



MINISTERIO
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Nota Técnica:

Guía metodológica para la
determinación de niveles de fondo de
metales

Septiembre 2026

Este documento pertenece a la serie de protocolos y guías de muestreo, laboratorio y cálculo de índices y métricas para su utilización en los programas de seguimiento del estado de las masas de agua continentales (ríos, lagos, embalses y masas de agua subterránea) y en la clasificación del estado químico, cuantitativo y ecológico.

Las especificaciones de estos documentos deberán ser tenidas en cuenta por los Organismos de cuenca en la explotación de las redes oficiales de seguimiento del estado y potencial ecológico en las masas de agua superficiales continentales y masas de agua subterránea, bien directamente o a través de contratos de servicios. Estos protocolos están sujetos a los cambios que se consideren necesarios en virtud del progreso científico de la materia



Contenido

1	Introducción	4
2	Acrónimos	6
3	Marco Teórico	7
4	Marco Metodológico.....	10
5	Límites/ámbito de aplicación.....	15
6	Base metodológica	16
6.1	Fase 1: Análisis preliminar	17
6.1.1	Estudio bibliográfico.....	17
6.1.2	Comprobación de la condición de prístina	20
6.1.3	Elaboración del modelo conceptual	22
6.2	Fase 2: Adquisición de datos y campañas de muestreo complementarias	27
6.2.1	Diseño de la red de muestreo.....	27
6.2.2	Diseño de la campaña de muestreo	28
6.2.3	Parámetros analíticos.....	28
6.2.4	Métodos analíticos	29
6.2.5	Frecuencia de muestreo y duración de la campaña.....	29
6.3	Fase 3. Establecimiento del NFN	30
6.3.1	Preparación de la base de datos.....	30
6.3.2	Balance iónico.....	30
6.3.3	Tratamiento de datos <LC.....	30
6.3.4	Gestión de datos de muestras filtradas y sin filtrar	31
6.3.5	Eliminación de datos anómalos o influidos por eventos anómalos 31	
6.3.6	Utilización de datos de sedimentos	32
6.3.7	Análisis de la distribución estadística de los datos	34
6.4	Interpretación y tratamiento de datos.....	35
6.4.1	Análisis temporal.....	35
6.4.2	Análisis de tendencias	36
6.4.3	Análisis espacial	37
6.5	Determinación del Nivel de Fondo Natural	38
7	Bibliografía	39



1 Introducción

La Directiva Marco del Agua (DMA) es la referencia normativa para la calidad de las aguas en la Unión Europea. Para sustancias no declaradas como prioritarias en la DMA, cada Estado Miembro puede establecer su propia Norma de Calidad Ambiental (NCA), siguiendo las guías metodológicas para la implementación de la DMA. Las NCA se sustentan en parámetros ecotoxicológicos para establecer la concentración máxima permitida en el agua superficial para efectos crónicos (NCA-MA) y agudos (NCA-CMA) de toxicidad directa. También puede basarse en un nuevo cálculo a partir de otros compartimentos, en particular la biota, para proteger la salud humana y las aves y mamíferos que se alimentan de organismos acuáticos frente a la toxicidad indirecta.

Los metales tienen unas características específicas, por las que reciben una consideración particular en la DMA. Los metales están presentes de forma natural en el sustrato geológico. Son sustancias elementales que no desaparecen, sino sólo se transforman de una forma química a otra y se distribuyen a través de los componentes bióticos y abióticos de un ecosistema. La presencia de metales en el agua depende de condiciones y procesos físicos, químicos y/o biológicos, que determinan su disolución y estado de oxidación.

Algunos metales son nutrientes esenciales, por lo que, cuando no están presentes en concentraciones suficientes, pueden limitar el crecimiento, la supervivencia y la reproducción de los organismos.

Las concentraciones naturales de metales en ecosistemas acuáticos pueden presentar grandes diferencias debido a las características geoquímicas locales. La biota se adapta a estas concentraciones, fruto de la exposición permanente. Es decir, las especies bióticas se pueden adaptar a las concentraciones elevadas en su hábitat y se les atribuirían niveles sin efecto adverso observables (En inglés: NOAEL = No Observed Adverse Effect Level) mayores que las mismas especies experimentarían en otra masa de agua, con niveles de fondo más bajos. Por tanto, para metales no se puede establecer una concentración base universal como referencia para las NCA, sino que se deben de tomar en consideración los Niveles de Fondo Natural (NFN¹).

La normativa europea reconoce explícitamente la problemática de las concentraciones naturales de metales. En su transposición a la normativa española, el RD 817/2015 reconoce en su Anexo V, apartado B (2a) que podrán tomarse en cuenta:

"a) Las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, cuando dichas concentraciones impidan cumplir el valor fijado por la correspondiente NCA".

Este artículo habilita la aplicación de una NCA menos exigente basándose en valores de efecto reales, o bien sumando el Nivel de Fondo Natural (NFN) al NCA vigente.

¹ Con el fin de facilitar la lectura se empleará el término Nivel de Fondo Natural (NFN), tanto para aguas superficiales como para aguas subterráneas, aunque en la normativa de aguas subterráneas se utiliza el término "Nivel de Referencia" para referirse a valores de fondo naturales



El Nivel de Fondo Natural (NFN)¹ de un metal es su concentración en los sedimentos y en las aguas, exclusivamente atribuible a su origen geogénico, en condiciones que no han sido perturbadas por factores antropogénicos.

El origen es seminatural cuando los metales proceden de la matriz del suelo o del acuífero (su presencia es natural), pero son movilizados por un cambio en las condiciones como consecuencia de la intervención humana, por ejemplo, la bajada de niveles piezométricos por sobreexplotación del acuífero o la presencia de contaminantes que alteran los equilibrios hidroggeoquímicos (pH, redox).

El NFN geogénico puede estar enmascarado por factores antropogénicos como la deposición atmosférica o procesos geoquímicos inducidos (por ejemplo, la disolución de metales por la acidificación de las aguas subterráneas), dando lugar a un NFN "actual" en vez de "natural".

España cuenta con una gran diversidad geológica que se manifiesta en la importancia de sectores industriales como la minería metálica y la explotación de rocas industriales y ornamentales.

No es de extrañar, por tanto, que en muchos lugares la presencia de un sustrato geológico mineralizado resulte en NFN elevados en aguas subterráneas y superficiales, y que surjan situaciones que invoquen la aplicación del Anexo V, apartado B (2ª) del RD 817/2015.

El Anexo V, apartado B-3 del RD 817/2015 establece lo siguiente:

"El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en aras de la estandarización y comparabilidad de los resultados, podrá elaborar guías metodológicas en las que se especifiquen y desarrollen los procedimientos de aplicación de las NCAs establecidas en el apartado A"

La presente guía establece la metodología a seguir para la determinación de Niveles de Fondo Naturales (NFN) de metales en un tramo de una masa de agua (excluidas aguas de transición y aguas marinas) para su aplicación en casos donde se sospecha que el NFN supera la NCA y condiciona la capacidad de recepción de vertidos por parte de la masa de agua.

La guía metodológica está enfocado a la determinación de un NFN en aguas superficiales, pero también puede ser usado para establecer un nivel de referencia en aguas subterráneas.

Para ilustrar de forma práctica la aplicación de la guía, se ha preparado un caso de estudio que se incluye en el Anexo de este documento.



2 Acrónimos

COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Carbono Orgánico Total
DAS	Directiva de Aguas Subterráneas: Directiva 2006/118/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, sobre la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DMA	Directiva Marco del Agua: Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas
DNCA	Directiva de Normas de Calidad Ambiental: Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas
DPH	Dominio Público Hidráulico
FE	Factores de Enriquecimiento
LC	Límite de Cuantificación
Metal	En esta guía se denomina "metal" a los metales, no metales y metaloides incluidos en la categoría "metales pesados" de la normativa ambiental
Nivel de fondo natural	Concentración de una sustancia en los sedimentos y en las aguas, exclusivamente atribuible a su origen geogénico, en condiciones que no han sido perturbadas por actividades antropogénicas.
Nivel de referencia (aguas subterráneas)	Concentración de una sustancia o el valor de un indicador en una masa de agua subterránea correspondiente a condiciones no sometidas a alteraciones antropogénicas o sometidas a alteraciones mínimas en relación con condiciones inalteradas.
NC	Norma de calidad de las aguas subterráneas
NCA	Norma de calidad ambiental
NCAB	Norma de calidad ambiental referida a la concentración biodisponible del metal
NCA-CMA	Norma de calidad ambiental expresada como Concentración Máxima Admisible
NCA-MA	Norma de calidad ambiental expresada como Media Anual
NFN	Nivel de Fondo Natural
NT	Nota técnica
RDSE	Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental
RPH	Real Decreto 907/2007, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica
TRLA	Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas
Zona focal	La parte del área de estudio donde se localiza el punto de vertido objeto del estudio. Generalmente se tratará de un tramo definido de una masa de agua superficial



3 Marco Teórico

Los metales están presentes de forma natural en el sustrato geológico. Además, algunos metales son nutrientes esenciales, por lo que, cuando no están presentes en concentraciones suficientes, pueden limitar el crecimiento, la supervivencia y la reproducción de la biota:

Metales nutrientes esenciales	Metales no-esenciales
Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Zn	As, Sb, Cd, Pb, Hg, Tl, Ag, Sn

Por su origen natural, en cada masa de agua existe una concentración de fondo natural que depende de condiciones y procesos físicos, químicos y/o biológicos naturales que determinan su disolución y estado de oxidación y que no puede calificarse de contaminación.

Este Nivel de Fondo Natural (NFN) en el agua se define como la concentración presente en las aguas superficiales y subterráneas *"dentro del intervalo normalmente asociado a condiciones inalteradas"* (2). La definición de condiciones inalteradas requiere que no haya contribuciones antropogénicas, como emisiones, vertidos o pérdidas. Por tanto, el NFN viene determinado únicamente por factores minerales y biogeoquímicos, en el caso de las aguas subterráneas por los equilibrios hidroggeoquímicos en los acuíferos, y en el caso de las aguas superficiales por la entrada de aguas subterráneas hacia las aguas superficiales y por la meteorización, erosión y disolución por factores geoquímicos y biogeoquímicos del sustrato geológico superficial.

Gran parte del paisaje europeo ha sido (y sigue siendo) alterado por actividades humanas, por lo que zonas verdaderamente prístinas son escasas. Los valores habituales de metales en agua suelen consistir en una fracción geoquímica natural y una fracción antrópica, entendida como aportaciones difusas moderadas (por ejemplo, deposición atmosférica). Por ello, la DMA incluye en la calificación de *"buen estado"*, las aguas con *"bajos niveles de distorsión"* y *"ligeras desviaciones"* resultantes de la actividad humana.

En la mayoría de las situaciones, las aguas superficiales están vinculadas a las aguas subterráneas, especialmente cuando las aguas superficiales se alimentan de aguas subterráneas. Es por ello por lo que se requiere de una suficiente comprensión, a nivel conceptual, del sistema de aguas subterráneas y superficiales, así como su interacción en la zona de estudio (Figura 3-1). Para ello, es de gran utilidad el desarrollo de un modelo conceptual en el que se defina el esquema general de las condiciones de flujo y transporte y de las propiedades hidroggeoquímicas, tanto del sistema geológico e hidrogeológico, como del hidrológico.

Un modelo conceptual del sistema estudiado, es necesariamente tridimensional y debe tener en cuenta que los niveles de fondo de las sustancias presentes de forma natural pueden variar significativamente en dirección vertical y lateral. Esto se debe a que los niveles de fondo son el resultado de diversos factores como las interacciones agua-roca, los procesos químicos y biológicos en la zona vadosa, el tiempo de residencia, las precipitaciones, las relaciones con otros acuíferos (fugas) y las mezclas entre diferentes flujos, tanto dentro del sistema hidrogeológico, como en las masas de aguas superficiales.

