,67	88,13	2,09983	0,021	1,171	0,012
BTS108	-108	92,53	64,33	81,87	4913,18	6,79	83,47	2,07661	0,043	1,166	0,016
BTS113	-113	96,92	55,31	88,97	5964,84	8,12	90,78	2,08991	0,023	1,178	0,014
BTS118	-118	92,78	71,72	68,18	6368,88	5,87	54,34	2,05213	0,001	1,192	0,019
BTS123	-123	89,54	82,13	101,28	6842,31	5,68	57,35	2,10252	0,006	1,169	0,024
BTS128	-128	95,71	78,84	62,57	9127,27	10,52	54,22	2,08950	0,006	1,180	0,020
BTS133	-133	88,4	57,70	151,85	5247,62	5,90	66,86	2,05347	0,046	1,198	0,009
BTS138	-138	81,16	45,65	71,05	2102,88	3,36	43,24	2,07779	0,016	1,174	0,015
BTS143	-143	78,12	25,54	67,56	1739,77	2,84	45,78	2,08841	0,009	1,173	0,004
BTS148	-148	96,89	69,81	110,04	5170,58	9,26	108,17	2,09137	0,005	1,171	0,005
BTS153	-153	98,85	70,96	128,90	5335,67	11,85	156,69	2,07317	0,017	1,191	0,013
BTS158	-158	95,3	100,16	167,80	8103,47	16,47	265,11	2,11316	0,060	1,076	0,169
BTS163	-163	76,62	44,0	55,1	2205,7	7,0	114,5	2,08278	0,011	1,106	0,114
BTS168	-167	74,57	46,7	53,0	1743,8	8,2	194,4	2,15109	0,055	1,192	0,007
BTS172	-172	83,33	50,8	40,9	1172,4	8,5	255,6	2,06583	0,003	1,198	0,009
BTS178	-178	89,39	148,23	57,18	968,39	5,29	363,35	2,06038	0,010	1,195	0,008
BTS183	-183	78,36	118,84	72,02	450,38	3,24	45,29	2,08293	0,021	1,186	0,014
BTS188	-188	91,42	91,96	98,30	655,40	4,80	63,58	2,08164	0,031	1,183	0,020
BTS193	-193	87,18	174,90	81,70	619,44	4,08	88,50	2,08328	0,002	1,173	0,005
BTS198	-198	89,9	144,38	96,82	625,15	3,08	96,60	2,03747	0,004	1,205	0,002
BTS203	-203	80,69	90,3	353,0	1132,4	4,2	97,8	2,07027	0,009	1,199	0,006
BTS208	-208	80,32	110,0	114,8	1413,7	4,0	81,6	2,11214	0,010	1,190	0,010
BTS213	-213	83,38	55,54	82,02	84,36	3,14	72,86	2,06423	0,015	1,207	0,004
BTS218	-218	91,33	168,37	147,50	2775,76	4,92	127,04	2,06997	0,004	1,193	0,008
BTS223	-223	92,15	108,64	141,30	3024,36	6,05	93,44	2,06822	0,009	1,185	0,007
BTS228	-228	86,92	155,6	148,5	11248,8	12,1	200,1	2,08604	0,018	1,183	0,013
BTS233	-233	93,75	106,83	137,92	5972,26	9,57	129,62	2,06616	0,028	1,193	0,007
BTS238	-238	89,76	111,27	127,02	5001,05	7,72	67,49	2,07449	0,014	1,178	0,020
BTS243	-243	89,09	67,07	65,52	1526,39	1,30	40,19	2,07147	0,004	1,187	0,003
BTS248	-248	73,35	77,72	33,82	1481,80	1,64	32,74	2,05736	0,001	1,201	0,012
BTS253	-253	84,29	102,32	57,10	1297,48	1,52	36,61	2,07562	0,015	1,200	0,018
BTS258	-258	90,7	101,67	53,06	1165,19	1,40	34,76	2,05469	0,007	1,214	0,006
BTS263	-263	82,75	104,36	39,26	766,79	1,26	33,05	2,06780	0,018	1,195	0,001
BTS268	-268	83,23	90,7	123,6	2009,2	3,7	37,2	2,06902	0,028	1,199	0,000
BTS273	-273	90,12	143,4	437,5	2375,3	3,4	129,1	2,07218	0,005	1,190	0,007

