

Facultad
de
Ciencias

**Evolución mineralógica de los sedimentos recientes del
Lago del Valle (Somiedo, Principado de Asturias)
mediante difracción de rayos X**

**Mineralogical evolution of recent sediments from Lago
del Valle (Somiedo, Principality of Asturias) using X-ray
diffraction**

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al
GRADO EN FÍSICA

Alumna: Elena Ramírez López

Director: Juan Remondo Tejerina

Co-directores: Pablo Cruz Hernández

Julio 2025

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a José Ignacio Espeso Martínez por su ayuda y orientación en el desarrollo de este trabajo, especialmente en la parte relativa a la difracción de rayos X.

A mis tutores Juan Remondo y Pablo Cruz, por su compromiso y valiosa dirección, fundamentales para alcanzar los objetivos propuestos.

Finalmente, agradezco profundamente a mis amigos y, en especial, a mis compañeras de piso, Silvia y Paula, cuyo apoyo incondicional ha sido mi motor estos últimos años.

A todos, gracias por haber formado parte de este recorrido.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Planteamiento general del trabajo	1
1.2	Zona de estudio	1
1.3	Objetivos	5
2	Fundamentos teóricos	6
2.1	Conceptos básicos de cristalografía	6
2.2	Producción de rayos X	6
2.3	Interacción de los rayos X con una muestra pulverizada	7
2.4	Mineralogía	8
3	Métodos experimentales	12
3.1	Metodología extracción columna de sedimento	12
3.2	Difracción de Rayos X en polvo	14
3.3	Software	15
3.4	Procedimiento análisis químico	16
3.5	Modelo de datación	17
4	Resultados y análisis	18
4.1	Difractogramas	18
4.2	Datación	24
4.2.1	^{210}Pb	24
4.2.2	^{137}Cs	26
4.3	Geoquímica	27
4.3.1	Isótopos de plomo	27
4.3.2	Otros elementos químicos	28
4.4	Interpretación de la evolución mineralógica	32
5	Conclusiones	36
	Anexo	39

Resumen

Este trabajo estudia el Lago del Valle, situado en el Parque Natural de Somiedo, mediante un enfoque mineralógico y geoquímico. El estudio se basa en el análisis de los sedimentos del lago, utilizando la difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases minerales presentes y comprender tanto los procesos de sedimentación como la procedencia de los materiales. A este análisis se suman estudios químicos y técnicas de datación que permiten identificar patrones y episodios históricos del lago.

Los resultados revelan que los sedimentos más profundos, y por tanto más antiguos, presentan un carácter más carbonatado, mientras que los sedimentos superficiales muestran una mayor cantidad de silicatos. Además, la sedimentación se ve claramente marcada por un antes y un después debido a las obras de recrecimiento del lago, lo que confirma la utilidad de este tipo de estudios para aportar información clave sobre el impacto de la actividad humana en los sistemas lacustres.

Abstract

This study examines Lago del Valle, located in the Somiedo Natural Park, using a mineralogical and geochemical approach. The research is based on the analysis of lake sediments, employing X-ray diffraction (XRD) to identify the mineral phases present and to understand both the sedimentation processes and the provenance of the materials. This analysis is complemented by chemical studies and dating techniques that help identify patterns and historical events affecting the lake.

The results reveal that the deepest, and therefore oldest, sediments are more carbonate-rich, whereas the surface sediments contain a higher proportion of silicates. Moreover, the sedimentation record shows a clear distinction before and after the lake's enlargement works, confirming the value of this type of study in providing crucial information about the impact of human activity on lacustrine systems.

Palabras clave: Lago del Valle, fases cristalinas, evolución mineralógica, testigo sedimentario, impacto antrópico.

Key words: Lago del Valle, crystalline phases, mineralogical evolution, sediment core, anthropogenic impact

1. Introducción

1.1. Planteamiento general del trabajo

El estudio de los sedimentos de un lago tiene un alto interés científico para diferentes disciplinas, en tanto que estas masas de agua constituyen archivos naturales de la evolución ambiental del pasado. La sedimentación de los lagos, en principio, registra los procesos químicos, físicos, biológicos y geológicos producidos, tanto dentro del lago, como en su cuenca hidrográfica cuyas aguas vierten al lago. Por lo tanto, los lagos pueden contener una señal de los cambios producidos en periodos para los que, salvo excepciones, se carece de datos instrumentales. Las variaciones en el clima y la acción humana pueden quedar reflejados en los sedimentos del lago.

Este tipo de estudios tienen gran relevancia para las investigaciones sobre el cambio climático y sobre los impactos que produce la acción humana, especialmente en un contexto de cambio global. Este trabajo se centra en la sedimentación reciente, que abarca aproximadamente el último siglo, un marco temporal de referencia adecuado para investigaciones de carácter medioambiental

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) está muy relacionado con algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), especialmente los objetivos 6, 13, 14 y 15.

1.2. Zona de estudio

El Lago del Valle se localiza en la zona central de la Cordillera Cantábrica, dentro del Parque Natural de Somiedo, en el Principado de Asturias, Figura 1. Pertenece al concejo de Somiedo, encontrándose en las inmediaciones de la localidad Valle de Lago. Forma parte del conjunto lacustre de Somiedo, un sistema de origen glaciar que incluye doce lagos distribuidos en dos valles principales: el valle de Saliencia y el valle del Lago, separados entre sí por un crestón calizo.

El Lago del Valle se encuentra en la cabecera del valle, Figura 2, en un circo de origen glaciar, excavado sobre la Formaciónn Valdeteja y Formación de San Emiliano, ambas datan del Carbonífero [3].

La Formación Valdeteja está constituida por calizas originadas por una sedimentación carbonatada en un ambiente marino somero, con una alta acumulación de restos de organismos. La parte superior de esta formación se denomina caliza de montaña, una caliza gris masiva con intercalaciones de rocas mixtas y niveles silicificados [4, 5].

Sobre las calizas de la Formación de Valdeteja se dispone la Formación de San Emiliano, integrada por pizarras, lutitas y arenisca en su parte superior [5].

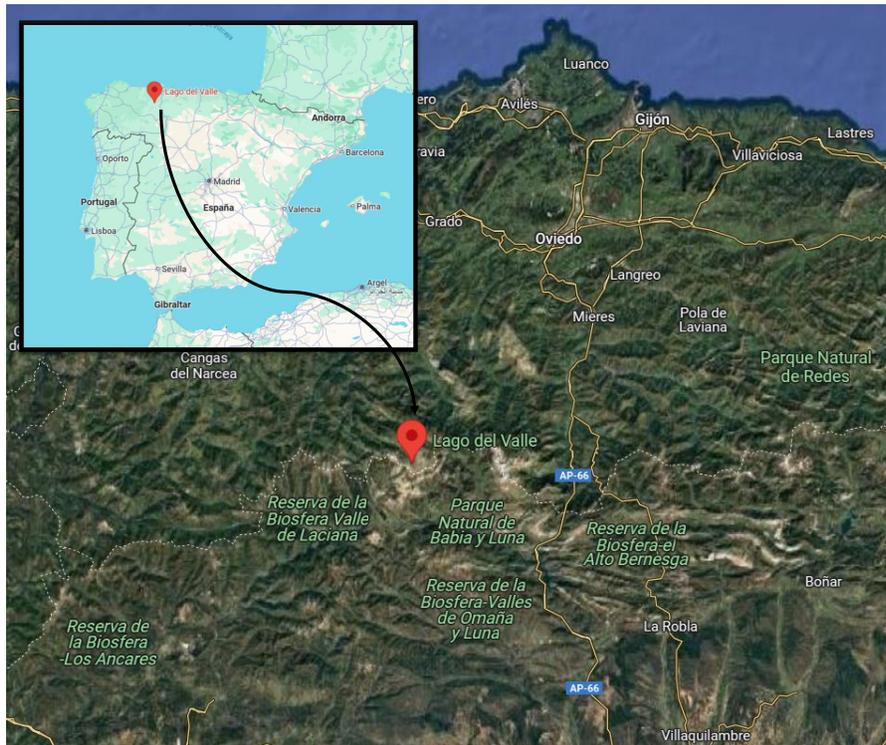


Figura 1: Montaje usando capturas de pantalla de Google Maps que muestran la ubicación del Lago del Valle. Google (2025) [1].