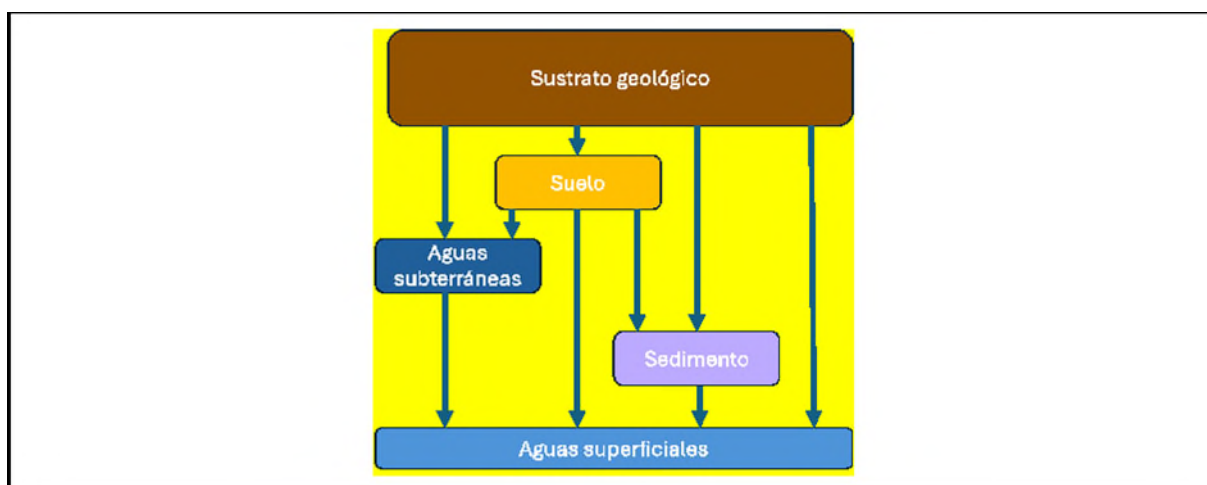


Figura 1: Representación esquemática de las vías naturales de entrada de metales a las aguas. Fuente: (5) Geologischer Dienst NRW (2019), Natürliche Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens

Por este motivo, cada masa de agua subterránea es diferente y cada manantial o zona de surgencia que alimenta una masa de aguas superficiales tendrá una composición química natural única.

Los valores de referencia (NCA y NC) definidos a nivel de la Unión Europea o de España han utilizado valores NFN genéricos, reconociendo a la vez que, en zonas con geología metalífera, enriquecidas naturalmente con minerales que contienen metales, el NFN puede ser significativamente elevado debido a las fuentes naturales, hasta niveles en los que para un metal dado, el NFN podría ser superior a la NCA.

La presente guía metodológica está diseñada para establecer NFN específicos para metales en subzonas dentro de una "unidad geológica", a fin de reflejar anomalías en la geología local asociadas a minerales naturales que contienen metales.

Dado que la minería explota anomalías geológicas naturales, la presencia de minería puede tomarse como desencadenante para considerar la probabilidad de concentraciones de fondo naturalmente elevadas. La probable explotación minera de estas masas mineralizadas dificultará la identificación de zonas en condiciones inalteradas para un metal específico, necesarias para la definición de un NFN.

Aun así, son posibles varias situaciones distintas, incluidas las zonas naturalmente enriquecidas en las que aún no se han realizado actividades mineras, y las zonas naturalmente enriquecidas en las que históricamente se han realizado o se están realizando actividades mineras.

En tales casos, habrá un componente natural que coexista con el componente antropogénico de las concentraciones predominantes, aunque en muchos casos será difícil discernir entre condiciones naturales y alteradas. Por ejemplo, las actividades mineras históricas pueden haber alterado las condiciones geológicas naturales, dando lugar a una alteración permanente de las concentraciones de fondo natural. Es el caso de los minerales sulfurados que, bajo las condiciones apropiadas, pueden desencadenar un proceso de oxidación acidogénica autocatalítica o biológica, con la correspondiente disolución de metales.

También actividades antropogénicas aparentemente naturales pueden crear condiciones que aumenten las concentraciones de metales en las masas de agua, por ejemplo, cultivos como las coníferas pueden crear condiciones ácidas en el suelo que incrementan la solubilidad de metales.



Tomando en cuenta estos factores, pueden llegarse a definir NFN locales, aunque es poco probable que pueda determinarse el valor de manera directa. En la mayoría de los casos se tratará de un ejercicio en el que se infiera el valor natural a partir de datos con cierta alteración.



4 Marco Metodológico

La metodología que se desarrolla en la presente guía metodológica sigue las pautas de los documentos guía de implementación de la DMA N° 38 para aguas superficiales, N° 18 para aguas subterráneas y N° 26 para modelos conceptuales.

Una metodología para determinar NFN debe cumplir los siguientes criterios:

- Proporcionar un valor robusto, minimizando las incertidumbres metodológicas.
- Ser aplicable a una escala espacial definida.
- Derivar en un único valor NFN, partiendo de un número definido de datos y para un área homogénea definida.
- Considerarse práctica para la derivación de los NFN de todos los oligoelementos en todos los tipos de aguas dulces y, en la medida de lo posible, basarse en pruebas.
- Ser de uso sencillo y transparente para el personal técnico.
- No incurrir en costes excesivos o prohibitivos en tiempo o recursos financieros. La

metodología presentada en esta guía se desarrolla de la siguiente manera:

1. Estudio bibliográfico
2. Comprobación del estado prístino
3. Definición de escala
4. Desarrollo del modelo conceptual
5. Adquisición de datos
6. Interpretación de datos

1. Estudio bibliográfico

Todo estudio se inicia con una recopilación de información. En la metodología se presenta una extensa lista de información que puede ser necesaria para el desarrollo de un estudio de valores naturales de fondo de metales en agua. Sin embargo, debe de tomarse en consideración que la información realmente necesaria y útil dependerá de las condiciones y circunstancias de cada caso estudiado.

Por esta razón, se recomienda un enfoque sumamente práctico y escalonado en el que en una primera instancia se identifica y ubica la información disponible sobre el área de estudio, para proceder a su recopilación, procesado y análisis a medida que el avance del trabajo lo requiera.

De esta manera, la fase de estudio bibliográfico tendrá un carácter transversal.

2. Comprobación del estado prístino

Un NFN para el agua se define como la concentración presente en las aguas superficiales y subterráneas dentro del intervalo normalmente asociado a condiciones inalteradas, por lo que la primera actividad en un proceso de definición de un NFN debe consistir en comprobar que se cumple esta condición fundamental.

Un área prístina es un área virgen, en su estado original, es decir, no sujeta a presiones antropogénicas. Zonas prístinas pueden ser difíciles de encontrar, dependiendo del metal considerado, por lo que el término "prístina" debería de interpretarse con cierta flexibilidad.



El esfuerzo debe centrarse en las zonas sin emisiones antropogénicas puntuales y zonas sin presión antropogénica, o con una presión antropogénica muy baja, que permiten inferir el valor natural a partir de datos con cierta alteración.

La metodología está orientada a la definición de NFN en aguas superficiales, donde precisamente la presión antropogénica es mayor. Para poder derivar el valor NFN de una masa de agua superficial por métodos estadísticos, se requieren conjuntos de datos a largo plazo, de múltiples puntos y con parámetros geoquímicos generales, excluyéndose además puntos de muestreo afectados por fuentes antropogénicas puntuales. La necesidad de grandes conjuntos de datos y el necesario filtrado de valores inválidos limita la viabilidad del uso de datos de aguas superficiales para grandes cuencas.

Para ámbitos más reducidos, es imprescindible el uso de datos de aguas subterráneas, porque:

- Normalmente, las aguas de cabecera o de manantial en zonas de resurgencia/zonas de afloramiento de aguas subterráneas se consideran prístinas, es decir, reflejan el estado del agua antes de cualquier influencia antropogénica.
- Es probable que exista una estrecha relación entre la geología subyacente y las concentraciones de metales traza en el agua (en función de la conductividad hidráulica).
- Debido a la capacidad de retención del suelo, por lo general las aguas subterráneas se ven menos afectadas por los aportes antropogénicos que las aguas superficiales de la misma cuenca. Es el caso de suelos bien amortiguados que presentan propiedades de sorción significativas con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) relativamente alta, un alto contenido en materia orgánica y una baja producción de materia orgánica disuelta.

Es por ello que la metodología incluye de forma prominente a las aguas subterráneas para definir el NFN para aguas superficiales.

Ningún lugar será realmente prístino, porque incluso los lugares que no están directamente afectados por emisiones antropogénicas locales pueden experimentar la deposición atmosférica, que es difícil de cuantificar. Por lo tanto, la concentración ambiental refleja generalmente la suma del NFN real más unas aportaciones difusas de origen antropogénico que deben de ser filtradas a través del análisis estadístico de los datos. El método de análisis depende del nivel de "ruido" identificado.

Existen diferentes posibilidades para evaluar las condiciones prístinas:

- Utilizar el perfil sedimentario para evaluar:
 - La presencia de metales a lo largo del perfil sedimentario e identificar cambios entre estratos que indiquen alteraciones antropogénicas.
 - Los factores de enriquecimiento, comparando la ratio metal/sustancia de referencia en la muestra con la misma ratio en una muestra de fondo. La sustancia de referencia suele ser Al o Fe.
 - Los perfiles de sedimentos pueden ser útiles para comprobar las condiciones prístinas, pero no se recomiendan para derivar concentraciones de fondo en aguas superficiales.
- Evaluar las presiones. Consiste en verificar que no hay fuentes puntuales de metales presentes en la zona.

3. Definición de escala

La guía metodológica está concebida para ser aplicada en situaciones donde se sospecha de la presencia de anomalías geológicas que alteran localmente un NFN.



Por tanto, la escala del estudio se establece a partir de la identificación de la zona de geología de interés en relación con el área de interés (punto de vertido).

A partir de ello, se definen los siguientes límites y condiciones:

- Área sin influencia o con influencia muy limitada de fuentes antropogénicas, especialmente fuentes puntuales.

La cuenca hidrográfica en condiciones naturales/poco alteradas. Desde la cabecera de una subcuenca hasta llegar al área de interés.

- Acuífero asociado a la masa de agua estudiada.
- Usos del suelo de baja presión antropogénica.

4. Desarrollo del modelo conceptual

Debe de recordarse que la geología y las alteraciones geológicas son los principales impulsores de la variabilidad espacial del fondo natural de metales disueltos en las aguas superficiales. Por ello, la metodología presentada en esta guía utiliza el enfoque basado en la estimación del NFN de un metal en aguas superficiales a partir de sus concentraciones en masas de aguas subterráneas conectadas ubicadas en la misma cuenca o subcuenca fluvial.

Es necesario disponer de suficientes puntos de muestreo (pozos, piezómetros, fuentes, manantiales) y datos, aunque se debe de tomar en cuenta lo siguiente:

- Por lo general, las concentraciones de iones y elementos en las aguas subterráneas no guardan relación con las de las aguas superficiales, a menos que las aguas subterráneas constituyan un componente significativo de las aguas superficiales.
- A menudo existe incertidumbre sobre la relación entre las aguas superficiales y las subterráneas por diferentes aspectos incluyendo cambios en las condiciones redox en las aguas subterráneas, cambios en las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD), adsorción a sedimentos, y sólidos en suspensión o absorción por biota, lo que provoca grandes cambios en la disponibilidad y movilidad de los metales.
- El agua de infiltración y de drenaje, es decir, el agua de la zona no saturada, también puede tener concentraciones más altas que las aguas subterráneas y las aguas superficiales suprayacentes debido al enriquecimiento de metales en los suelos.
- Las aguas subterráneas poco profundas pueden contener mayores concentraciones de metales traza, de origen natural o antropogénico, por lixiviación a través de suelos que tienen una amortiguación limitada, pH bajo, escasa capacidad de sorción y altas tasas de salida de COD.
- Algunas masas de agua subterránea se ven afectadas de forma estacional/regular por aguas de drenaje superficiales contaminadas.

La manera de estructurar y relacionar los parámetros mencionados es a través de un modelo conceptual.

En el contexto de esta guía, un modelo conceptual es un medio para describir sistemas, procesos y sus interacciones, las características geológicas pertinentes, las condiciones de flujo, los procesos hidrogeoquímicos e hidrobiológicos, las actividades antropogénicas y sus interacciones y la relación entre el sistema hidrogeológico y el hidrológico.