BTS278	-278	86,34	21,30	79,17	444,76	0,35	20,02	2,06451	0,047	1,179	0,005
BTS283	-283	90	87,10	39,39	737,08	0,89	16,88	2,09585	0,014	1,180	0,003
BTS288	-288	72,90	154,04	63,81	955,88	1,01	31,41	2,09095	0,009	1,183	0,015
BTS293	-293	88,47	87,65	40,07	515,09	0,73	25,30	2,07215	0,001	1,189	0,003
BTS297	-297	88,13	78,60	34,54	650,29	0,96	12,60	2,08099	0,010	1,178	0,022
BTS302	-302	74,29	47,99	21,12	415,18	0,59	8,05	2,07695	0,013	1,186	0,022
BTS307	-307	75,67	63,80	37,08	512,81	0,51	11,89	2,07463	0,021	1,192	0,030
BTS312	-312	50,21	37,24	9,01	316,30	0,26	9,55	2,05508	0,021	1,217	0,001
BTS317	-317	41,37	22,16	2,98	485,89	0,17	5,32	2,06159	0,026	1,187	0,019
BTS322	-322	59,66	21,69	25,56	535,06	0,19	5,63	2,02557	0,030	1,186	0,007
BTS327	-327	56,18	26,10	3,95	548,20	0,21	6,09	2,08096	0,006	1,190	0,031
BTS332	-332	62,94	13,26	2,50	707,72	0,26	6,27	2,07876	0,050	1,190	0,017
BTS338	-338	28,09	9,3	5,4	1272,0	0,9	12,4	2,04986	0,046	1,195	0,031
BTS342	-342	20,36	24,33	7,21	2968,47	3,49	11,82	2,04487	0,013	1,197	0,002
BTS347	-347	33,47	9,8	10,4	2027,3	2,4	12,7	2,09522	0,006	1,189	0,003
BTS351	-351	42,64	17,4	22,6	2425,2	3,0	17,3	2,06676	0,020	1,189	0,032
BTS357	-357	55,44	22,7	37,0	3782,0	5,4	46,1	2,07851	0,002	1,184	0,001
BTS362	-362	53,24	18,8	17,3	4029,6	5,7	33,5	2,07840	0,003	1,185	0,002
BTS367	-367	29,68	12,1	11,5	2011,7	2,9	20,3	2,07198	0,004	1,190	0,010
BTS372	-372	26,79	11,3	11,3	1508,8	2,4	15,9	2,03921	0,045	1,214	0,016
BTS377	-377	27,14	33,42	10,56	1691,64	1,94	18,84	2,05385	0,027	1,207	0,025
BTS382	-382	24,21	8,0	11,4	2065,2	2,0	11,5	2,08339	0,028	1,193	0,023
BTS386	-386	26,04	8,0	9,4	2316,6	2,1	11,6	2,07455	0,016	1,189	0,000
BTS392	-392	37,91	40,80	11,45	1109,12	1,08	15,46	2,07032	0,004	1,177	0,011
BTS397	-397	26,86	39,81	10,55	1075,66	1,36	14,91	2,05151	0,014	1,202	0,021
BTS402*	-402	24,81	40,60	7,35	655,14	1,01	8,21	2,09398	0,005	1,189	0,010
BTS407	-407	24,56	38,38	10,96	907,60	1,38	14,80	2,06806	0,018	1,190	0,008
BTS412	-412	19,70	38,68	9,14	636,71	1,03	21,25	2,05835	0,045	1,190	0,004
BTS417	-417	20,75	31,81	10,62	849,55	1,48	27,27	2,06623	0,014	1,197	0,005
BTS422	-422	21,53	41,98	13,51	949,99	1,76	19,58	2,05383	0,012	1,203	0,008
BTS427	-427	18,77	39,94	14,43	954,65	1,79	21,77	2,05228	0,011	1,195	0,015
BTS432	-432	11,28	32,22	14,69	314,55	1,21	26,52	2,03978	0,015	1,201	0,004
BTS437	-437	21,45	29,77	14,53	1034,67	2,28	21,36	2,05976	0,013	1,201	0,029
BTS442	-442	7,67	28,38	17,86	251,91	0,59	13,42	2,05706	0,053	1,204	0,017
BTS447*	-447	7,2	37,60	16,50	364,91	1,11	14,69	2,03681	0,011	1,188	0,010