En la Figura 3 se muestra un esquema del Lago del Valle y sus alrededores, en el que se señalan las principales formaciones rocosas que lo rodean.

El valle en el que está situado el lago presenta una morfología característica en forma de *U*, resultado de la acción erosiva de los glaciares durante su descenso a lo largo del valle, siguiendo el curso del río del Valle.

Con el objetivo de aumentar el volumen de agua del lago y así poder abastecer la central hidroeléctrica del Salto de la Malva, ubicada aguas abajo, cerca de Pola de Somiedo, entre los años 1912 y 1914 se llevaron a cabo una serie de obras. Éstas incluyeron la construcción de tres muros en el perímetro del lago y la implementación de infraestructuras hidráulicas que canalizan agua desde Fuente Fría y la Braña, a través del Canal de La Braña, hasta el Lago del Valle. Siendo el canal una tubería de 1.775 metros de longitud con una capacidad de transporte de $1 \text{ m}^3/\text{s}$ [3]. Por otro lado, el desagüe del lago se dirige hacia el Embalse del Valle a través del río.

Los parámetros morfométricos obtenidos en una evaluación llevada a cabo por la Asociación Internacional para la Evaluación de Impacto (IAIA) [6], el 2 de agosto de 2012, indican que el Lago del Valle posee una profundidad máxima de 29,19 metros y una superficie de 22,9 hectáreas, convirtiéndolo en uno de los lagos más grandes de Asturias de la actualidad.



Figura 2: Foto del Lago del Valle, Somiedo.

Este lago es fácilmente reconocible por su particular configuración geomorfológica, compuesta por dos cubetas de sobreexcavación glaciar. Éstas forman dos lóbulos circulares separados por un pequeño resalte que se manifiesta en la superficie en una isla, como se observa en la Figura 4.

El Complejo Lacustre de Somiedo ha estado expuesto a diversas formas de intervención antrópica, entre las que destaca la actividad minera. A comienzos del siglo XX se inició la explotación de la Mina de Santa Rita, ubicada en las proximidades del Lago del Valle, y centrada en la extracción de hematita, mineral de hierro. La mina mantuvo su actividad hasta 1978, cerrando debido a la baja rentabilidad de la explotación del mineral.

Actualmente la principal actividad socioeconómica de esta zona es la ganadería vacuna. Aunque el turismo rural y de naturaleza ha cobrado importancia, sobre todo desde la declaración del Parque Natural de Somiedo como Reserva de la Biosfera, atrayendo a senderistas y aficionados a la observación de fauna y flora.

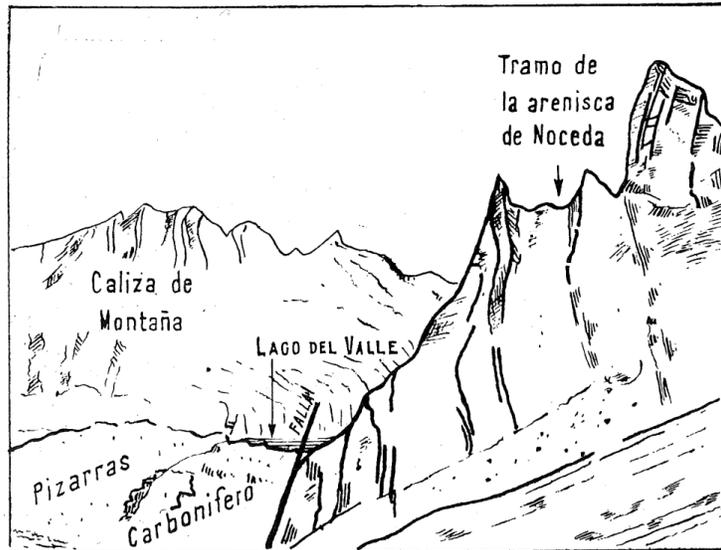


Figura 3: Dibujo del Lago del Valle, de sus alrededores y materiales [2]



Figura 4: Ortofoto de 2021, Sistema de Información Territorial e Infraestructura de Datos Espaciales de Asturias [7].

1.3. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es analizar la evolución mineralógica del Lago del Valle durante el último siglo partiendo de un testigo sedimentario.

Por otro lado, los objetivos específicos son:

Identificar y analizar semicuantitativamente las principales fases cristalinas presentes en la columna de sedimento, con especial atención a la distribución de los distintos grupos minerales.

Establecer una cronología de los cambios sedimentarios mediante la aplicación de un modelo de datación que permita contextualizar temporalmente las variaciones observadas.

Correlacionar la evolución mineralógica con los resultados de los análisis geoquímicos y con parámetros físicos del testigo, como el color y la textura.

Interpretar los cambios en los procesos de sedimentación y relacionarlos con eventos internos (biogeoquímicos, hidrológicos) o externos (climáticos, antrópicos) que hayan afectado al sistema lacustre.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Conceptos básicos de cristalografía

Un estado cristalino se caracteriza por la repetición periódica a largo alcance de átomos, iones o moléculas. Para describir matemáticamente esta periodicidad en el espacio, se utiliza la red de Bravais. En ella, los átomos se distribuyen en celdas unitarias, definidas como la unidad estructural más pequeña de un sólido cristalino que, al repetirse periódicamente mediante operaciones de traslación en la red, genera todo el cristal [8].

En función de la disposición geométrica de la celda unitaria, un sistema cristalino puede ser definido como cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclínico, trigonal o hexagonal. Por otro lado, dependiendo de la disposición de los puntos dentro de la celda unitaria, se le asigna un tipo específico de red de Bravais. Existen en total catorce tipos de redes de Bravais, organizadas en los siete sistemas cristalinos mencionados, que representan las únicas formas posibles de ordenar periódicamente puntos en el espacio tridimensional respetando las simetrías cristalográficas. Según la distribución de los puntos, la celda puede ser: primitiva (P), centrada en las bases (C), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y romboédrica (R) [8].

Asimismo, la red cristalina se organiza en familias de planos cristalográficos que contienen de forma periódica los puntos de la red. Los planos de una misma familia pasan por puntos situados en posiciones equivalentes por simetría. Estos planos son paralelos y equidistantes entre sí, separados por una distancia conocida como distancia interplanar (d_{hkl}), donde hkl son los índices de Miller que identifican cada plano [8].

Por otra parte, la identidad química y la estructura específica del cristal están determinadas por el motivo: el conjunto de átomos, iones o moléculas que se repiten y asocian a cada punto de la red [8].

2.2. Producción de rayos X

Los rayos X presentan longitudes de onda comprendidas entre 0.1 y 100 Å, lo que los sitúa en un rango comparable al de las distancias interatómicas. Esta propiedad los hace especialmente útiles para el estudio de estructuras cristalinas mediante técnicas como la difracción de rayos X.

En un tubo de rayos X, la radiación se genera al acelerar electrones desde un cátodo hacia un ánodo mediante la aplicación de un campo eléctrico. El cátodo está constituido por un filamento incandescente, mientras que el ánodo se compone de un material metálico, comúnmente cobre o molibdeno.

Cuando los electrones acelerados impactan contra el blanco metálico del ánodo, se produce una rápida deceleración, fenómeno que da lugar a la denominada radiación de frenado o Bremsstrahlung. Si los electrones incidentes poseen una energía igual o superior a la diferencia de energía entre niveles electrónicos internos del átomo del ánodo, pueden expulsar electrones de sus capas más profundas. Esta ionización origina una reestructuración electrónica: los electrones de capas externas descienden para ocupar los niveles vacantes, emitiendo fotones (rayos X) con energías características del material del ánodo. Este fenómeno genera el llamado espectro característico, en el cual se observan líneas espectrales bien definidas superpuestas a un fondo continuo conocido como radiación blanca, producido por la desaceleración de los electrones y dependiente del voltaje de aceleración [8].

Cada elemento tiene su espectro característico propio, determinado por su configuración electrónica única. En el caso del cobre, utilizado en este estudio, las transiciones más comunes son: $K_\alpha = 1,54187\text{\AA}$ y $K_\beta = 1,39225\text{\AA}$.