No son necesariamente modelos numéricos. No obstante, la modelización numérica puede utilizarse para contribuir o confirmar determinados elementos del modelo conceptual cuando proceda.

Dado que una masa de agua subterránea es tridimensional, los niveles de referencia de las sustancias presentes de forma natural, pueden variar significativamente en dirección vertical y lateral. Esto debe tenerse en cuenta a la hora de establecer los NFN.

El grado de detalle del modelo depende de los problemas y cuestiones a resolver y se plantea con un carácter cíclico (enfoque por etapas): empezar por lo sencillo y perfeccionarlo posteriormente si es necesario.

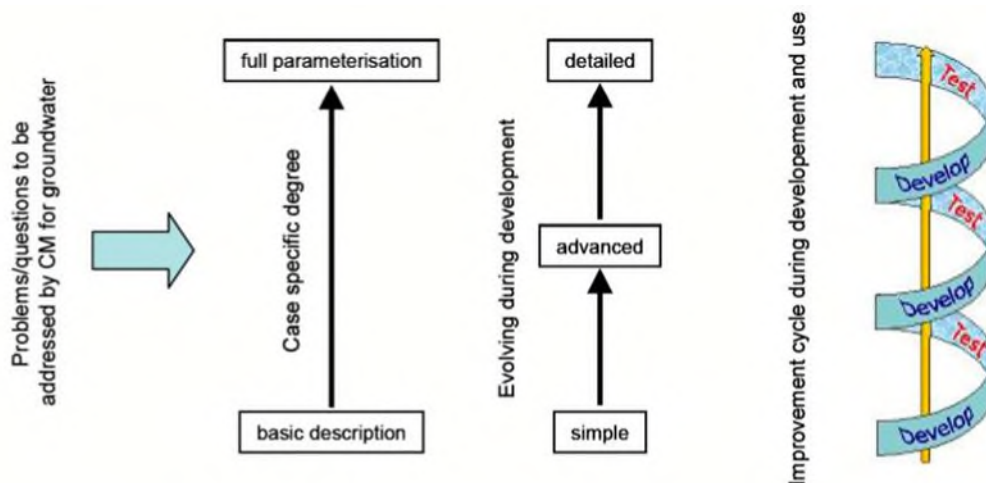


Figura 2: Requerimientos para la determinación del grado de parametrización y complejidad del modelo conceptual. Fuente: Guidance Document N° 26, Guidance on Risk Assessment and the use of conceptual models for groundwater, Annex II.

La escala del modelo conceptual es importante:

- **Escala espacial:** metodológicamente, la delineación del modelo conceptual pasa de una escala general a una escala detallada. En la escala general se dispone de una descripción básica que tiene en cuenta todo el sistema de acuíferos, acuícludos, acuitardos, zonas no saturadas y la interacción entre las aguas superficiales y las zonas no saturadas.

Al pasar a la escala detallada se tienen en cuenta varios aspectos como por ejemplo, zonas de recarga, el régimen de pérdida/ganancia entre río y acuífero, o zonas de geología mineralizada que puedan explicar la presencia de NFN elevados.

El modelo conceptual se puede apoyar en:

- Un **balance hídrico** de la zona estudiada, hasta un nivel de detalle adecuado para los fines buscados.
- **Modelo geológico** para reflejar las características geológicas locales, incluidos modelos de erosión y de sedimentos enterrados.
- **Escala temporal:** la escala temporal es un parámetro fundamental para reflejar adecuadamente la dinámica de las aguas subterráneas (tasas de infiltración, cambios geogénicos de las propiedades físicas y químicas).

Los aspectos temporales pueden dividirse en variaciones naturales (por ejemplo, efectos estacionales) e influencias antropogénicas (aumento de las concentraciones, descenso de los niveles de aguas subterráneas).



5. Adquisición de datos

Para la elaboración del modelo conceptual se utilizan inicialmente datos existentes. El análisis de los puntos de muestreo y sus datos revela lagunas de información, que deben de corregirse con un programa de muestreo y análisis de las muestras de agua. En muchos casos será necesaria la instalación de piezómetros para la toma de muestras de aguas subterráneas.

Si bien con mucha probabilidad se derivará el NFN de las concentraciones en aguas subterráneas, es importante tomar en consideración que estos serán representativos de las concentraciones aguas arriba en una cuenca hidrográfica, pero a menudo no lo son de las concentraciones aguas abajo debido a las contribuciones de la cuenca, tanto para incrementar como para disminuir las concentraciones de fondo. Las posibles fuentes y causas son:

- Aportaciones por la meteorización natural de los minerales que forman las rocas.
- Aportaciones de minerales o dilución por aguas pluviales.
- Aumento de concentraciones por evaporación a lo largo del recorrido del caudal (sobre todo si la cuenca de captación incluye lagos).
- Dilución por entrada de aguas subterráneas, aguas de otras subcuencas y aguas de escorrentía a las aguas superficiales.

El modelo conceptual habrá identificado y valorados estos factores, pero se requerirán puntos de datos en aguas superficiales para poder evaluar el impacto sobre el NFN.

6. Interpretación de datos

El tamaño mínimo del conjunto de datos está relacionado con la disponibilidad de datos que deberán ser suficientemente representativos de la unidad de la zona de estudio. Ambos elementos determinan el criterio del estudio estadístico que consiste en asignar el percentil que define el NFN en el conjunto de datos. La guía metodológica Nº 38 de la Unión Europea establece como criterio general para la elección del percentil para derivar el NFN:

- **Percentil alto (percentil 90, P90).** Válido para zonas prístinas. Su aplicación suele estar limitada por la disponibilidad de datos. La calidad del conjunto de datos es fundamental, en particular relativo al límite de cuantificación (LC) que debe de estar suficientemente por debajo del valor de NFN. Los puntos válidos tienen un porcentaje de datos por debajo del LC inferior al 70%. Asimismo, debe asegurarse la ausencia de puntos de muestreo afectados por actividades humanas conocidas. Valores atípicos de la distribución deben evaluarse de forma crítica y, si es necesario, eliminarse.

Dado que el interés de monitorización de zonas prístinas es bajo, generalmente las redes de control disponen de pocos puntos y pocos datos en estas zonas. Por ello, en la práctica se requerirán campañas específicamente diseñadas para la finalidad de determinar un NFN específico.

- **Percentil bajo (percentil 10, P10).** Se aplica en el caso de aguas influidas por aportaciones antropogénicas, como suele ser en el caso de las aguas superficiales. Su utilización práctica en el contexto de la presente guía metodológica es limitada porque requiere de muchos datos y de muchos puntos. No obstante, puede ser útil para complementar la base de datos para la zona aguas abajo del área de estudio. Puede realizarse una preselección de los datos, pero sólo en el caso de valores atípicos confirmados o si los puntos de muestreo se encuentran directamente aguas abajo de vertidos de fuentes puntuales conocidas. Además, el número de datos que están por encima del LC tiene que ser suficiente (porcentaje de datos por debajo del LC inferior al 30%).

Dado que la guía metodológica se desarrolla para su aplicación en casos donde se cuestiona una NCA o límite de vertido basado en la presencia de niveles de fondo elevados, es importante disponer de un



dato, aunque sea de carácter provisional, en un tiempo reducido. Por ello, se plantea que el NFN se defina en dos pasos:

- un valor provisional en un plazo de un año y,
- un valor consolidado tras completar un conjunto de datos estadísticamente robusto que abarque al menos un periodo de 3 años.

5 Límites/ámbito de aplicación

En el Real Decreto 817/2015, en el Anexo IV, apartado 4 y Anexo V, apartado 3, se menciona que:

El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en aras de la estandarización y comparabilidad de los resultados, podrá elaborar guías metodológicas en las que se especifiquen y desarrollen los procedimientos de aplicación de las NCAs establecidas en el apartado A.

Esta guía ofrece el marco metodológico para la aplicación de lo establecido en Anexo IV, apartado B.3 y Anexo V, apartado B.3 del RD 817/2015, que expresa que se podrán tener en cuenta las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, en caso de que impidan cumplir el valor fijado por la NCA. La guía es de aplicación para metales, entendidos como metales, no metales y metaloides, para los que la normativa española tiene definida una NCA para aguas superficiales o NC para aguas subterráneas.

Además, esta guía está concebida para ser aplicada en situaciones donde existen condiciones naturales singulares que alteran las concentraciones de fondo naturales de metales, por lo que el ámbito de aplicación es local y relacionado con un sitio específico.

Limitaciones de la metodología:

- Solo es de aplicación para masas de agua continentales (agua dulce), no para aguas de transición o costeras. También puede usarse para masas de aguas subterráneas, con excepción de las que presenten efectos de intrusión de aguas salinas.
- A efectos prácticos, no será viable la aplicación de la metodología en lugares con una elevada presión antropogénica, por el elevado número de puntos y datos requeridos para discriminar el NFN con suficiente confianza estadística.
- Este método no debe utilizarse para metales cuya deposición atmosférica sea significativa, ya que conduciría a una estimación de las concentraciones de fondo natural influidas por esta deposición atmosférica.
- Tratándose de valores de fondo natural, el rango de valores que se precisa para el análisis estará cercano al LC. La Directiva 2009/90/CE, Art. 5.1 establece:

Si las cantidades de los mensurandos fisicoquímicos o químicos de una muestra determinada son inferiores al límite de cuantificación, los resultados de la medición se fijarán en la mitad del valor del límite de cuantificación correspondiente para el cálculo de los valores medios.

Para evaluar la influencia de estos datos en la valoración, puede realizarse la comprobación



presentada en la sección 6.3.3 Tratamiento de datos <LC

La metodología no tiene un carácter prescriptivo. Por el gran número de variables que potencialmente intervienen en el estudio de niveles de fondo naturales, la metodología se limita a ofrecer un marco cualitativo y hoja de ruta para el desarrollo del estudio. Corresponde al autor del estudio argumentar y justificar las decisiones que se tomen en cada caso.

6 Base metodológica

La metodología se desarrolla en tres fases de acuerdo con el siguiente esquema:

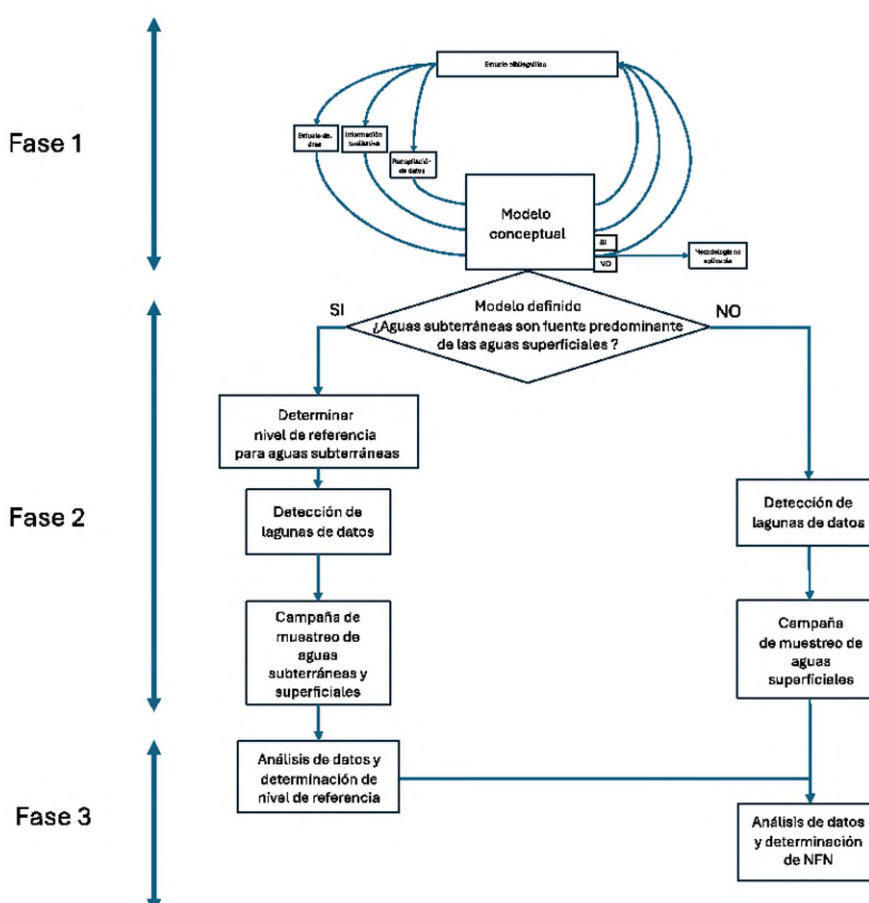


Figura 3: Fases del método de determinación de los NFN



Fase	Objetivo
Fase 1: Análisis preliminar	Entender el funcionamiento del sistema hidrológico – hidrogeológico
Estudio bibliográfico	
Comprobación del estado prístino	
Desarrollo del modelo conceptual	
Fase 2: Adquisición de datos	Valoración de datos existentes y completar el conjunto de datos requerido con datos de una campaña de muestreo ex profeso
Detección de lagunas de datos	
Campaña de muestreo	
Fase 3: Establecimiento del NFN	Análisis estadístico de los datos y determinación del NFN
Interpretación de datos	

6.1 Fase 1: Análisis preliminar

6.1.1 Estudio bibliográfico

El estudio bibliográfico es un proceso iterativo y escalonado de identificación, selección y descarte de datos. El nivel de detalle y el esfuerzo para obtener y analizar la información requerida se incrementa en cada escalón con el ánimo de racionalizar recursos.