Nom.	Prof. (cm)	LOI 550°C	Sc µg/g	Cu µg/g	BELATE				Pb 208/206	±	Pb206/207	±
					Zn µg/g	Cd µg/g	Pb µg/g					
BEL137	-6	75,49	12,58	32,85	160,63	2,53	428,32	2,08975	0,071	1,14840	0,002	
BEL135	-11	76,01	13,96	28,03	106,57	1,90	302,42	2,09565	0,093	1,15486	0,000	
BEL133	-16	82,25	12,75	39,01	142,48	1,75	278,32	2,12134	0,030	1,25750	0,068	
BEL131	-21	87,97	19,83	40,86	166,00	1,35	203,39	2,10796	0,144	1,15906	0,007	
BEL129	-26	76,87	15,66	52,93	166,25	2,22	553,11	2,11504	0,012	1,17413	0,018	
BEL127	-31	85,90	20,25	36,62	112,89	0,89	231,55	2,10588	0,139	1,17013	0,002	
BEL125	-36	85,03	35,28	21,29	41,79	0,89	60,64	2,11770	0,004	1,17863	0,006	
BEL123	-41	92,94	17,30	60,27	152,20	0,92	155,51	2,12030	0,003	1,15420	0,015	
BEL121	-46	94,04	23,82	49,52	162,11	1,73	140,94	2,09897	0,016	1,18020	0,005	
BEL119	-51	94,92	18,54	65,00	208,51	2,38	93,12	2,12230	0,001	1,17121	0,003	
BEL117	-56	90,32	19,64	77,18	121,68	1,26	288,93	2,11848	0,129	1,16542	0,002	
BEL115	-61	92,52	12,74	46,92	46,22	1,19	61,21	2,09607	0,014	1,17247	0,003	
BEL113	-66	96,79	20,21	92,87	143,72	3,06	113,85	2,09454	0,003	1,18190	0,002	
BEL111	-71	95,76	18,99	76,69	86,90	3,32	47,55	2,10564	0,000	1,17500	0,021	
BEL109	-76	93,47	24,11	56,67	254,54	1,20	30,79	2,09035	0,006	1,19166	0,011	
BEL107	-81	96,82	16,84	136,14	465,23	1,45	36,61	2,11376	0,006	1,17290	0,002	
BEL105	-86	95,99	2,24	7,87	12,76	0,13	3,74	2,13141	0,019	1,22079	0,063	
BEL103	-91	83,51	17,94	77,04	169,78	1,25	82,31	2,10304	0,003	1,17646	0,009	
BEL101	-96	92,44	20,59	54,31	60,57	1,09	144,43	2,12861	0,015	1,17343	0,002	
BEL99	-101	96,83	21,76	94,88	612,84	2,45	43,41	2,11958	0,012	1,16361	0,027	
BEL97	-106	100,00	22,55	115,88	386,23	1,54	42,97	2,10292	0,006	1,18644	0,019	
BEL95	-111	95,16	20,55	95,14	265,47	2,25	85,07	2,10883	0,009	1,16983	0,007	
BEL91	-121	98,26	36,80	164,15	689,10	1,12	11,84	2,02966	0,048	1,08621	0,025	
BEL89	-126	97,10	18,46	116,54	533,52	2,96	9,55	2,04644	0,088	1,18743	0,073	
BEL87	-131	98,43	12,90	98,45	678,04	0,87	7,96	2,13259	0,041	1,17655	0,009	
BEL85	-136	100,00	12,80	143,16	587,87	3,26	8,63	2,11686	0,023	1,13039	0,044	
BEL83	-141	97,50	10,41	54,66	683,61	0,79	7,17	2,09613	0,032	1,20668	0,006	
BEL81	-146	98,91	10,73	83,25	567,01	5,57	18,94	2,02484	0,088	1,26214	0,080	
BEL79	-151	98,34	8,73	179,09	799,75	0,82	16,37	2,15730	0,037	1,16869	0,007	
BEL77	-156	100,00	9,18	81,99	547,49	1,64	12,34	2,06017	0,027	1,12181	0,044	
BEL75	-161	100,00	8,95	79,92	622,80	1,03	4,17	2,00968	0,143	1,21664	0,074	
BEL73	-166	100,00	16,26	320,79	336,38	1,79	9,41	2,22351	0,151	1,15239	0,079	
BEL69	-176	100,00	12,37	245,64	323,34	1,56	9,42	2,10044	0,072	1,15505	0,047	
BEL67	-181	97,97	8,71	134,49	1054,72	2,02	5,77	2,08393	0,016	1,10340	0,004	
BEL65	-186	98,17	11,48	111,42	754,79	2,65	6,11	2,14428	0,016	1,08592	0,025	
BEL63	-191	96,34	8,92	81,74	230,45	1,78	7,16	2,12624	0,029	1,17376	0,058	
BEL59	-201	96,79	21,35	157,29	325,67	1,64	22,59	2,04643	0,098	1,17943	0,058	
BEL57	-206	100,00	33,41	137,36	446,81	1,76	18,18	2,18842	0,091	1,17482	0,048	
BEL55	-211	100,00	0,40	2,91	10,62	0,04	0,39	2,10192	0,044	1,20147	0,032	
BEL49	-226	91,94	12,77	106,12	300,84	3,30	21,61	2,22986	0,112	1,06187	0,134	
BEL47	-231	96,95	28,24	229,06	233,74	3,49	29,87	2,09955	0,008	1,18837	0,011	
BEL45	-236	96,01	35,15	228,20	721,08	3,07	34,17	2,11175	0,011	1,21970	0,039	
BEL43	-241	92,58	23,35	188,21	76,18	2,74	25,99	2,11543	0,033	1,22562	0,023	
BEL41	-246	96,53	29,88	210,33	358,89	3,41	26,35	2,09802	0,025	1,17809	0,022	
BEL39	-251	100,00	26,46	281,87	175,28	2,72	14,88	2,05485	0,053	1,21203	0,038	
BEL37	-256	98,46	29,66	178,66	130,43	2,70	19,72	2,06883	0,000	1,16074	0,021	
BEL35	-261	90,71	19,91	154,94	105,99	2,60	17,94	2,14033	0,000	1,17926	0,002	
BEL33	-266	98,78	30,52	153,09	245,94	2,61	23,39	2,05024	0,006	1,19000	0,019	
BEL31	-268	96,84	30,13	171,70	56,58	2,70	22,73	2,07234	0,023	1,19616	0,004	
BEL28	-271	94,96	27,59	180,89	50,04	2,56	26,39	2,08539	0,001	1,19794	0,001	
BEL23	-276	94,42	32,11	162,21	36,38	2,68	24,05	2,06210	0,022	1,21573	0,020	
BEL17	-280	92,87	31,86	147,08	48,83	2,34	27,99	2,09512	0,002	1,19530	0,003	
BEL16	-283	96,31	35,17	158,42	129,16	2,73	30,90	2,07931	0,017	1,19863	0,018	
BEL10	-289	93,93	51,72	238,89	205,15	6,96	49,49	2,07181	0,009	1,19763	0,003	
BEL 5	-294	79,14	26,19	38,37	36,96	1,32	26,66	2,08498	0,002	1,19549	0,004	