2.3. Interacción de los rayos X con una muestra pulverizada

En la técnica de difracción de rayos X en polvo, una vez generada la radiación en el tubo, esta incide sobre la muestra policristalina. Los rayos X interactúan principalmente con los electrones de los átomos que componen la muestra. Dado que los electrones son partículas cargadas, la radiación electromagnética incidente induce su oscilación, generando una dispersión elástica de la radiación (es decir, con la misma frecuencia e intensidad que la onda incidente) en forma de ondas esféricas.

Como los electrones están distribuidos periódicamente dentro de los cristales de la muestra, las ondas dispersadas por cada electrón se superponen, generando interferencias constructivas o destructivas en función de la diferencia de fase entre ellas. La aparición de picos de intensidad, máximos de difracción, en el difractograma es debido a esta interferencia constructiva, y las condiciones necesarias para que se produzcan están descritas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

En difracción de rayos X en polvo es fundamental el uso de la Ley de Bragg ya que permite establecer una relación entre la longitud de onda de la radiación incidente (λ), el ángulo de difracción (θ) y la distancia interplanar del cristal (d_{hkl}). El parámetro n indica el orden de difracción. La expresión para la distancia interplanar depende del sistema cristalino que describa, por ejemplo, para un sistema ortorrómbico es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

El factor de forma atómico, denotado como f , describe la capacidad de un átomo para dispersar la radiación X incidente. Debido a la distribución espacial de sus electrones, el átomo no actúa como una fuente puntual, y el valor de f disminuye con el ángulo de dispersión. Para ángulos pequeños, se cumple que $f \approx Z$, donde Z es el número atómico del átomo [9].

Mientras, el factor de estructura, F_{hkl} , cuantifica la interferencia entre las ondas dispersadas por todos los átomos en una celda unitaria. Se define como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3)$$

donde f_j es el factor de forma del átomo j , y (x_j, y_j, z_j) son sus coordenadas fraccionarias en la celda unitaria.

La intensidad del pico de difracción correspondiente al plano (hkl) es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (4)$$

Localizando los picos de Bragg en el patrón de difracción, se determinan sus posiciones angulares e intensidades. A partir del ángulo de difracción y utilizando la ecuación de Bragg, Ec. (1), se calcula la distancia interplanar d_{hkl} .

Una vez obtenidos los valores de d_{hkl} , se procede a ajustarlo a las expresiones de la distancia interplanar, para todos los índices de Miller, encontrando así el sistema cristalino que corresponde. Esto permite determinar a su vez los parámetros de red del cristal.

Finalmente, los datos experimentales obtenidos se comparan con las bases de datos cristalográficas, con el fin de encontrar coincidencias y identificar la fase cristalina presente en la muestra.

2.4. Mineralogía

Este trabajo parte de los conocimientos de litología de la zona en la que se encuentra el lago de estudio. Partiendo de ello, se espera encontrar en los sedimentos ciertos minerales, lo cual facilitará la identificación de las principales fases cristalinas contenidas en los sedimentos del lago y estudiar su evolución con el tiempo y, por consiguiente, con la profundidad.

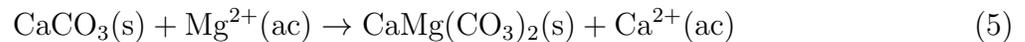
Como se mencionó, el lago y su cuenca vertiente se encuentran sobre las Formaciones Valdeteja, caracterizada por sedimentos carbonatados, y San Emiliano, constituida por pizarras,

lutitas y areniscas. Por lo que es esperable que los sedimentos del lago contengan los siguientes minerales: dolomita, calcita, illita y cuarzo.

Los sedimentos carbonatados están formados por minerales con el ión carbonato (CO_3^{2-}) combinado con uno o más cationes metálicos, como el calcio (Ca^{2+}) en el caso de la calcita (CaCO_3) o su polimorfo aragonito, o calcio y magnesio (Mg^{2+}) en el caso de la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Estos sedimentos, con la diagénesis dan lugar a rocas calizas y dolomías (rocas sedimentarias de tipo químico o bioquímico).

La calcita es carbonato cálcico cristalizado en un sistema trigonal. Además de calcita, la caliza puede contener otros carbonatos, trazas de magnesita, y pequeños porcentajes de minerales como arcillas o hematita.

Por su parte, la dolomita presenta el mismo sistema cristalino (trigonal) que la calcita. La dolomita se puede formar por precipitación química o bioquímica, o posteriormente, mediante un proceso que consiste en el intercambio iónico del calcio por magnesio en una roca caliza preexistente. Las reacciones de dolomitización [10] que representan este proceso pueden ser:



o

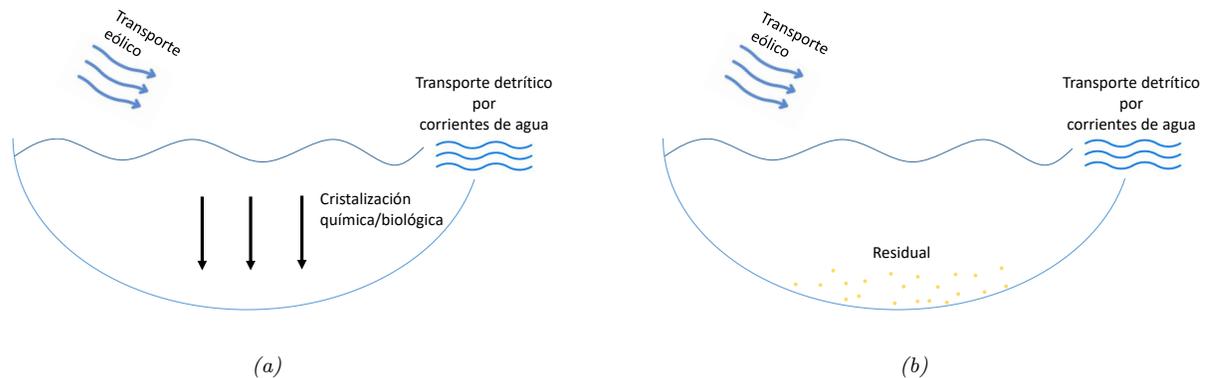
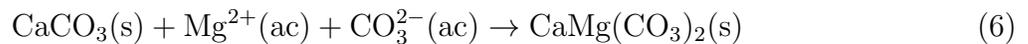


Figura 5: Esquemas del lago y posibles motivos por los que se pueden encontrar los minerales dolomita y calcita (a), e illita y cuarzo (b), entre sus sedimentos.

Existen tres principales vías por las que la calcita y la dolomita pueden depositarse en el fondo del lago, esquematizadas en la Figura 5a:

A través de ríos o canales que transporten material detrítico (fragmentos de rocas preexistentes por las que circula la corriente de agua), por transporte eólico de partículas carbonatadas

y por precipitación química o biológica directamente en el lago, por ejemplo mediante la calcificación biológica generada por organismos.

Por parte de la Formación de San Emiliano, aparecen pizarras, lutitas y areniscas. La pizarra es una roca metamórfica homogénea, originada mediante la modificación de rocas preexistentes en el interior de la Tierra bajo condiciones de elevada presión y temperatura. Generalmente se origina partir de lutitas, rocas arcillosas o rocas ígneas y contiene minerales como cuarzo, clorita, moscovita y sericita.

Las lutitas son rocas sedimentarias, formadas principalmente por materiales arcillosos, como la illita y otros filosilicatos, así como por granos microscópicos de cuarzo. Las areniscas están constituidas principalmente por granos de cuarzo.

Por lo tanto, además de la fracción arenosa-arcillosa residual que suelen contener las calizas, en la zona aparecen también rocas siliciclásticas, que contienen minerales como el cuarzo o la illita. La illita es un mineral arcilloso, es decir, un filosilicato, subclase de los silicatos. Su fórmula química es: $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$.

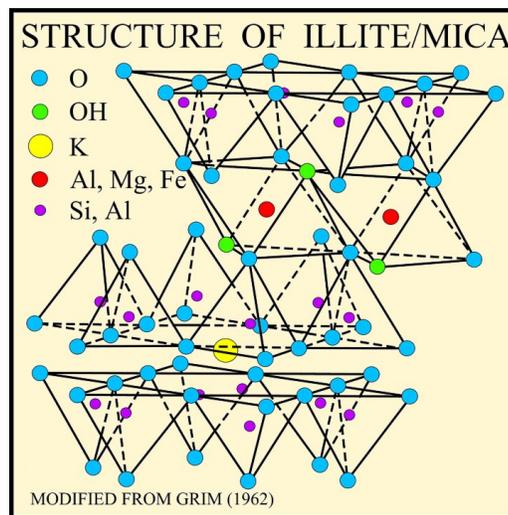


Figura 6: Estructura de la illita[11].