6.1.1.1 Estudio del área

En la primera iteración se identifica y recopila la información básica del área de estudio con el objetivo de confirmar la viabilidad técnica de determinar un NFN específico para el lugar.

La misma información se utilizará, de ser necesario con más detalle, para la elaboración de un modelo cualitativo descriptivo.

La información requerida es la siguiente:

- Topografía
 - Morfología
 - Cuencas hidrográficas
 - Aguas superficiales (ríos, lagos, arroyos, manantiales)
- Geología
 - Unidades geológicas
 - Litología
 - Estratigrafía
- Hidrogeología
 - Unidades hidrogeológicas
 - Acuíferos: geometría, tipología (poroso, fisurado, karst, confinado, no confinado, etc.), características geoquímicas (silíceo, calcáreo, etc.)
 - Direcciones de flujo, interacción con aguas superficiales (recarga, descarga)



- Permeabilidad
 - Usos del agua
- Presiones antropogénicas/usos del suelo
 - Urbano
 - Industrial: industrial, comercial, infraestructuras de transporte (viaria, ferroviaria)
 - Agrícola: secano, frutales, pastos, cultivos
 - Minería
 - Fuentes de contaminación puntuales y difusas
 - Áreas protegidas (natural, fuente agua potable, etc.)

La información recopilada se utiliza para la valoración del estado .

En la segunda iteración se hace inventario de potenciales puntos de muestreo de agua: puntos de muestreo de redes de monitorización de aguas superficiales (ríos, arroyos, lagos) y subterráneas (pozos, manantiales, surgencias, piezómetros), etc.

El comportamiento temporal es muy importante en la elaboración del modelo conceptual porque afecta, por ejemplo, a la información básica sobre la dinámica de la interacción de las aguas superficiales y aguas subterráneas, como las tasas de infiltración o los cambios geogénicos de las propiedades físicas y químicas de las aguas subterráneas.

La información recopilada se utiliza para la elaboración del modelo conceptual descriptivo y la definición del área de estudio.

6.1.1.2 Recopilación y preselección de datos

Una vez definido el área de estudio y definido el modelo conceptual descriptivo, se procede a la recopilación activa de datos históricos de calidad de aguas superficiales y subterráneas.

Este paso implica la selección de parámetros relevantes para el cálculo del NFN e información sobre el contexto litológico e hidrogeológico de cada punto de muestreo. Se necesitan parámetros químicos adicionales para determinar las condiciones hidroquímicas de las aguas, como pH, potencial redox, O₂ y Fe disueltos. También se necesitan datos de especies químicas indicadoras, como NO₃, NH₄, Cl y K, para identificar las muestras con influencias antropogénicas más probables.

Se recopilan los siguientes datos:

- Datos hidrológicos (régimen de caudal anual y plurianual)
- Datos hidrogeológicos (niveles piezométricos, gradientes, conductividad hidráulica, porosidad, recarga, descarga)
- Datos geoquímicos (sedimentos, mineralogía, granulometría)
- Datos hidroquímicos
 - Básicos: pH, temperatura, conductividad, redox, alcalinidad, oxígeno disuelto
 - Mineralógicas, Ca, Mg, Na, K, Cl, HCO₃, SO₄



- Ambientales: Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT), NH_4 , NO_3 , metales,
- Indicadores de presión antropogénica: organoclorados, pesticidas, PCBs, etc.
- Datos de la composición de las aguas pluviales para comprobar la ausencia de deposición atmosférica.

Criterios para el descarte de datos

La labor de recopilación y preselección incluye el descarte de datos no válidos y el correspondiente ajuste del modelo conceptual. Se descartan:

- Puntos de muestreo:
 - Relacionados con fuentes antropogénicas puntuales conocidas
 - Con un uso primario incompatible con el objetivo de estudio (por ejemplo, piezómetros utilizados para monitorizar contaminación)
 - Insuficientemente documentados (por ejemplo, piezómetros o pozos sin datos de instalación)
- Por falta de datos representativos:
 - Parámetros disponibles son insuficientes para los objetivos del estudio
 - Datos antiguos y sin continuidad hasta el presente
 - Calidad de datos no asegurada (sin acreditación, sin justificación de procedimientos)
 - Límites de cuantificación mayores que los NCA evaluados
 - Distribución de datos anómala (muchos datos atípicos). No se observa una distribución lineal normal o log-normal.
- Puntos con presencia de especies químicas indicadoras de presión antropogénica como NO_3 , NH_4 , Cl y K.
 - Puntos con influencia marina. Descartar puntos que tienen $>200 \text{ mg Cl/l}$



6.1.2 Comprobación de la condición de prístina

Como principio básico se distinguen dos tipos de aguas superficiales para la estimación de un NFN:

- Aguas prístinas en condiciones inalteradas. En el análisis estadístico de datos, se obtiene el valor del NFN usando el 90 percentil (P90).
- Aguas con bajos niveles de distorsión y/o ligeras desviaciones resultantes de la actividad humana. En el análisis estadístico de datos, se obtiene el valor del NFN usando el 10 percentil (P10).

No se descarta a priori la posibilidad de derivar un NFN en áreas antropizadas, pero para ello debe de realizarse una evaluación de los impactos antropogénicos relacionados con el metal e incompatibles con el estudio de su NFN.

El esquema general de la comprobación de la condición de prístina se presenta en la siguiente figura.

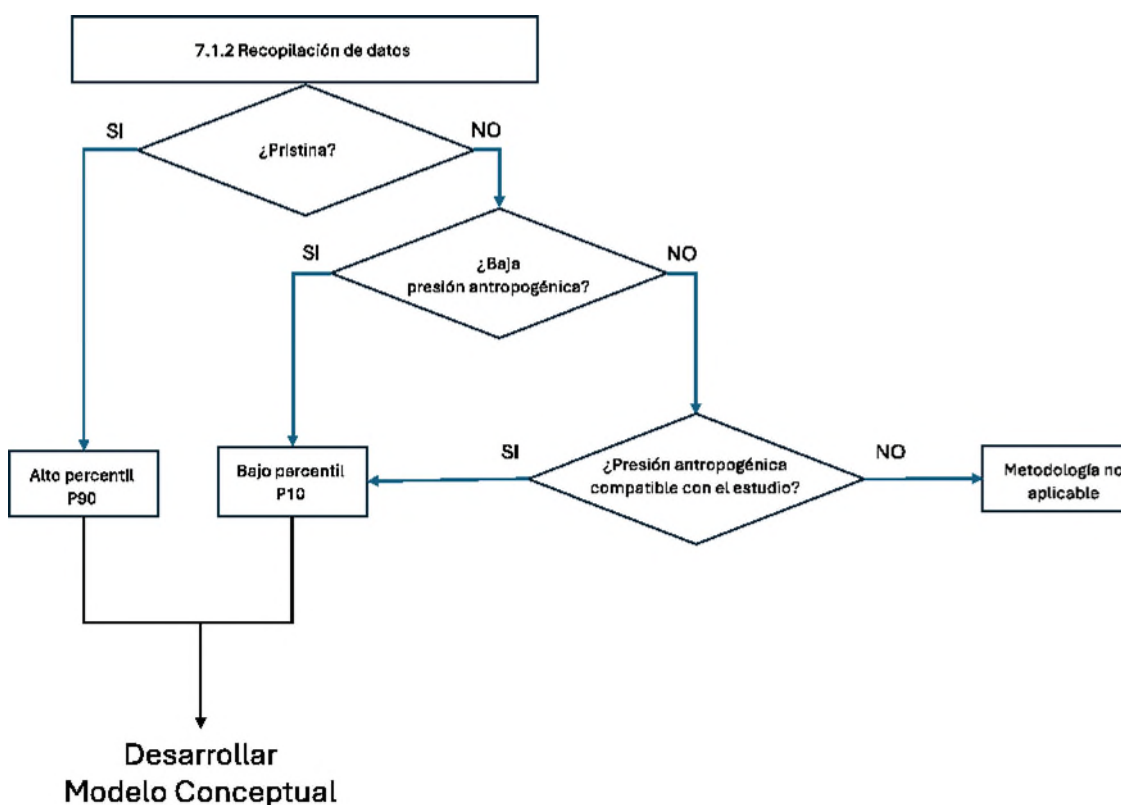


Figura 4: Esquema general de la comprobación de la condición de prístina

La comprobación de la condición de prístina consiste en valorar los siguientes criterios:

- Ausencia de fuentes puntuales de contaminación. Se hace un inventario de fuentes potenciales de contaminación que pueden alterar la calidad del agua en la zona de estudio.
- Baja presión antropogénica en usos del suelo. Se realiza un estudio de los usos de suelo, valorando usos que pueden comprometer los equilibrios geoquímicos o constituir una fuente antropogénica del metal estudiado.
- Comprobar el carácter prístino de las aguas subterráneas que alimentan al río, en su nacimiento, en zonas de surgencia, manantiales, zonas de río ganador.



- Comprobar afección por deposición atmosférica.
- Comprobar el perfil de sedimentos y el factor de enriquecimiento. La columna de sedimentos de una masa de agua refleja la historia de una cuenca, por lo que se compara los niveles actuales de metales con niveles preindustriales.

Metodología de análisis de sedimentos

El objetivo del análisis de sedimentos es la determinación de la relación entre el metal estudiado y la matriz mineralógica, y consiste en la medición de las concentraciones de oligoelementos y del metal estudiado en diferentes capas del núcleo de sedimento.

Los oligoelementos deberían ser relativamente constantes con la profundidad, aunque la meteorización natural de las zonas naturalmente enriquecidas en metales podría dar lugar a alguna variación en el perfil sedimentario en zonas adyacentes a las zonas naturalmente mineralizadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la química del agua dentro de los sedimentos tiene impulsores diferentes a los de las aguas superficiales, por lo que las concentraciones acuosas de ambas no deben compararse directamente.

Un perfil de sedimentos adecuado se encuentra en lugares con:

- Tasa de sedimentación significativa
- Sin ser afectados significativamente por procesos físicos y biológicos de mezcla y diagenéticos
- Tramos lacustres y tramos de baja energía hidrológica

Para comprobar si las condiciones son prístinas, pueden calcularse factores de enriquecimiento (FE) de sedimentos que proporcionan una indicación de la relación entre el enriquecimiento y el NFN en el sedimento. Se define de la siguiente manera:

$$FE = (Me/Al)_{muestra} / (Me/Al)_{fondo}$$

O alternativamente:

$$FE = (Me/Al)_{sedimento\ reciente} / (Me/Al)_{sedimento\ pre-industrial\ donde:}$$

- $(Me/Al)_{muestra}$ es el ratio entre el metal total y aluminio total en la muestra
 - $(Me/Al)_{fondo}$ es el ratio entre el metal total y aluminio total en el fondo natural
- En lugar de aluminio, puede usarse hierro u otro elemento o mineral representativo.