GESALETA											
Nom.	Prof.	LOI	Sc	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb 208/206	±	Pb206/207	±
	(cm)	550°C	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g				
G280	-56	37,74	52,37	50,42	54,95	0,17	46,74	2,09084	0,008	1,18974	0,007
G275	-61	37,31	55,02	51,93	86,86	0,17	56,30	2,08481	0,003	1,19112	0,006
G270	-66	22,09	48,18	33,62	110,92	0,26	49,33	2,09104	0,005	1,18670	0,009
G265	-71	40,98	61,67	60,07	76,03	0,17	56,29	2,07079	0,010	1,19476	0,018
G260	-76	32,61	51,95	49,16	70,75	0,17	57,33	2,07649	0,002	1,18148	0,007
G255	-81	41,86	67,32	60,11	71,22	0,18	61,97	2,09015	0,010	1,18757	0,007
G250	-86	57,60	93,01	115,55	75,90	0,38	95,97	2,07951	0,009	1,19093	0,001
G245	-91	85,30	43,26	15,78	61,03	2,42	83,10	2,11753	0,009	1,14096	0,000
G241	-95	92,34	38,90	207,03	121,39	0,67	196,14	2,08672	0,020	1,17633	0,012
G236	-100	95,52	63,36	108,44	255,38	0,46	118,32	2,08875	0,001	1,18563	0,014
G230	-106	86,93	61,20	42,24	38,22	1,25	65,56	2,10311	0,008	1,16182	0,003
G225	-111	77,97	55,40	70,01	53,24	1,24	104,73	2,09161	0,022	1,16088	0,006
G221	-115	79,23	24,01	79,31	43,70	0,23	59,24	2,07611	0,002	1,18986	0,013
G215	-121	76,07	59,27	93,92	36,63	0,59	125,63	2,08973	0,000	1,17845	0,010
G210	-126	41,78	49,20	43,94	43,69	0,24	59,65	2,08888	0,019	1,17572	0,019
G205	-131	81,28	58,59	62,01	95,10	0,94	152,95	2,09575	0,004	1,16716	0,006
G200	-136	85,42	69,10	132,34	33,31	0,79	158,26	2,11584	0,000	1,16085	0,002
G196	-140	55,69	53,21	70,64	67,34	0,65	85,05	2,09519	0,015	1,16073	0,009
G190	-146	79,56	62,00	86,65	47,67	0,95	112,66	2,09310	0,034	1,16705	0,017
G185	-151	88,23	96,86	194,81	43,71	1,08	165,90	2,10227	0,031	1,16515	0,009
G181	-155	85,71	54,65	139,54	196,14	0,33	103,63	2,07965	0,009	1,17998	0,004
G176	-160	86,39	34,10	115,01	201,29	0,37	92,29	2,10123	0,004	1,17672	0,006
G171	-165	88,86	39,45	96,91	175,92	0,64	112,26	2,07938	0,014	1,18873	0,003
G165	-171	45,74	50,00	41,00	44,72	0,30	60,84	2,09662	0,007	1,16742	0,008
G160	-176	46,92	38,31	32,55	32,80	0,25	52,08	2,07002	0,018	1,18662	0,002
G156	-180	87,55	44,11	168,12	74,26	0,94	181,82	2,07341	0,008	1,18960	0,002
G151	-185	85,03	47,93	193,74	151,11	0,90	156,33	2,07976	0,006	1,18347	0,003
G146	-190	89,27	41,27	140,39	256,07	0,97	145,34	2,07055	0,005	1,18973	0,008
G141	-195	57,57	16,84	68,06	71,15	0,43	53,97	2,06977	0,003	1,18918	0,006
G135	-201	71,28	55,68	103,9	120,15	0,82	160,03	2,10534	0,032	1,16565	0,018
G130	-206	58,44	41,98	76,47	64,30	0,50	77,59	2,07123	0,010	1,18584	0,001
G125	-211	51,32	63,17	111,64	112,89	0,47	94,12	2,08424	0,031	1,18349	0,009
G120	-216	72,87	50,43	77,08	66,10	0,69	103,71	2,10849	0,018	1,14982	0,008
G115	-221	59,64	46,56	71,58	67,57	0,67	94,33	2,09404	0,011	1,16767	0,004
G111	-225	89,22	36,79	138,46	156,58	0,96	94,36	2,07735	0,016	1,18395	0,005
G105	-231	55,37	27,59	47,23	36,38	0,78	43,93	2,10930	0,005	1,18546	0,000
G101	-235	85,52	59,99	241,18	299,15	0,78	157,66	2,07602	0,007	1,18776	0,008
G97	-239	71,58	41,66	103,21	29,14	1,72	93,33	2,10731	0,009	1,19250	0,002
G89	-247	57,74	24,02	39,73	41,79	0,83	40,49	2,10556	0,005	1,18872	0,008
G86	-250	51,75	33,40	65,74	41,82	0,49	46,07	2,10137	0,016	1,18826	0,005
G80	-256	51,78	38,56	50,02	62,26	0,19	49,78	2,08438	0,012	1,18736	0,002
G75	-261	34,58	18,32	32,71	46,79	0,30	33,09	2,10635	0,016	1,18371	0,007
G70	-266	37,91	24,24	40,12	42,83	0,39	34,41	2,10164	0,014	1,18878	0,004
G65	-271	23,77	29,18	38,35	91,25	0,23	49,50	2,06445	0,016	1,19137	0,007
G61	-275	44,71	20,90	39,61	37,21	0,35	33,70	2,11609	0,019	1,18402	0,005
G55	-281	27,52	25,17	39,41	64,84	0,26	44,71	2,07847	0,000	1,18853	0,005