La illita cristaliza en un sistema monoclinico con una estructura laminar organizada en tres capas (Figura 6). La primera y la tercera están formadas por tetraedros de SiO_4 , aunque parte de los Si^{4+} son sustituidos por Al^{3+} , lo que produce una carga neta negativa. La segunda capa, la intermedia, está formada por octaedros de Al^{3+} coordinados con oxígeno y grupos hidroxilo (OH^-). Estas láminas se unen por potasio. Globalmente, la illita es neutra, pero son sus distribuciones de carga parcial por laminas las que atraen cationes, entre ellos metales pesados, para aumentar su estabilidad. Otra característica de la illita es que es un mineral de grano muy fino, con partículas de tamaño inferior a 2 micras, lo que implica que sus fragmentos

pueden permanecer en suspensión en el agua durante largos periodos.

El cuarzo (SiO_2) es un silicato con un sistema cristalino trigonal a temperatura ambiente. Está presente en una gran variedad de rocas, principalmente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Todas las rocas de la zona de estudio contienen cuarzo. El cuarzo que encontramos en el lago es residual (proviene de rocas preexistentes y es resistente a la meteorización), en tanto que la illita es un mineral secundario que procede de la alteración de silicatos precedentes.

Tanto el cuarzo como la illita, sean minerales residuales y/o secundarios, pueden encontrarse en el lago por dos motivos: haber sido transportados en pequeñas cantidades por el aire o por haber sido transportados por un río o arroyo (Figura5b). En el caso de las arcillas, ya en el lago pueden haberse depositado por floculación (agregación de partículas hasta alcanzar una cierta masa).

3. Métodos experimentales

3.1. Metodología extracción columna de sedimento

En 2021 se extrajeron varios testigos de sedimento del fondo del Lago del Valle. Para la extracción del testigo de sedimento, se accedió al lago mediante una embarcación hinchable con motor eléctrico. La obtención de la columna se realizó utilizando un sondeador de pistón (Figura 7). Este dispositivo consta de una abrazadera en la que se engancha un tubo cilíndrico de policarbonato, que es el que se introduce en el sedimento del lago por medio de un pistón que golpea la abrazadera por gravedad. Este pistón se levanta mediante poleas desde la embarcación y se deja caer por gravedad, introduciéndose el tubo en el sedimento. Una vez alcanzada la profundidad deseada, se procede a la extracción, levantando todo el dispositivo desde la embarcación. El dispositivo tiene un mecanismo que bloquea la salida del tubo una vez quede fuera del sedimento, evitando así que el sedimento se pierda por gravedad. La extracción de varios testigos es necesaria porque algunos de los análisis consume mucha materia y con la masa de un solo testigo no es viable la investigación planeada.



Figura 7: Toma del testigo de sedimento.

Tras la extracción del testigo, se procedió a dividirlo mediante un dispositivo con guillotina que permite cortar la columna en rebanadas de 1 cm de grosor, Figura 8. Cada una de estas rebanadas se deposita en un bote de muestras (Figura 9) para su posterior secado y tratamiento. Es conveniente subdividir las muestras inmediatamente después de obtenerlas, en vez de en el laboratorio, para que no sufran alteraciones durante el transporte.



Figura 8: División del testigo en muestras de un centímetro.



Figura 9: Proceso de división del testigo en muestras de un centímetro.

3.2. Difracción de Rayos X en polvo

Para identificar los materiales cristalinos principales presentes en las muestras, se ha realizado una caracterización cristalográfica mediante difracción de rayos X (DRX). Para ello, se empleó el difractómetro Bruker D8 Advance, perteneciente al departamento CITIMAC de la Universidad de Cantabria (Figura 10), que opera bajo una geometría Bragg-Brentano θ - θ . Esta configuración implica que tanto el haz incidente como el haz difractado forman ángulos iguales respecto a la superficie de la muestra, gracias al movimiento coordinado de los brazos del goniómetro. Este modelo permite trabajar en un rango angular comprendido entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$, con pasos angulares mínimos de 0.0005° , lo que ofrece una alta resolución en la adquisición de datos [12].

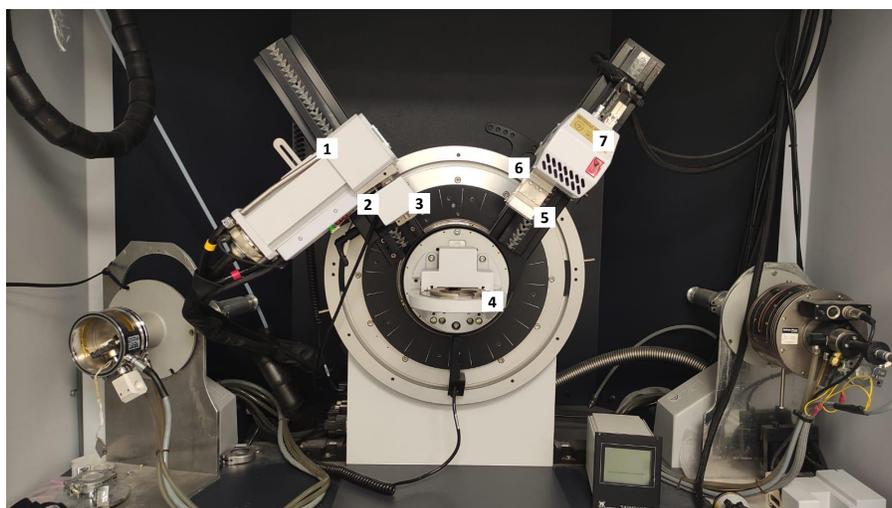


Figura 10: Detalle de difractómetro de rayos x modelo Bruker D8 Advance. (1) Fuente de rayos x, (2) rendija motorizada, (3) rendijas de Soller, (4) soporte del portamuestras, (5) rendijas de Soller (6) filtro β de níquel de 0.5 mm, (7) detector Lynxeye

Las muestras en polvo se colocaron en un portamuestras de metacrilato (Figura 11), el cuál se inserta en el soporte del difractómetro horizontalmente. Este soporte cuenta con un sistema de muelle que garantiza la correcta altura y alineación de la muestra con respecto al haz incidente. Para minimizar la orientación preferente de los cristales en polvo, el portamuestras gira al rededor de su eje durante la toma de medidas, a una velocidad constante de 15 rpm.

Se empleó radiación K_α del cobre ($\text{Cu } K_\alpha$), con una longitud de onda de 1.5418 \AA . Para la eliminación de la componente K_β , se utilizó un filtro de níquel de 5 mm, ubicado en el brazo rotador del detector. Además, el detector Lynxeye cuenta con capacidad de discriminación energética, lo que reduce significativamente las señales no deseadas, como la fluorescencia y la radiación K_β , mejorando así los límites de detección y cuantificación[13].

Tanto el brazo del detector como el del emisor cuentan con rendijas de Soller. Las rendijas



Figura 11: (A) Portamuestras de metacrilato, (B) soporte portamuestras del difractómetro.

Soller están compuestas por un conjunto de láminas paralelas y equidistantes que coliman la radiación en el eje axial, reduciendo la divergencia axial sin afectar significativamente la intensidad del haz en el plano de medida [8]. Por otro lado, en el brazo de la fuente se encuentra una rendija motorizada que permite controlar la intensidad del haz y el ancho de los picos de difracción.

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, en un intervalo angular de 2θ de entre 10° y 80° , con pasos de 0.03° y un tiempo de adquisición de 1 segundo por paso.

3.3. Software

El software utilizado para la identificación de las fases a partir de los datos de difracción de rayos X en polvo fue Crystal Impact Match!. Este programa permite comparar los patrones de difracción experimentales con bases de datos que contienen patrones de referencia, facilitando así la identificación de las fases cristalinas principales presentes en la muestra.