En el caso de identificarse presión antropogénica en el área de estudio, será necesario estudiar la situación para valorar la viabilidad del esfuerzo necesario para obtener datos suficientes y de suficiente calidad para poder discriminar entre el NFN y la aportación antropogénica.

Criterios para abortar el estudio

No se descarta a priori la posibilidad de derivar una NFN en áreas antropizadas. Debe de realizarse una evaluación de los impactos antropogénicos relacionados con el metal e incompatibles con el estudio de su NFN:

- Presencia de fuentes de contaminación que aportan o potencialmente pueden aportar el metal estudiado,



- Factores que alteran la movilización del metal en suelo o sedimentos como:
 - Sustancias que alteran el redox (nitratos, amonio, etc.)
 - Condiciones que alteran el potencial redox como fluctuación de niveles piezométricos por actuaciones antropogénicas, infraestructuras de regulación (presas, azudes)
- Insuficientes datos o puntos de datos para poder discriminar entre el NFN y la componente antropogénica del metal.

6.1.3 Elaboración del modelo conceptual

En el contexto de esta guía, un modelo conceptual se define como un medio para describir sistemas, procesos y sus interacciones.

La elaboración de un modelo conceptual es un proceso iterativo entre la construcción del modelo conceptual y su contraste con datos existentes, cada vez de mayor detalle, hasta obtener la mejor convergencia entre modelo y datos.

El modelo conceptual no solo ayuda a entender el funcionamiento del sistema, sino que también revela lagunas de información que impiden este entendimiento, en particular:

- Lagunas en la información vertebral (geología, hidrología, hidrogeología, presiones antropogénicas)
- Lagunas en la red de monitorización (áreas de cobertura, zonas en “sombra”)
- Lagunas de datos (parámetros, nº de datos)

La elaboración del modelo conceptual empieza con la definición del área de estudio. Este paso permite centrar mejor los posteriores esfuerzos de recopilación y análisis de datos, lo que a su vez servirá para afinar el modelo conceptual.

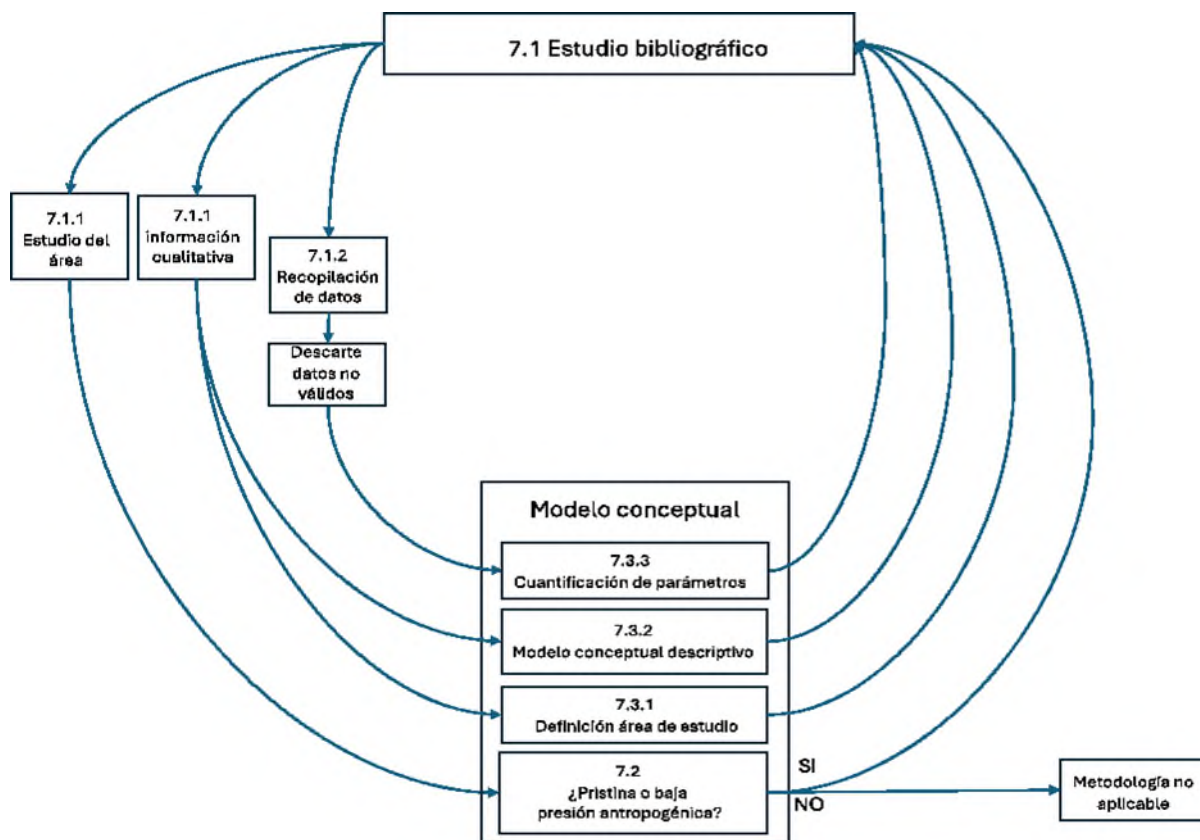


Figura 5 Fases de la elaboración del modelo conceptual

6.1.3.1 Definición del área de estudio

El área de estudio se define alrededor del tramo o sección de la masa de agua objeto del estudio, con predominante interés por el área aguas arriba.

Considerando que el objeto del estudio consiste en establecer un NFN para situaciones locales o regionales, un área máxima orientativa podría ser del orden de 100 km².

La geometría y los límites reales del área de estudio serán dictados por las estructuras geológicas, hidrogeológicas e hidrológicas del lugar:

- **Límite de la cuenca hidrográfica.** En cabeceras de cuenca se podrán usar los límites de cuenca y subcuencas. En los tramos medios o bajos, se tendría que establecer un límite superior, coincidiendo con un punto de muestreo que proporcione datos sobre la calidad del agua que entra al área de estudio.
- **Límite de masas de agua subterráneas.** En principio se incluiría la parte de la masa de agua aguas arriba de las zonas de intercambio con la masa de agua superficial objeto de estudio. Sin embargo, en función del nivel de conocimiento de la estructura hidrogeológica vertical y lateral, y su relación con eventuales anomalías geológicas, se podrá justificar su acotamiento.
- **Límites de unidades geológicas y edafológicas.** Valores elevados de NFN de metales están necesariamente relacionados con anomalías geológicas. Es por tanto esencial tener suficiente conocimiento de la geología local para ubicar las zonas mineralizadas y relacionarlas con las masas de agua subterráneas.



- **Límites de usos del suelo.** Se deben conocer los usos de suelo en las zonas de recarga de acuíferos y zonas de escorrentía superficial por su posible impacto sobre la calidad de las aguas.

La definición del área de estudio puede considerarse como la primera iteración de la elaboración del modelo conceptual, ya que llega a definir un modelo conceptual descriptivo y de carácter general, centrando los esfuerzos de recopilación de datos. Por este motivo, será necesario justificar cada decisión tomada en el proceso de definición del área de estudio.

6.1.3.2 *Elaboración de un modelo conceptual descriptivo*

Uno de los objetivos de los modelos conceptuales es describir de forma comprensible la relación entre la calidad del agua y los recursos de las aguas, las condiciones locales (geogénicas), así como las aportaciones e impactos antropogénicos que explican la presencia y la concentración del metal estudiado. Para ello, el modelo conceptual debe de incluir los siguientes elementos:

Físico:

- **Topografía.** Características morfológicas, aguas superficiales (cursos, lagos, manantiales) cuencas hidrográficas.
- **Geología.** Características geológicas (litología, estratigrafía, tectónica), incluidas la extensión y el tipo de unidades geológicas.
- **Edafología.** Características edafológicas de las áreas de recarga, incluyendo el espesor, la porosidad, la conductividad hidráulica y las propiedades de absorción de los depósitos y suelos.

Hídrico:

- **Hidrología.** Las masas de agua superficial y su vinculación dinámica con masas de agua subterránea, como las zonas de recarga y descarga de acuíferos. Estimaciones de las direcciones y tasas de intercambio de agua entre la masa de agua subterránea y superficial.
- **Hidrogeología.** Características hidrogeológicas de la masa de agua subterránea, incluidas la conductividad hidráulica, la porosidad, la estratificación y el confinamiento. Esta evaluación está limitada a las unidades hidrogeológicas que interactúan con cuerpos de agua superficial. Además, se excluyen masas confinadas o que no tienen una relación funcional con las aguas superficiales.

Antrópico:

- **Usos del suelo.** Potenciales factores de estrés y riesgos de afección antropogénica de las masas de agua, como agricultura, minería, industria, infraestructuras, así como áreas protegidas (valores ecológicos, abastecimiento, humedales).
- **Presiones antropogénicas** que afectan directamente a las condiciones de las masas de agua, como vertidos, fuentes de contaminación difusa, pozos (abstracción del agua) y la recarga artificial de acuíferos.

El modelo conceptual descriptivo puede ilustrarse por ejemplo con cortes geológicos, secciones transversales, mapas y diagramas de bloques, proporcionando:

- Distribución espacial/delineación de las unidades hidrológicas e hidrogeológicas y sus interrelaciones en el área de estudio.



- Distribución espacial/delineación de las unidades geológicas y elementos antropogénicos.
- Descripción de la red de puntos de monitorización y sus lagunas.

El modelo conceptual descriptivo se considera suficientemente definido cuando explica de forma cualitativa la relación entre los potenciales orígenes de los valores de fondo elevados y las concentraciones presentes en las aguas superficiales, incluidos los factores de atenuación, potenciación y aportaciones antropogénicas.

6.1.3.3 Punto de atención en la elaboración de un modelo descriptivo

- El impacto de cambios de condiciones redox en la interfase aguas subterráneas-superficiales, sedimento-aguas superficiales, porque pueden cambiar sustancialmente la movilidad/solubilidad de metales en el agua. Este aspecto se puede valorar determinando la desviación del equilibrio iónico. Se sugiere una desviación menor del 10%.
- Las aguas subterráneas someras pueden tener concentraciones más elevadas de metales debido a lixiviación, pH bajo, impacto de aguas de drenaje, etc.
- Aunque el origen de un elemento considerado contaminante puede ser natural (geogénico), su concentración puede verse fuertemente afectada por las actividades antropogénicas, por ejemplo:
 - El regadío favorece la salinización de los suelos, lo que a su vez promueve la lixiviación de algunos elementos (B, Se, Mo, As, F, etc.).
 - La disminución de los niveles piezométricos por abstracción de aguas provoca la mezcla por filtración/drenaje entre acuíferos, cambios en los equilibrios hidrogeoquímicos y condiciones redox y la consiguiente movilización de algunos metales.
 - Los nitratos alteran el potencial redox, lo que puede modificar el estado de oxidación de metales. Por su parte, la desnitrificación induce la lixiviación de sulfatos y metales de los minerales sulfurosos, así como la desorción de metales ligados a la materia orgánica.

El modelo conceptual descriptivo puede ilustrarse por ejemplo con cortes geológicos, secciones transversales, mapas y diagramas de bloques, proporcionando:

- Distribución espacial/delineación de las unidades hidrológicas e hidrogeológicas y sus interrelaciones en el área de estudio.
- Distribución espacial/delineación de las unidades geológicas y elementos antropogénicos.
- Descripción de la red de puntos de monitorización y sus lagunas.

El modelo conceptual descriptivo se considera suficientemente definido cuando explica de forma cualitativa la relación entre los potenciales orígenes de los valores de fondo elevados y las concentraciones presentes en las aguas superficiales, incluidos los factores de atenuación, potenciación y aportaciones antropogénicas.