G49	-287	96,67	48,53	98,03	68,14	0,44	100,63	2,07965	0,017	1,18503	0,017
G44	-292	58,88	38,68	53,61	72,19	0,38	59,27	2,07786	0,019	1,18942	0,004
G40	-296	50,27	36,60	53,92	67,62	0,42	57,42	2,06830	0,001	1,19694	0,008
G36	-300	61,79	23,19	48,68	27,41	1,78	53,33	2,12321	0,011	1,18374	0,004
G31	-305	38,35	17,32	32,00	35,06	1,08	34,28	2,09989	0,010	1,18730	0,000
G25	-311	47,46	64,89	63,07	98,00	0,51	61,93	2,06975	0,006	1,18868	0,011
G20	-316	67,86	27,47	79,72	18,93	0,27	72,70	2,11462	0,003	1,18609	0,002
G15	-321	39,67	44,12	37,96	78,31	0,34	33,05	2,05723	0,019	1,20052	0,004
G10	-326	18,29	4,82	1,02	7,61	0,02	17,46	2,07969	0,007	1,17806	0,001
G5	-331	31,64	2,41	5,56	30,67	0,11	13,46	2,07413	0,006	1,19560	0,000
G1	-335	37,99	7,11	1,39	7,13	0,03	12,12	2,07017	0,007	1,19331	0,006