Una vez importados los datos de difracción, el software corrige automáticamente la contribución de la radiación de fondo y detecta los picos principales del difractograma. Además, para mejorar la calidad del análisis, permite modificar manualmente la línea de base y añadir, eliminar o desplazar picos según sea necesario.

Para optimizar la búsqueda de fases, Crystal Impact Match! permite aplicar filtros en la identificación y añadir información adicional sobre la muestra, como fases conocidas o elementos previamente detectados.

El análisis semicuantitativo se realiza de forma automática siempre que se hayan identificado al menos dos fases coincidentes. En ese caso, el software estima la proporción relativa de cada fase, expresada en porcentaje en peso.

Aunque el software también ofrece la posibilidad de realizar un análisis cuantitativo mediante refinamiento de Rietveld, en este trabajo no se consideró necesario, dado que el análisis realizado no requiere un nivel de precisión tan elevado.

El patrón de referencia empleado proviene de la base de datos Crystallography Open Database (COD), seleccionando únicamente compuestos inorgánicos. Esta decisión permite reducir los tiempos de procesamiento, ya que se excluyen los compuestos orgánicos, que no son de interés en este estudio.

El análisis semicuantitativo se basa en el método RIR (Reference Intensity Ratio), que consiste en comparar la intensidad de los compuestos presentes en la muestra con un patrón de corindón. Este patrón es "virtual", es decir, no es necesario que el corindón esté presente en la muestra analizada. Los valores utilizados corresponden al cociente I/I_c donde I es la intensidad del pico más intenso de la fase analizada y I_c la del pico más intenso del corindón [14].

3.4. Procedimiento análisis químico

Como se explicó previamente, una vez extraída la columna de sedimento del lago, se procedió a tomar muestras individuales a intervalos regulares de 1 cm, a lo largo de toda su longitud. Estas muestras se analizaron químicamente con el objetivo de evaluar, entre otros, la variación en la concentración de metales pesados a lo largo del perfil sedimentario. Cada muestra fue secada en un horno a baja temperatura para eliminar el contenido de humedad sin modificar su composición química. Posteriormente, las muestras se molieron por separado con el fin de homogeneizarlas y facilitar la disolución de sus componentes sólidos mediante descomposición química.

Una vez preparadas, las muestras se enviaron a un laboratorio especializado donde se llevó a cabo una digestión ácida total, liberando todos los metales presentes en la matriz sedimentaria. Este procedimiento consiste en tratar una alícuota de muestra en un recipiente resistente, generalmente de teflón, utilizando un sistema de digestión por microondas bajo condiciones controladas de temperatura y presión, conforme a protocolos estandarizados. La combinación de ácidos empleada para disolver la fracción mineral, especialmente los silicatos, incluye ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF).

Una vez completada la digestión ácida, los extractos obtenidos se utilizaron para determinar las concentraciones de metales pesados mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

El ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), permite identificar y cuantificar elementos traza de forma muy precisa y rápida. La muestra, líquida, es secada, vaporizada,

atomizada e ionizada, convirtiéndola en un aerosol de partículas sólidas. Es inyectada a un plasma muy caliente (6000-7000k) que provoca la excitación de átomos y la ionización. El espectrómetro de masas separa los iones generados según su relación masa/carga, permitiendo detectar los elementos presentes y su cantidad [15].

3.5. Modelo de datación

Otro de los sondeos se empleó para la datación. Se tomaron muestras de sedimento de 1 cm de grosor a diferentes alturas de una de las columnas extraídas en el Lago del Valle, las cuales fueron enviadas a un laboratorio para establecer un modelo de datación basado en los isótopos ^{137}Cs y ^{210}Pb , mediante espectrometría gamma. El ^{137}Cs es un isótopo radiactivo artificial generado principalmente por las pruebas nucleares realizadas durante el siglo XX, con una presencia notable a partir de los años 50 y un máximo de deposición hacia finales de los años 60. Debido a su vida media de 30,17 años, resulta útil para datar sedimentos recientes.

Por su parte, el ^{210}Pb es un isótopo radiactivo natural que se genera a partir del decaimiento radiactivo del radón (^{222}Rn), que es un gas noble presente en la atmósfera. Con una vida media de aproximadamente 22,3 años, permite datar sedimentos de hasta 100-150 años de antigüedad. Para su interpretación se empleó el modelo de Tasa de Suministro Constante [16], que supone que cada año se deposita la misma cantidad de este isótopo sobre la Tierra.

Además, se utilizó la técnica de Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS) para medir las concentraciones de ^{14}C , lo que permite datar materiales orgánicos de mayor antigüedad. Esta técnica fue posible, gracias a que en uno de los sondeos se encontró materia orgánica.

De este modo, se construyó un modelo que proporciona la edad de los sedimentos más recientes en función de la profundidad.

4. Resultados y análisis

Se han analizado 24 muestras de sedimento lacustre obtenidas a distintas profundidades. Las muestras fueron recolectadas a intervalos de 1 cm. En este trabajo, al referirnos a la profundidad de sondeo, lo haremos en relación con la distancia al "techo" de cada muestra. Por ejemplo, la muestra que contiene el intervalo de sedimento entre los 58 y 59 cm de profundidad se describe como la muestra a 58 cm.

Con el propósito de ser continuos en el tiempo, se discutirán los resultados partiendo de las muestras más profundas (más antiguas) a las más recientes.

4.1. Difractogramas

En el anexo se incluyen todos los difractogramas obtenidos, aunque para la discusión se han seleccionado cuatro representativos.

De acuerdo con las litologías de las rocas que afloran en la cuenca hidrográfica del lago estudiado, se puede esperar encontrar cuarzo, filosilicatos y carbonatos, no obstante, podría haber otros minerales.

Los difractogramas presentan picos característicos correspondientes a distintas fases cristalinas, localizados en diferentes ángulos de 2θ , resultado de la configuración geométrica Bragg-Brentano del difractómetro. Por esta razón, cuando se haga referencia a la posición de los picos según su ángulo, se estará indicando el valor de dos veces el ángulo θ .

En el difractograma correspondiente a la profundidad de 58 cm, Figura 12, se muestran los picos característicos de cuatro fases cristalinas: el cuarzo, la illita, la dolomita y la calcita.

La dolomita domina el difractograma, presentando su pico principal alrededor de 31° (2θ). Además, se identifican varios picos secundarios de menor intensidad cerca de los 25° , 41° , 45° y alrededor de los 51° , los cuales representan el 71.2 % de la muestra. A partir de los 60° también se aprecian algunos picos, aunque de muy baja intensidad.

El cuarzo se ha identificado con una proporción del 16.7 %, destacando un pico principal próximo a los 26° , seguido de otro alrededor de los 21° . e observan picos secundarios cerca de los 36° , 39° , 50° y varios sobre los 68° , valores de 2θ .

La illita constituye el 10.6 % de la muestra, con picos secundarios notables cerca de los 20° , 28° y varios alrededor de los 35° .

Finalmente, la calcita se identifica por un pico incipiente entre los 29° y 30° , con una proporción aproximada del 1.4 %.

En la Figura 13 se presenta el difractograma correspondiente a una profundidad de 42 cm.