6.1.3.4 Cuantificación de los parámetros

El modelo descriptivo se utilizará para acotar y racionalizar el procesado y análisis de datos cuantitativos. Para ello se requerirán datos para los siguientes elementos del modelo conceptual:

- **Cuantificación del balance de aguas.** Pluviometría, caudales de las masas de aguas superficiales, datos de los acuíferos (conductividad hidráulica, porosidad (total/efectiva), niveles



piezométricos y sus fluctuaciones, gradientes hidráulicos, recarga directa), datos de interacción aguas subterráneas-superficiales (recarga/descarga indirecta).

- **Datos geoquímicos** que pueden explicar procesos de adsorción/movilización de metales en los acuíferos (contenido en arcilla, carbono orgánico, composición mineralógica).
- **Datos hidroquímicos**, tanto en aguas superficiales como en subterráneas como datos básicos (temperatura, pH, conductividad), datos relacionados con la solubilidad de metales como el potencial redox, oxígeno disuelto, alcalinidad, COD y el contenido mineral (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) y elementos traza. El análisis de los datos cuantitativos conduce a dos nuevas actividades:

1. La validación del modelo conceptual. Este paso consiste en una nueva iteración del proceso de definición del modelo conceptual descriptivo, con el fin de comprobar si los datos son compatibles con el modelo y determinar la necesidad de hacer ajustes, en caso de ser necesarios.

2. Búsqueda de datos adicionales. Este paso incluye también una iteración del proceso de recopilación de datos, para incidir en la búsqueda de datos existentes en aspectos considerados clave para refinar el modelo.

Se puede concluir afirmando que resolver suficientemente la incertidumbre puede ser difícil, pero que es mejor invertir en una buena conceptualización que basar la fase de campaña de muestreo en un modelo conceptual débil, con el riesgo de que la campaña sea ineficaz para cumplir los objetivos perseguidos, o que se ejecuten trabajos simplemente innecesarios.

Contenidos mínimos de un modelo conceptual

1. Descripción del modelo

- Descripción del propósito y alcance del modelo
- Justificación del nivel de detalle alcanzado (explicar por qué no hay mayor detalle)
- Determinación y justificación del área de estudio
- Caracterización de los interfaces (límites)

2. Parametrización/cuantificación

- Descripción del modelo conceptual, diferenciando e interrelacionando los elementos físicos, hídricos y antrópicos
- Ilustraciones visuales (mapas, secciones transversales, esquemas, diagramas, gráficas)
- Cuantificación de parámetros hidráulicos, geoquímicos e hidroquímicos importantes
- Cuantificación de las relaciones funcionales del modelo descriptivo, usando balances de agua y masa
- Justificación de la validez del modelo

3. Análisis de incertidumbres y variabilidades

- Justificación de las asunciones
- Lagunas de información



6.2 Fase 2: Adquisición de datos y campañas de muestreo complementarias

En esta fase se diseñan y realizan las campañas de muestreo necesarias para cubrir las lagunas de datos detectadas en la fase anterior, tanto para establecer puntos de muestreo en aspectos por definir del modelo conceptual, como para ampliar series temporales de datos que permitan el análisis estadístico de datos.

El diseño de las campañas se realiza de acuerdo con los criterios de la serie de normas UNE-EN ISO 5667 que establecen las directrices generales para el diseño de los programas de muestreo y de las técnicas de muestreo del agua.

Debido a la dificultad que implica dar directrices precisas sobre la forma de proceder en el diseño de una campaña de muestreo, será el criterio fundamentado de los técnicos que elaboraron el modelo conceptual, el que definirá la campaña. Tanto los puntos de control necesarios, los parámetros que deben analizarse, así como la frecuencia de muestreo y su duración, deben ajustarse al caso concreto que se esté investigando.

Por ello, este capítulo se limita a aportar pautas y directrices, a modo de recordatorio y guía general.

Las actividades de esta fase se subdividen en:

- Diseño de la red de puntos de muestreo de aguas superficiales, subterráneas y de sedimentos
- Diseño de la campaña de muestreo
- Métodos analíticos

6.2.1 Diseño de la red de muestreo

Para el estudio de NFN son particularmente relevantes los siguientes aspectos:

- **Puntos de muestreo en aguas superficiales**
 - Un punto aguas arriba y otro aguas abajo de cada área/punto de aportación (zona de ganancia, río tributario) o factor antropogénico.
 - Puntos gemelos. Incluir en la red de muestreo aquellos puntos existentes que no disponen de valores de metales disueltos con el fin de estimar la proporción metal disuelto/total.
- **Puntos de muestreo de aguas subterráneas**
 - Evaluar si se tiene suficiente representatividad con respecto a los factores antropogénicos y naturales, teniendo en cuenta la variabilidad litológica del medio.
 - Tener suficientes puntos en cada submasa, entendida como una masa potencialmente influida por una anomalía geológica. El número de puntos debe ser suficiente para obtener datos estadísticamente válidos en un plazo razonable (un año para un dato provisional, 3 años para un dato definitivo).
 - Planificar una distribución geoespacial homogénea de puntos de muestreo, entendida como la ausencia de una acumulación local de puntos.
 - Puntos gemelos. Incluir en la red de muestreo puntos existentes que no disponen de valores de metales disueltos con el fin de estimar la proporción metal disuelto/total.



- **Puntos para muestras de sedimentos y su perfil estratigráfico**

- Mínimo dos puntos de muestreo en el cauce actual o en un cauce histórico, con suficientes indicios de poder alcanzar estratos inalterados y argumentos para justificar esta condición de no-alterado.

- Se deberá considerar un mínimo de 3 muestras por punto de muestreo (reciente, intermedio, no-alterado) pudiéndose incrementar si se distinguen niveles claramente diferenciadas. Generar un perfil estratigráfico vertical en cada punto de muestreo.

6.2.2 Diseño de la campaña de muestreo

El pH, oxígeno y potencial redox son parámetros fundamentales para el estudio del comportamiento de metales en agua. La medición de estos parámetros se realiza en campo, por lo que la adecuada calibración de los equipos a utilizar y la correcta ejecución de estas medidas en campo son importantes.

Para cumplir los criterios de representatividad y reproducibilidad de los datos generados, los análisis químicos deberán realizarse en muestras tomadas en campo utilizando un filtro con un tamaño de poro de 0,45 µm. Además, deberá tomarse un blanco de equipo de muestreo de campo.

Se ha observado que la filtración de las muestras en campo influye en la concentración medida de varios oligoelementos en el agua, por lo que, si el método analítico prescribe la filtración, se debe hacer en campo.

En el caso que el conjunto de datos existentes contenga muchos datos de muestras no filtradas, puede considerarse la posibilidad de tomarse muestras filtradas y no filtradas, a fin de interpretar mejor los datos anteriores y comprobar la conveniencia de utilizarlos para la determinación de los NFN.

6.2.3 Parámetros analíticos

El análisis de la concentración de metal disuelto en muestras de agua debe ir acompañado de datos "coincidentes" sobre los parámetros fisicoquímicos de respaldo. Estos parámetros de apoyo incluyen, como mínimo, carbono orgánico disuelto (COD), pH y calcio disuelto, pero también pueden incluir metales geoquímicamente asociados.

Parámetros mínimos a determinar. Los parámetros a adquirir en las campañas de muestreo incluyen:

- Parámetros fisicoquímicos: temperatura, potencial redox, conductividad eléctrica, pH, oxígeno disuelto (a realizar en campo);
- Iones mayoritarios: sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruros, sulfatos, bicarbonatos.
- Potenciales indicadores del impacto antrópico (por ejemplo, nitratos, amonio, hidrocarburos, pesticidas) elegidos en función de los problemas específicos del lugar y la actividad antropogénica pasada y actual. Estos parámetros están destinados a verificar el estado inalterado del sistema.
- Compuestos de interés para la determinación del NFN.
- Parámetros de apoyo, por ejemplo, oligoelementos, análisis isotópicos, sustancias que influyen en la biodisponibilidad. Los parámetros de apoyo dependerán del metal estudiado, lo que debe de estudiarse y justificarse.
- Especiación del metal estudiado.

Para la determinación de metales en sedimentos inalterados se consideran dos metodologías que requieren diferentes mediciones y análisis:



A: K_p de materia en suspensión

Para este método es necesario que la composición de las muestras de sedimentos recientes y las de sedimentos inalterados sea similar (distribución de partículas y materia orgánica).

Para el análisis de las concentraciones se utiliza la fracción fina (< 63 µm).

Se analizan dos componentes:

- C_{MES} = concentración del metal en materia en suspensión [mg/kg] (fracción fina <63 µm)
- C_{sol} = concentración de metal disuelta en la fase acuosa [µg/l]

B: Metal de referencia

Este método está basado en modelos geoquímicos de base, determinando la concentración de fondo mediante análisis de regresión con referencia a un componente conocido como el hierro o el aluminio.

6.2.4 Métodos analíticos

La Directiva 2009/90/CE por la que se establecen las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas exige (art. 3) *"que todos los métodos de análisis, incluidos los métodos de laboratorio, de campo y en línea, utilizados a efectos de los programas de seguimiento químico efectuados en virtud de la Directiva 2000/60/CE se validen y documenten de conformidad con la norma EN ISO/IEC-17025 u otras normas equivalentes aceptadas internacionalmente."*

Las concentraciones de metales disueltos (en µg/L), se refieren a las concentraciones de metales determinadas en una muestra de agua obtenida por filtración en campo, a través de un filtro con un tamaño de poro de 0,45 µm o cualquier pretratamiento equivalente.

El método analítico debe de tener una LC por debajo de la concentración del NFN estimada.

6.2.5 Frecuencia de muestreo y duración de la campaña

Se deben de tomar en consideración los siguientes aspectos:

- **Frecuencia de muestreo.** Tener en cuenta las características temporales, físicas y químicas en el punto de muestreo.
- **Periodo de muestreo.** Las muestras deben tomarse dentro del periodo del año determinado en el plan de muestreo, para evitar sesgos por efectos estacionales. En particular, en el caso de las mediciones estacionales, debe garantizarse que las mediciones se realicen en la estación prevista.
- **Número de campañas** para obtener suficientes datos para la validación estadística. Se diferenciará entre la primera campaña que debe servir para derivar el NFN provisional y las restantes campañas a lo largo de varios años, necesarias para obtener el NFN consolidado.
- En el caso de **sedimentos**, se requiere un solo evento de muestreo en mínimo dos puntos y con mínimo dos muestras por punto (sedimento inalterado y reciente).



6.3 Fase 3. Establecimiento del NFN

6.3.1 Preparación de la base de datos

6.3.1.1 Homogeneización de datos

Los datos que se utilizan para el establecimiento del NFN proceden de diferentes fuentes. Por un lado están los datos recopilados en la Fase 1, obtenidos de redes de monitorización de aguas superficiales y subterráneas, posiblemente también de estudios específicos realizados en el área de estudio y, por otro lado, los datos de las campañas de muestreo realizadas en el marco del trabajo de esta guía.

Como consecuencia, puede haber valores duplicados, diferentes unidades de medida, diferentes formas de reportar datos, valores <LD o <LC, etc. Asimismo puede haber diferentes estrategias de muestreo, pretratamiento y conservación de las muestras. Esta heterogeneidad puede inducir a una variabilidad significativa en los resultados mucho mayor que la esperada de la aplicación de diferentes métodos analíticos.

Para lograr una base de datos homogénea, un primer paso es la eliminación de datos no fiables o redundantes:

Condición		Acción
Duplicados:	Mismo punto y fecha	Un dato: valor medio.
Valores:	0 (cero)	Eliminar
	Vacío	Eliminar
	N/A	Eliminar
Unidades:	mg/l, µg/l	Unificar
Límite de cuantificación (LC):	Valor <LC	Comprobar (ver 11.311.3)

6.3.2 Balance iónico

En el caso de las muestras tomadas en las campañas de muestreo objeto de esta guía, la calidad de los datos es conocida y puede comprobarse con las muestras duplicadas y blancos, pero en el caso de los resultados bibliográficos sin información sobre metodologías y procedimientos, se recomienda comprobar la coherencia de los datos.