JAUREGIAROTEGI											
Nom.	Prof.	LOI	Sc	Cu	Zn	Cd	Pb	Pb 208/206	±	Pb206/207	±
	(cm)	550°C	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g				
J1	-10	38,1	24,84	31,21	164,13	0,92	62,80	2,07409	0,042	1,18072	0,016
J2	-15	43,4	25,14	32,06	168,25	0,97	119,26	2,09471	0,008	1,16457	0,006
J3	-20	40,5	31,70	29,97	161,45	0,71	135,50	2,09317	0,010	1,17477	0,001
J4	-25	48,7	25,33	35,44	90,52	0,66	44,93	2,08852	0,006	1,19755	0,011
J5	-30	31,6	26,01	20,29	75,23	<LOQ	36,21	2,07552	0,007	1,18154	0,015
J6	-35	18,5	25,97	8,99	73,14	<LOQ	33,41	2,06008	0,012	1,19749	0,004
J7	-40	14,3	24,69	7,41	62,29	<LOQ	45,51	2,12070	0,008	1,14461	0,002
J8	-45	12,7	24,21	4,03	59,71	<LOQ	45,37	2,10049	0,015	1,15865	0,003
J10	-55	14,1	25,93	5,04	57,63	<LOQ	36,08	2,07503	0,009	1,18954	0,022
J11	-60	13,1	27,73	6,21	59,20	<LOQ	39,12	2,08419	0,004	1,16972	0,015
J12	-65	7,3	25,69	4,87	56,65	<LOQ	30,31	2,07305	0,030	1,17368	0,012
J13	-70	9,4	29,30	9,14	102,68	<LOQ	43,42	2,07527	0,020	1,17637	0,010
J14	-75	6,4	24,66	4,37	62,35	<LOQ	28,86	2,04956	0,040	1,19925	0,022
J15	-80	6,7	21,74	6,93	93,35	<LOQ	46,43	2,08442	0,005	1,18878	0,011
J16	-85	6,2	23,60	13,73	85,69	<LOQ	37,32	2,06198	0,008	1,18955	0,004
J17	-90	5,7	23,94	11,57	80,18	<LOQ	36,02	2,07777	0,007	1,19223	0,004
J18	-94	5,8	20,88	11,50	101,44	<LOQ	36,09	2,07538	0,008	1,19388	0,001
J19	-99	6	22,33	12,77	98,34	<LOQ	34,00	2,09172	0,009	1,17973	0,013
J20	-104	8,7	24,03	5,73	60,58	<LOQ	34,21	2,09522	0,000	1,18938	0,001
J21	-109	7,7	20,62	5,27	87,35	<LOQ	35,44	2,08551	0,028	1,17616	0,011
J22	-114	9,8	7,50	7,50	50,60	<LOQ	24,20	2,10102	0,005	1,19036	0,001
J37	-118	8,9	26,53	14,07	138,15	<LOQ	35,25	2,09673	0,010	1,15951	0,008
J23	-119	8	16,34	31,87	65,78	<LOQ	38,86	2,08590	0,026	1,17196	0,018
J31	-123	7,6	22,15	13,48	95,72	<LOQ	23,14	2,11576	0,022	1,17168	0,016
J24	-124	7,6	7,60	6,80	49,30	<LOQ	22,20	2,11057	0,001	1,18144	0,004
J25	-129	6,8	23,48	4,78	69,01	<LOQ	49,02	2,11134	0,014	1,15957	0,011
J26	-134	7,5	23,78	5,41	73,73	<LOQ	45,33	2,08641	0,007	1,15831	0,016
J27	-139	7,4	22,27	6,22	102,15	<LOQ	38,94	2,09731	0,009	1,16411	0,011
J28	-144	7,5	7,30	17,30	55,00	<LOQ	21,70	2,09701	0,006	1,17530	0,005
J29	-149	6,8	9,30	17,40	71,30	<LOQ	33,20	2,10232	0,002	1,18343	0,003
J30	-154	8,8	6,90	13,70	58,70	<LOQ	25,00	2,11394	0,013	1,17768	0,003