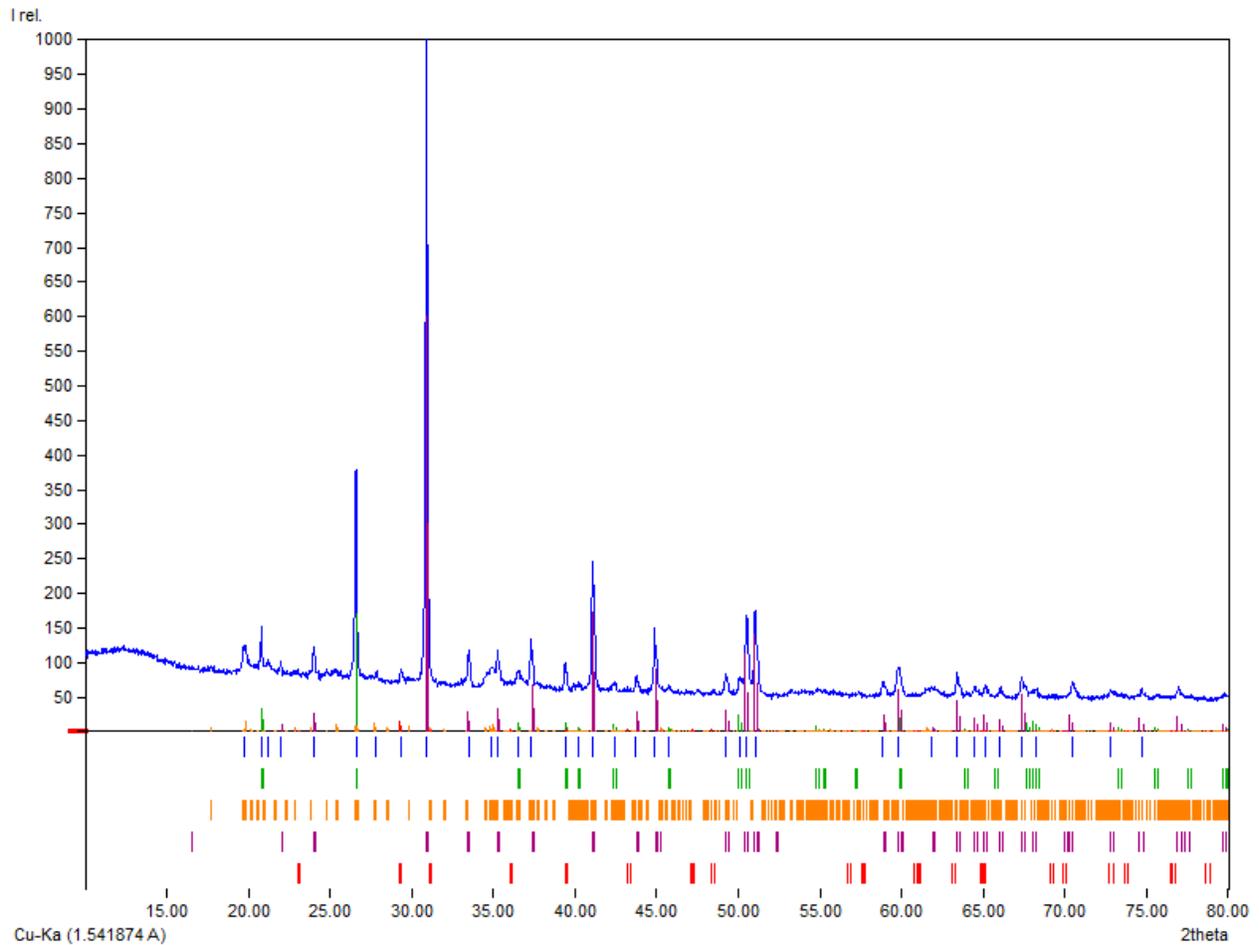


Figura 12: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 58 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

La dolomita continúa siendo la fase mayoritaria, representando el 39.8 % de la muestra, seguida por el cuarzo con un 32.4 %. Se observa un aumento significativo en la proporción de calcita, que alcanza el 17.6 %, lo que se refleja en la aparición de más picos característicos de este mineral. El pico principal de la calcita se localiza alrededor de los 29.5° (2θ), acompañado de otros picos menores, como uno cerca de los 32° y tres más en las posiciones de 2θ de 43°, 48° y 49°.

La illita constituye el 10.3 % de la muestra, con picos secundarios sobre las posiciones de 20°, 23°, 28°, 31°, 35° y 62°.

En el difractograma de la muestra a 30 cm de profundidad, Figura 14, la fase mayoritaria es el cuarzo, con un 69.3 %. Su pico principal, como se mencionó anteriormente, se localiza entre los 26° y 27° (2θ), mientras que un pico de menor intensidad aparece cerca de los 21°.e detectan además múltiples picos alrededor de los 36°, cinco picos entre los 39° y 43°, y otros en los 46°, 50°, 55°, 60° y varios próximos a los 68°.

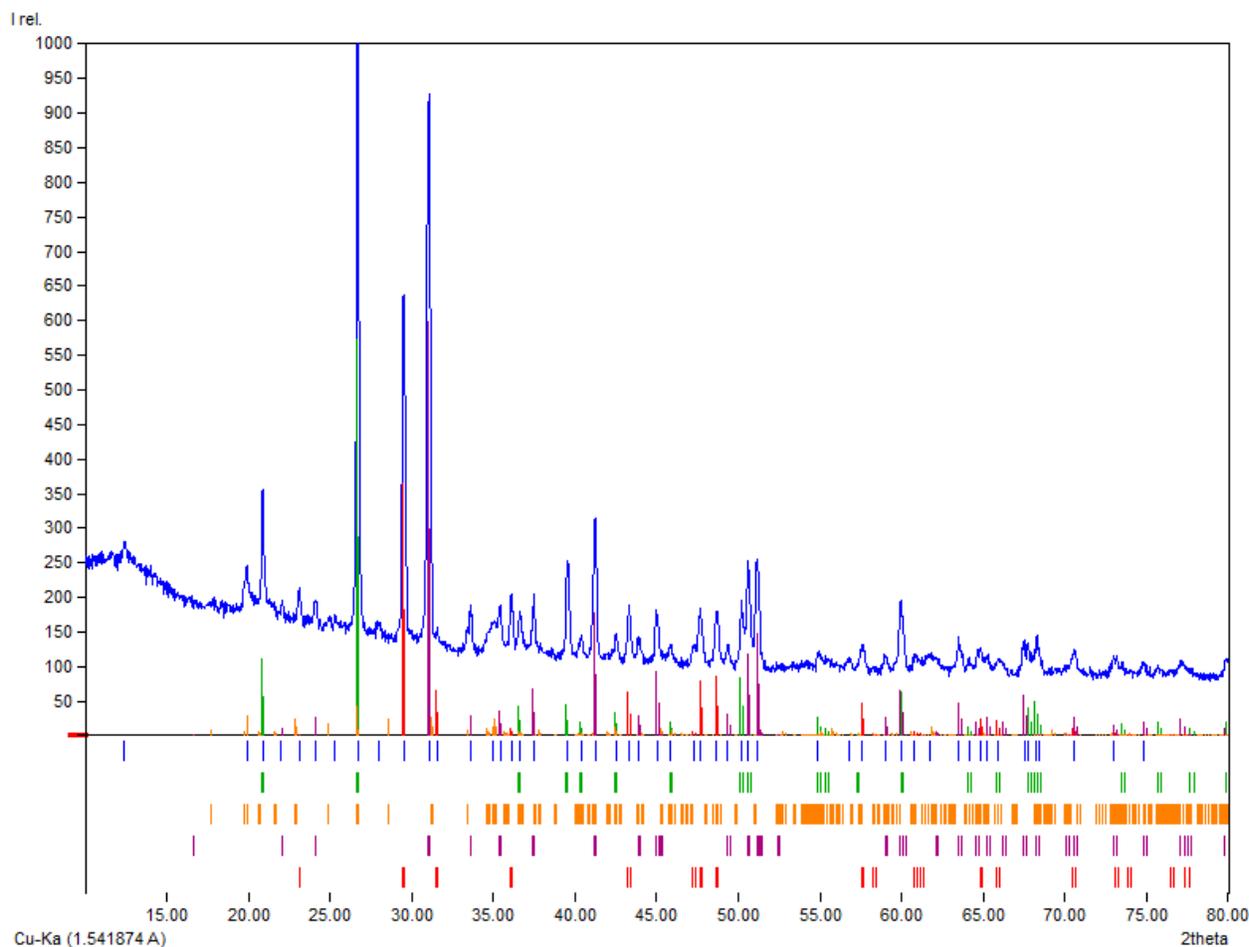


Figura 13: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 42 cm de profundidad en el sondeo. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

La illita representa el 22 % de la muestra, con picos destacados en torno a los 22°, 25°, 28° y 35°. En menor proporción, se ha identificado dolomita (8.7%), cuyo pico principal se sitúa en los 31°.

Por último, la Figura 15 presenta el difractograma de la muestra más reciente, a 22 cm de profundidad. Destaca el pico principal del cuarzo, situado en 26.5° (2θ). Su cantidad es de 48.1 %, seguido en proporción de la illita, con un 44.2 %. Aunque en la illita no destaca un pico principal tan marcado como en las otras fases, en esta figura se aprecia un incremento en la intensidad de sus picos. Por último, se detecta dolomita en una proporción del 7.7 %, apreciable en su pico principal sobre los 31°.