Una comprobación útil es la evaluación del balance iónico realizada sobre las principales especies iónicas (normalmente K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-). Normalmente, se considera aceptable una desviación del balance iónico inferior al 10%

Los datos considerados poco fiables deberán ser eliminados de la base de datos.

6.3.3 Tratamiento de datos <LC

Para la determinación de un NFN son particularmente importantes los datos en el rango inferior de concentraciones, por lo que cobra relevancia el tratamiento que se ha dado a los valores <LC.

Según la normativa europea (Directiva 2009/90/CE) se reportan los datos <LC como 0,5xLC.

A efectos de la estimación de la concentración de fondo "real", esta regla repercute en la valoración de los datos de la siguiente manera:

1. **El límite de detección del método analítico utilizado.** Pueden existir diferentes valores de 0,5xLC en un conjunto de datos que ha sido compilado a partir de diferentes fuentes y series



históricas. En tal caso, se recomienda seleccionar el LC más bajo que tiene una recurrencia significativa en la base de datos y asignar el valor $0,5 \times LC$ a todos los no-detectados.

2. **La proporción de datos <LC con respecto al conjunto total de datos.** La bibliografía sugiere como válido el valor de $0,5 \times LC$ para no-detectados cuando éstos son una pequeña proporción (<15%) del número total de observaciones, sin necesidad de análisis adicionales.

En el caso de tener una mayor proporción, se recomienda la siguiente comprobación:

Se calcula la media aritmética (MA) de todos los datos (detectados y no detectados para tres supuestos:

- MA50= los valores <LC representados por $0,5 \times LC$
- MA0 = los valores <LC representados por $0 \times LC$
- MA100= los valores <LC representados por $1 \times LC$

Se considera válido el uso del valor $0,5 \times LC$ siempre que $AM0/AM100 \geq 0,6$. En estas circunstancias, el sesgo máximo no supera el 25% (14).

Si $AM0/AM100 < 0,6$, la influencia de los no-detectados en la media es elevada, por lo que debe de analizarse la base de datos para replantear el análisis.

6.3.4 Gestión de datos de muestras filtradas y sin filtrar

Se distinguen tres categorías diferentes basadas en la filtración de campo de la muestra: filtrada, no filtrada y desconocida.

Dado que las normas para los metales se definen como concentraciones disueltas, las concentraciones de fondo deben definirse también como concentraciones de fondo naturales disueltas.

En el caso de tener datos de muestras no-filtradas, puede intentar establecerse una relación filtrado/no filtrado en muestras del mismo punto de muestreo. Para ello, debe de disponerse de muestras duplicadas filtradas/no filtradas, comprobando la alineación con respecto a la línea 1:1 con la prueba no paramétrica U de Mann-Whitney para evaluar si los datos de los dos grupos son atribuibles a la misma población estadística. Asimismo, se debe comprobar la variabilidad entre los datos de muestras de cada grupo (filtradas y no filtradas) y evaluar si los resultados de las parejas de datos se ven afectados por esa variabilidad.

En el caso que la información sobre el filtrado de campo no esté disponible, se recomienda descartar los datos correspondientes.

En general no se recomienda la estimación de concentraciones de metal disueltos a partir de concentraciones totales. El resultado tendría una elevada incertidumbre (mínimo 3x el valor del metal disuelto). Solo se podría hacer si se dispone de suficientes pares de datos de metal total y disuelto para establecer una ratio con suficiente certidumbre.

6.3.5 Eliminación de datos anómalos o influidos por eventos anómalos

Este paso se limita a la eliminación de datos individuales o resultados de una fecha determinada que por razones obvias son anómalos. En estos casos se debe justificar la eliminación del dato.



6.3.6 Utilización de datos de sedimentos

Este método se basa en la partición de los metales traza entre el agua y la fase sólida (suspensión), comparando las concentraciones de metales traza en sedimentos no alterados (incluidos los pre-industriales) con las de sedimentos recientes.

El coeficiente de partición se define como: $K_p = C_s/C_d$

Donde:

C_s = contenido de metales traza en fase sólida (materia en suspensión) [mg/kg]

C_d = concentración de metales traza disueltos en la fase acuosa [$\mu\text{g/l}$]

Nota: El valor K_p tiene la unidad l/g.

El nivel de fondo natural puede calcularse entonces como: $AC_d = AC_s/K_p$

Donde:

AC_d = nivel de fondo de metal disuelto en la fase acuosa [$\mu\text{g/l}$]

AC_s = nivel de fondo de metal en fase sólida (materia en suspensión) [mg/kg]

El punto crítico en este planteamiento es el valor de K_p . Es bien sabido que el K_p varía en función de la composición química del agua del río (pH, COD, dureza, etc.).

Otro factor es la mineralogía de la materia en suspensión. Se puede argumentar que el K_p en condiciones prístinas será mayor que en condiciones actuales (moderadamente contaminadas), porque sólo los sitios de adsorción más fuertes de la materia en suspensión estarán ocupados en condiciones prístinas. Esto significa que el fondo natural de metales disueltos calculado con este método puede estar algo sobreestimado.

Finalmente, la partición de equilibrio no siempre es el proceso dominante, especialmente en el caso de elementos que precipitan a concentraciones muy bajas. Esto debe tenerse en cuenta en la conversión de la concentración total en concentración disuelta.

Un método alternativo consiste en la utilización de un metal de referencia, presente en la matriz geológica en una proporción constante, no dependiente de factores antropogénico. Para ello puede utilizarse el aluminio, hierro o manganeso.

La metodología consta de 5 pasos:

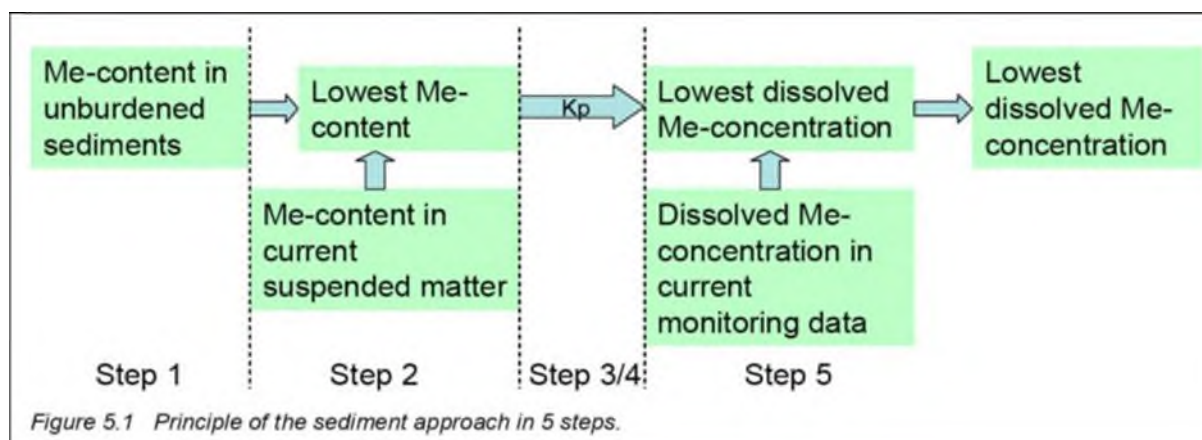


Figura 6: : Esquema de la metodología de sedimentos para la determinación de una NFN

Paso	Método del Kp	Método del metal de referencia
1	Calcular la concentración del metal usando el método elegido (sección 10.3)	
2	La concentración calculada debe de ser inferior al P10 en sedimentos recientes, dado que los últimos están alterados por una afección antropogénica (para la mayoría de los metales).	Adoptar el valor menor entre los resultados, tras su normalización respecto la concentración del metal de referencia (Fe, Al o Mn) en muestras no alteradas y recientes.
3	Determinar el coeficiente de partición, usando datos de las muestras de sedimentos recientes analizadas tanto por metales en materia en suspensión, como metales disueltos en la matriz acuosa. $K_p = C_{MES} / C_{sol}$ Donde: CMES = concentración en materia en suspensión [mg/kg] Csol = concentración disuelta en la fase acuosa [ug/l]	
4	Convertir la concentración total en una concentración disuelta, utilizando el coeficiente de partición: $NFN_{sol} = NFN_{sed} / K_p$ Donde: NFN _{sol} = Nivel de Fondo Natural del metal disuelto en la fase acuosa [ug/l] NFN _{sed} = Nivel de fondo del metal en sediment = nivel del metal en sedimentos inalterados [ug/g] Kp = coeficiente de partición (l/g) La variabilidad del Kp y las concentraciones de metales se expresa en el cálculo de todas las posibles combinaciones de datos, con el fin de derivar un valor mediano (P50) y los P10 y P90.	
5	Comparar las concentraciones de NFN _{sol} obtenidos con los P10 de los valores de metal disuelto obtenidos en agua y tomar el valor menor para el NFN.	

Fuente: (4)

6.3.7 Análisis de la distribución estadística de los datos

Este análisis se aplica a la totalidad de datos recopilados, no solo al metal objetivo. Se realizan dos comprobaciones, una primera para determinar la necesidad de subdividir el conjunto de datos y una segunda para identificar el tipo de distribución.

1: Distribución unimodal

El primer paso consiste en comprobar la modalidad de los datos basándose en el gráfico de probabilidad acumulada. Si los datos no son unimodales, habrá que dividirlos en dos o más distribuciones unimodales. Dependiendo de la sustancia, se puede definir una regla de preselección para eliminar los datos con influencia antropogénica del conjunto de datos.

Para la comprobación de la distribución unimodal se puede utilizar el test Hartigans' dip.

2: Tipo de distribución

Una vez identificado el conjunto o los subconjuntos de observaciones que se consideran representativas para el modelo conceptual, conviene, en la medida de lo posible, identificar una función de probabilidad que se aproxime lo mejor posible al conjunto de datos disponibles (por ejemplo, gaussiana, log-normal).

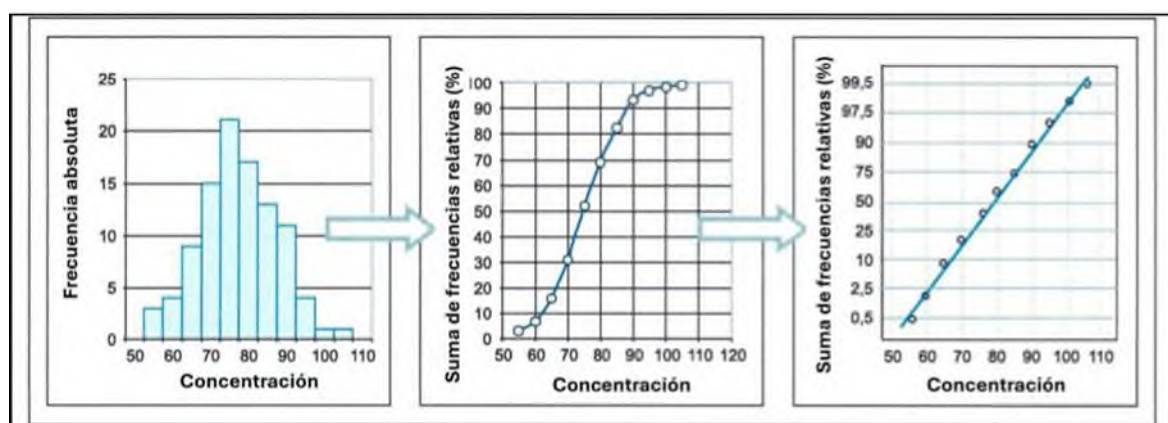


Figura 7: Histograma y curvas de frecuencias relativas en un conjunto de datos

La identificación del tipo de distribución que mejor se aproxima a la muestra de datos se utiliza para definir los descriptores estadísticos más adecuados para calcular el valor del fondo. Esto suele llevarse a cabo aplicando las pruebas adecuadas (paramétricas como ANOVA, Shapiro y Wilk y no-paramétricas como Mann-Whitney, Kruskal-Wallis).

La comparación de distribuciones y las pruebas pueden aplicarse a cada parámetro para determinar si los puntos de muestreo tienen las mismas concentraciones bajo presión antropogénica.