Quinto Real				
Prof.	206Pb/207	s	Pb208/206	s
-7	1,159	0,003	2,103	0,006
-12	1,160	0,003	2,100	0,006
-16	1,165	0,004	2,105	0,006
-20	1,163	0,009	2,105	0,006
-28	1,172	0,004	2,095	0,006
-36	1,179	0,003	2,086	0,008
-45	1,183	0,002	2,102	0,005
-55	1,194	0,003	2,088	0,006
-63	1,197	0,002	2,105	0,006
-71	1,191	0,008	2,107	0,007
-78	nd	nd	nd	nd
-86	1,190	0,003	2,099	0,005
-95	1,190	0,003	2,105	0,005
-101	1,183	0,001	2,101	0,008
-113	1,188	0,004	2,091	0,007
-117	nd	nd	nd	nd
-124	1,190	0,002	2,100	0,005
-134	1,196	0,003	2,098	0,008
-136	1,180	0,003	2,109	0,006
-140	nd	nd	nd	nd
-148	1,186	0,002	2,092	0,004
-157	1,183	0,003	2,099	0,006
-161	1,183	0,003	2,101	0,008
-169	nd	nd	nd	nd
-177	1,187	0,002	2,097	0,003
-185	1,190	0,004	2,093	0,008
-192	1,200	0,005	2,090	0,012
-201	nd	nd	nd	nd
-209	1,178	0,002	2,094	0,004
-217	1,177	0,005	2,099	0,011
-221	1,176	0,002	2,095	0,004
-224	nd	nd	nd	nd
-233	1,177	0,003	2,095	0,008
-241	1,172	0,004	2,099	0,008
-247	nd	nd	nd	nd
-252	1,207	0,003	2,087	0,007
-261	1,190	0,002	2,1	0,01
-269	1,208	0,002	2,091	0,004
-273	nd	nd	nd	nd
-281	1,188	0,004	2,101	0,008
-285	1,191	0,002	2,094	0,004
-294	1,187	0,003	2,110	0,008
-300	1,227	0,003	2,073	0,006
-305	1,215	0,004	2,083	0,006
-313	nd	nd	nd	nd
-321	1,219	0,002	2,085	0,005
-323	1,233	0,005	2,062	0,010
-333	1,218	0,004	2,087	0,009
-341	1,199	0,003	2,106	0,009
-345	1,206	0,002	2,100	0,005
-350	nd	nd	nd	nd
-359	1,200	0,003	2,094	0,005
-366	1,194	0,004	2,092	0,008
-375	1,189	0,003	2,099	0,005
-379	nd	nd	nd	nd
-386	1,204	0,003	2,079	0,007
-390	1,200	0,003	2,092	0,004
-396	1,206	0,004	2,083	0,008
-403	1,221	0,004	2,069	0,007
-414	nd	nd	nd	nd