Se consideró la posible presencia de goethita; sin embargo, dado que en ninguna de las muestras su proporción superó el 3 %, se concluyó que su contribución es minoritaria y no relevante para el análisis.

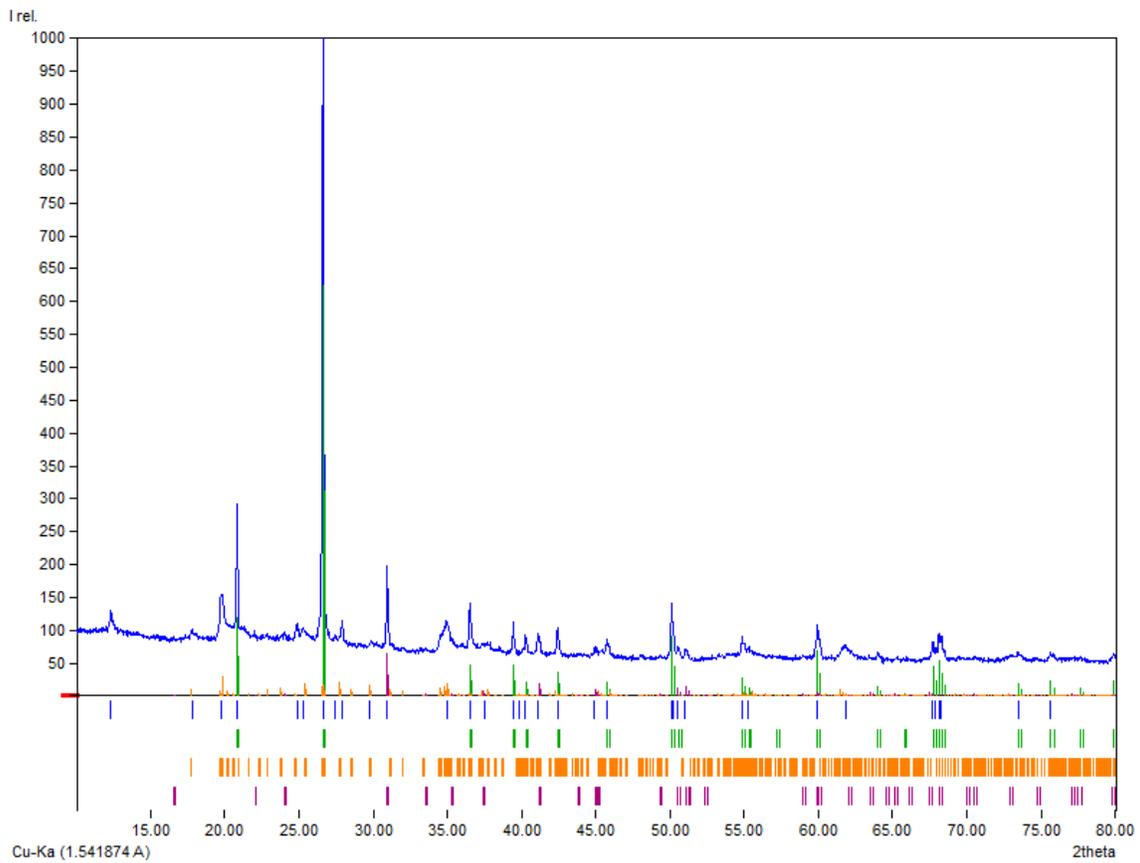


Figura 14: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 30 cm de profundidad en el sondeo. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

En todos los difractogramas, se observa un patrón amplio y difuso para ángulos menores de 17° , esto es indicativo de la presencia de una fase amorfa o de un material con bajo grado de orden cristalino.

La evolución de las fases cristalinas identificadas, junto con la columna de sedimento fechada según el modelo de datación proporcionado, se muestra en la Figura 16.

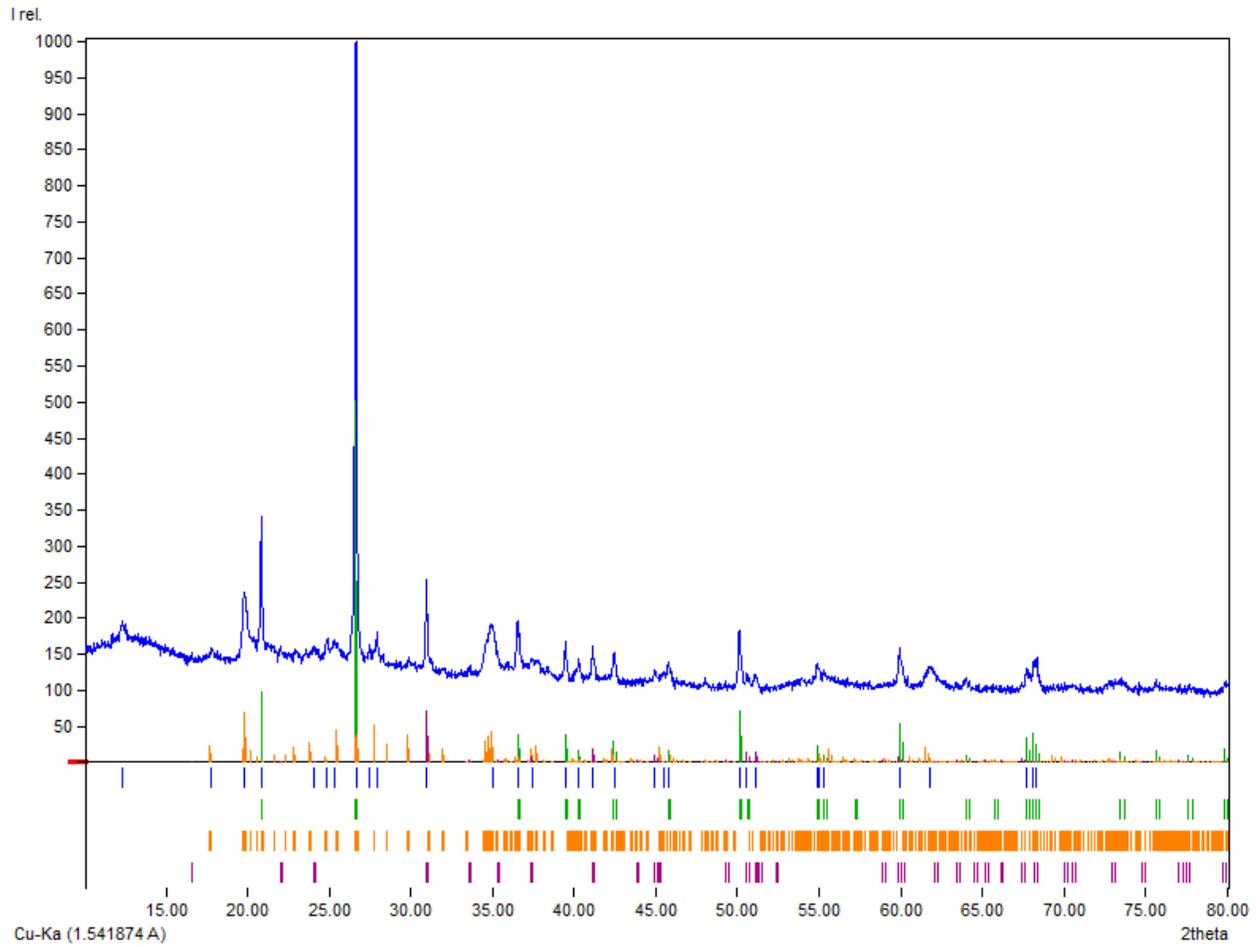


Figura 15: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 22 cm de profundidad en el sondeo. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