6.4 Interpretación y tratamiento de datos

Una vez obtenida una base de datos validada, se inicia el proceso de tratamiento de datos.

Para ello, se realizan 3 análisis:

- Análisis temporal
- Análisis de tendencias
- Análisis espacial

6.4.1 Análisis temporal

Con el análisis temporal de los datos, se pretende establecer la estacionariedad/no estacionariedad de los valores observados dentro de cada punto de muestreo. Las causas de la variación temporal pueden ser:

- **Estacionalidad.** Relacionado con el régimen pluvial. Las diferencias en las características de las aguas de escorrentía y los cambios en la proporción entre aguas superficiales y subterráneas pueden alterar la composición de las aguas.

Se ha identificado que las concentraciones en época de verano (seco) tienen una menor influencia de sedimentos y una mayor proporción de aguas subterráneas profundas, por lo que son más representativas de las condiciones de fondo natural. Por el contrario, en épocas húmedas, el arrastre de sedimentos y la aportación de aguas subterráneas someras, más expuestas a contaminación, enmascaran las concentraciones de fondo natural.

- **Eventos ocasionales.** La escorrentía producida por eventos extremos suele aportar una mayor carga de materia en suspensión y con ello la aportación de minerales. Las alteraciones del pH del agua pueden cambiar la presencia de metales.
- **Momento del día.** En lagos y aguas estacionarias con vegetación acuática, la fotosíntesis modifica el pH del agua, que incrementa con la alta actividad fotosintética, alterando las condiciones de solubilidad de los metales.

La constatación de condiciones no estacionarias (es decir, no correlacionables con fluctuaciones naturales), por un lado, resta solidez a cualquier tratamiento de los datos y, por otro, podría ser síntoma de un sistema desequilibrado y potencialmente sujeto a alteraciones inducidas por presiones antropogénicas.

El análisis incluye la identificación y tratamiento de los valores atípicos, que son aquellos valores de un conjunto de observaciones que, sobre la base de representaciones gráficas o pruebas estadísticas, son anómalos o aberrantes. El principal problema es atribuir un significado físico a los posibles valores atípicos.

Un valor atípico puede estar relacionado con el fenómeno estudiado, como en zonas de alta mineralización, donde podría considerarse representativo de su fondo geoquímico natural, aunque sean mucho más elevado que la mayoría de las observaciones, por lo que estos valores deberían incluirse en el conjunto de datos a partir del cual se determinará el VFN.

También puede tratarse de datos erróneos o vinculados a inhomogeneidades en los procedimientos de muestreo y análisis, en cuyo caso procede eliminarlos



En principio, si no existen razones objetivas para excluir los valores atípicos potenciales del tratamiento para la determinación de los NFN, deben tenerse en cuenta en el tratamiento y no deben eliminarse del conjunto de datos, más aún si los datos proceden de redes de monitorización oficiales. Sin embargo, una gestión errónea de dichos datos puede conducir a una visión errónea del conjunto de datos y, en consecuencia, a una determinación de los NFN que no sea representativa. En concreto, el hecho de no eliminar los valores atípicos podría dar lugar a NFN superiores a los "reales" y, por tanto, a una falta de cautela en la fase de gestión de los resultados.

A nivel operativo se propone el siguiente esquema por pasos:

1. Identificación de los posibles valores atípicos mediante métodos gráficos apropiados (diagramas de caja, curvas de frecuencia acumulativas y no acumulativas) o métodos estadísticos (Rosner, Dixon, Walsh, pruebas no paramétricas, etc.).
2. Estudio específico, incluso individual, de los valores atípicos identificados en el paso 1, con el fin de elegir su tratamiento de acuerdo con el Modelo Conceptual previamente definido.
3. En función de los resultados del paso 2 y de los objetivos del estudio, se podrá determinar si conviene excluir a todos, a algunos o a ninguno de los posibles valores atípicos del tratamiento ulterior.
4. Si la exclusión de alguno o todos los valores atípicos no está respaldada por argumentos claros, podrán considerarse ambos conjuntos de datos (el conjunto de datos completo y el conjunto de datos sin valores atípicos) para evaluar la influencia de los valores atípicos en el resultado final y la gestión posterior del resultado.

Nota: si el número de valores atípicos potenciales es significativo, estos valores atípicos potenciales podrían ser representativos de una población diferente de los valores "normales" (por ejemplo, niveles elevados de metales en las aguas subterráneas con indicios de termalismo), lo que obligaría a definir un subconjunto de datos adicional.

En esencia, el problema de la identificación de valores estadísticos atípicos sería contiguo al problema del reconocimiento de poblaciones múltiples en el conjunto de observaciones de la base de datos, especialmente cuando los valores atípicos son numerosos o parecen estar "organizados" en poblaciones distintas (por ejemplo, en el caso de distribuciones bimodales).

6.4.2 Análisis de tendencias

Este análisis se llevará a cabo para todos los puntos de muestreo que presenten al menos 8 observaciones distribuidas con una frecuencia regular a lo largo de al menos 2 años.

Algunos de los métodos más utilizados para el análisis de tendencias son:

- los diagramas de series temporales
- la regresión lineal
- la prueba de Mann-Kendall y el método de Theil-Sen para estimar la pendiente de la línea de tendencia

En función de los resultados obtenidos, interpretados en el marco del modelo conceptual (es decir, de todas las demás informaciones referibles al escenario examinado), se proponen las siguientes acciones:



Resultado	Procedimiento propuesto
El análisis de tendencias no revela ninguna Tendencia temporal significativa para cada punto de muestreo en la ventana temporal Observada (las tendencias son atribuibles a variaciones estacionales o a otras condiciones naturales).	Para cada punto de muestreo, una vez deducidos los valores atípicos cuya eliminación Se haya decidido, se calcularán valores representativos: mediana y P90 o P10.
El análisis de tendencias revela tendencias temporales significativas para cada punto de muestreo en la ventana temporal observada, (las tendencias no pueden atribuirse a variaciones estacionales ni a condiciones naturales).	Se sospecha que el parámetro examinado en el punto de muestro está sujeto a factores de control no naturales. Deben de considerarse otras indicaciones para decidir si el punto debe eliminarse de la evaluación del NFN.

6.4.3 Análisis espacial

El análisis espacial tiene por objeto evaluar la variabilidad en el espacio del propio parámetro. La variabilidad entre puntos de muestreo es más una regla que una excepción y la identificación de los orígenes de la variabilidad es uno de los principales objetivos del modelo conceptual.

Este tipo de análisis, que puede incluir técnicas geoestadísticas, puede proporcionar indicaciones sobre la conveniencia de:

- subdividir el conjunto de datos, un hecho que también debe evaluarse en función del modelo conceptual, la posible presencia de dos o más facies hidroquímicas y la evidencia de dos o más poblaciones estadísticas que sean "parientes" de la muestra estadística
- investigar más a fondo, y posiblemente excluir, los puntos de observación que, sobre la base de su distribución espacial, sugieran que pueden ser atribuibles a factores de control no relacionados con el fondo natural (es decir, a la contaminación de fuentes puntuales, aunque también a hotspots de anomalías geoquímicas u otras causas de origen natural que podrían dar lugar a la designación de un nuevo subconjunto de datos).

En las situaciones más complejas y si el conjunto de datos presenta cierta coherencia, pueden adoptarse métodos estadísticos multivariantes (análisis de conglomerados, análisis de componentes principales, etc.).

Ejemplo: con especial referencia a la definición de los NFN de elementos sensibles al redox (por ejemplo, As, Mn, Fe), los datos pertenecientes a facies hidroquímicas oxidantes pueden distinguirse y tratarse por separado de los pertenecientes a facies reductoras, reconocidos sobre la base de mediciones del potencial redox y del oxígeno disuelto realizadas sobre el terreno.

Del mismo modo, los conjuntos de datos atribuibles a facies hidroquímicas distintas pueden separarse en función de la química principal (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , que se representarán mediante diagramas de Piper o similares), la salinidad u otros parámetros que se evaluarán en función del modelo conceptual.



6.5 Determinación del Nivel de Fondo Natural

El método de separación de componentes sigue la filosofía según la cual la concentración de una sustancia química en aguas subterráneas se debe a la combinación de factores naturales y antropogénicos (donde existan). El componente natural está asociado a las características hidrogeoquímicas de las aguas y a los procesos de interacción sólido-agua. El componente antropogénico se debe a los efectos de las actividades humanas relativas a sustancias específicas cuya detección no tiene relación causal con las características de un sitio determinado y los fenómenos naturales que ocurren en él.

La distribución de frecuencia de la concentración mediana observada se interpreta mediante las siguientes combinaciones de distribuciones de frecuencia:

$$f_{obs}(c) = f_{nat}(c) + f_{inf}(c) = k \cdot (A \cdot pdf_{LogNorm} + (1 - A) t_N \cdot pdf_{Norm})$$

donde:

f_{obs} = frecuencias observadas. f_{nat} = frecuencia natural, f_{inf} = influenciado

c = concentración de un parámetro ambiental determinado.

k = ancho promedio de las clases asociadas con las frecuencias observadas

A = coeficiente de peso

t_N = factor de truncamiento (igual a 0,5).

Las dos funciones de densidad de probabilidad (pdf) se caracterizan por una desviación estándar y un valor medio que se estiman imponiendo un criterio de optimización (método de mínimos cuadrados no lineal) que se resuelve por procesos de iteración.

Como principio básico se distinguen dos tipos de aguas para la estimación de un NFN:

- Aguas prístinas en condiciones inalteradas. En el análisis estadístico de datos, se obtiene el valor del NFN usando el 90 percentil (P90).
- Aguas con bajos niveles de distorsión y/o ligeras desviaciones resultantes de la actividad humana. En el análisis estadístico de datos, se obtiene el valor del NFN usando el 10 percentil (P10).

Para cada subconjunto de datos, se determina el NFN usando el percentil de corte adecuado (P10 o P90). Luego se comparan las concentraciones de fondo derivadas de cada subconjunto y se adopta el valor menor como el NFN del área de estudio.

La confiabilidad de un NFN estimado depende del índice de cobertura de los datos disponibles. Un tamaño de muestra razonable, adecuado para describir la variabilidad espacial del sistema bajo examen, debería tener un mínimo de:

- 15 puntos de monitoreo adecuadamente distribuidos
- 8 observaciones distribuidas regularmente en un período de 2 años en el 80% de los puntos de seguimiento.

Si el conjunto de datos cumple ambos requisitos, se obtiene un alto nivel de confianza atribuido al NFN determinado. En caso contrario, se considera provisional a la espera de más datos.



7 Bibliografía

1. EU (2018), Guidance Document N° 27, Technical Guidance For Deriving Environmental Quality standards (EC, 2018)
2. EU (2019), Guidance Document N° 38, Technical Guidance for implementing Environmental Quality Standards (EQS) for metals. Consideration of metal bioavailability and natural background concentrations in assessing compliance.
3. RIVM (2015), Guidance for the derivation of environmental risk limits
4. KWR – Deltares (2012), Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water;
5. Geologischer Dienst NRW (2019), Natürliche Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens
6. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (2021), Guía para la evaluación del estado de las aguas superficiales y subterráneas.
7. Walter, T., et.al., (2012), Determining Natural Background Values with Probability Plots. In: Groundwater Quality Sustainability (pp.331-342). IAH Selected Papers on Hydrogeology
8. EU (2009), Guidance Document N° 18, Guidance on groundwater status and trend assessment.
9. EU (2010), Guidance Document N° 26, Guidance on Risk Assessment and the use of conceptual models for groundwater.
10. Voutchkova, D, et.al., (2021), Roadmap for Determining Natural Background Levels of Trace Metals in Groundwater. Water 2021, 13, 1267.
11. Lions, J, et.al., (2021), A Broad-Scale Method for Estimating Natural Background Levels of Dissolved Components in Groundwater Based on Lithology and Anthropogenic Pressure. Water 2021, 13, 1531.
12. Pauwels, H. et.al., (2007), BRIDGE, Background Criteria for the identification of groundwater thresholds. EU 6th FP report.
13. ISPRA (2017). Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016). Report 155/2017.