Leyenda Q.Real

	T.Moderno
	Antigüedad
	Hierro-B.Fin
	Bronce Med
	Calcolítico

ANEXO III: análisis de minerales

Mineral de Lantz

Mina	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Error (2SE)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Error (2SE)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Error (2SE)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Error (2SE)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Error (2SE)
Otaño II	18,8093	0,0009	15,7012	0,0009	38,8100	0,0025	2,06334	0,00005	1,19795	0,00001
Otaño II	16,9447	0,0010	15,5023	0,0002	36,7332	0,00013	2,16783	0,00005	1,09305	0,00005

Minas	45 Sc		63 Cu		66 Zn		111 Cd		Pb208/206	Pb206/207
	µg/g	CV	µg/g	CV	µg/g	CV	µg/g	CV	media	media
Aierdi I	2,7	3,7	143,3	1,8	7,3	4,2	<LOQ		2,099	1,172
Aierdi IV	1,1	0,4	16953,8	4,3	1,4	10,8	<LOQ		2,017	1,215
Aierdi VI	<LOQ	0,0	2870,2	8,5	13,5	11,6	<LOQ		2,019	1,209
Aierdi VIII	0,2	2,2	83,4	0,9	6,3	7,7	<LOQ		2,088	1,191
otaño I	0,3	1,8	2,6	1,9	9185,4	1,4	14,1	5,3	2,133	1,185

LOQ= 0.1µg/g

LOQ= 1µg/g

Mineral de Mezkititz

Mina	45 Sc		63 Cu		66 Zn		111 Cd		208 Pb		Pb 208/206		Pb 206/207	
	µg/g	CV	µg/g	CV	µg/g	CV	µg/g	CV	µg/g	CV	media	CV	media	CV
La Segura														
1	0,4	15,3	25068,9	6,8	1028,7	1,6	20,2	3,7	1,5	16,8	2,124	0,80	1,126	2,5
2	0,4	1,5	33693,1	6,2	2954,8	0,4	20,0	0,4	3,7	0,6	2,093	0,4	1,189	2,0
3	0,5	10,2	109814,2	1,2	3560,6	5,6	21,5	1,2	4,9	7,4	2,146	0,2	1,132	1,4
4	0,5	11,4	112957,1	4,2	3710,2	0,8	23,2	0,7	4,7	9,8	2,137	0,0	1,202	0,3