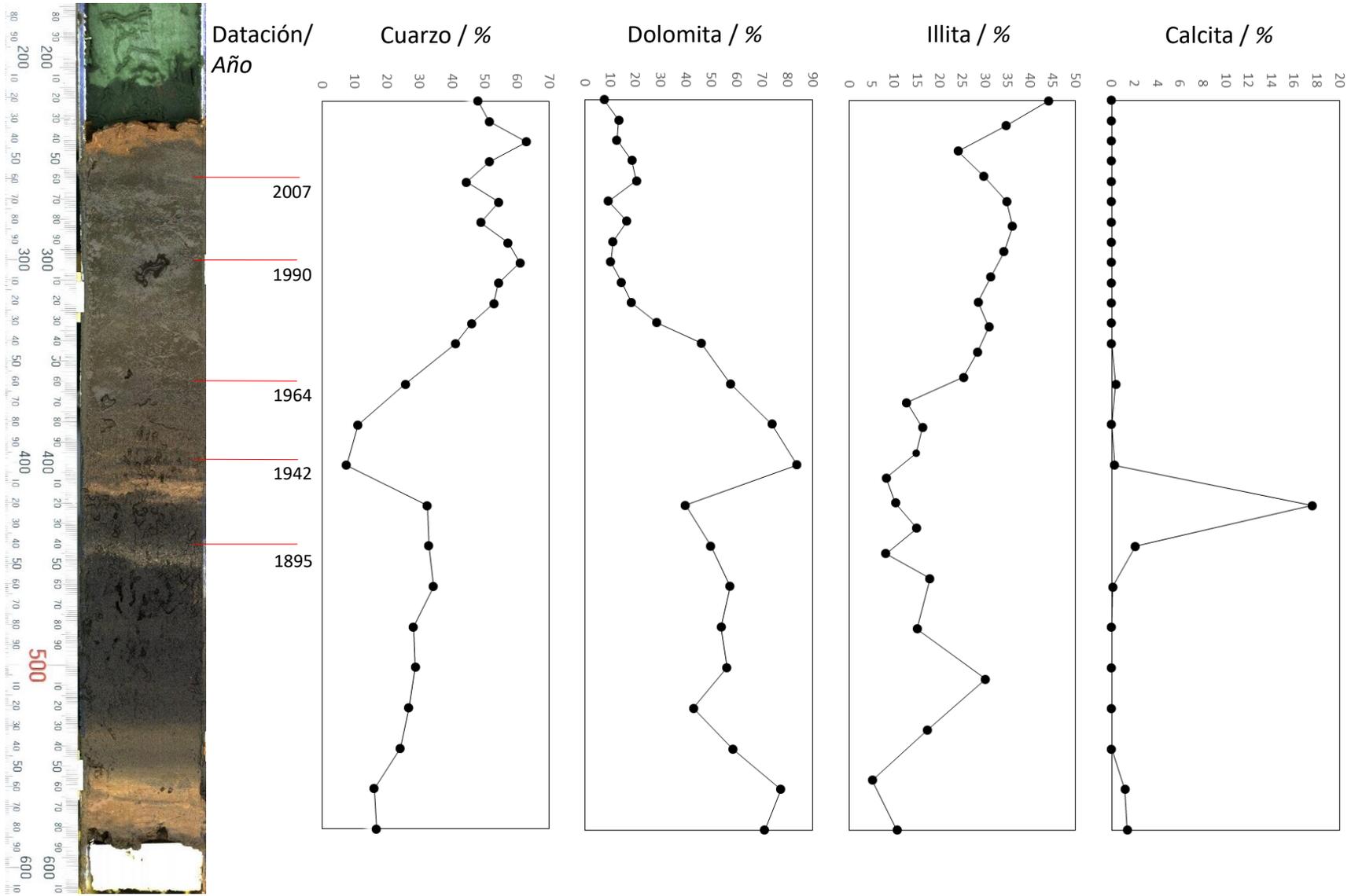


Figura 16: Variación de las cuatro fases principales encontradas en los sedimentos recientes del Lago del Valle puestos a lo largo del testigo.

4.2. Datación

4.2.1. ^{210}Pb

El modelo de datación (Tabla 1) se basó, entre otros parámetros, en los resultados obtenidos para el isótopo de plomo ^{210}Pb mediante espectrometría gamma.

Tabla 1: Modelo de datación de las muestras. La profundidad es a la parte superior de la muestra, siendo la muestra de 1 cm de grosor.

Prof. sondeo techo/ <i>cm</i>	Fecha/ <i>Año</i>	Error/ <i>Año</i>
22	2021	2
24	2016	2
26	2007	3
28	1998	2
30	1990	3
32	1981	3
34	1972	4
36	1964	5
38	1955	6
40	1942	9
42	1924	17
44	1895	46

El perfil de actividad de este isótopo a lo largo del testigo se presenta en la Figura 17, junto con las estimaciones de edad proporcionadas por el modelo. Se observa una tendencia creciente en la actividad específica a medida que se avanza hacia la superficie de la columna de sedimento. Esta evolución es coherente con la vida media del ^{210}Pb , de 22.3 años. En los sedimentos más profundos, la actividad es menor debido a su desintegración y a la ausencia de nuevos aportes. Por el contrario, en los niveles superficiales se observa mayor actividad específica, reflejando la reciente deposición del isótopo.

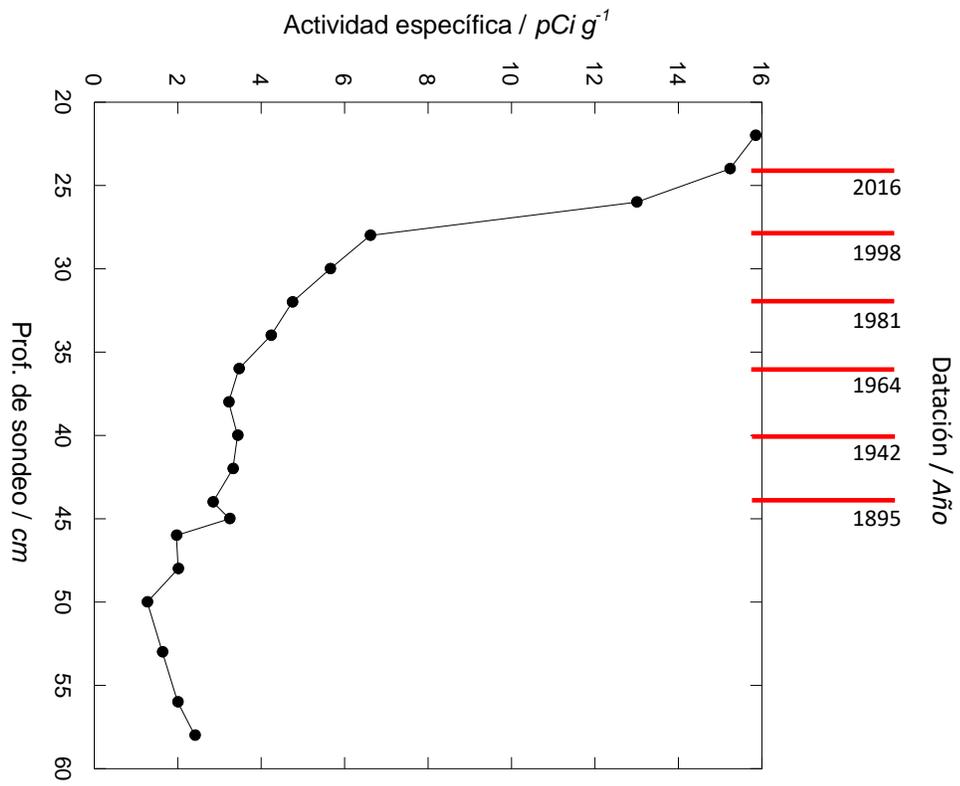


Figura 17: Variación del isótopo ²¹⁰Pb en función de la profundidad y fechado según el modelo de datación.

4.2.2. ^{137}Cs

Junto con la medida de ^{210}Pb se proporcionaron las medidas de ^{137}Cs , Figura 18. Estos datos permiten reforzar el modelo de datación. Se aprecia que prácticamente no existen medidas de este isótopo posteriores a la muestra de 39-40 cm de profundidad, es decir, posteriores a 1954, que es cuando comenzaron las primeras pruebas nucleares a gran escala. Pese a que en 1963 se hizo el Tratado de Prohibición Parcial de Ensayos Nucleares, en la representación gráfica se observa aún cierto incremento hasta la muestra de 34-35 cm, datada en 1972. Este pico coincide con el Tratado sobre Misiles Antibalísticos (Tratado ABM), acuerdo entre EEUU y la Unión Soviética para limitar el número de misiles utilizados contra los misiles de carga nuclear.

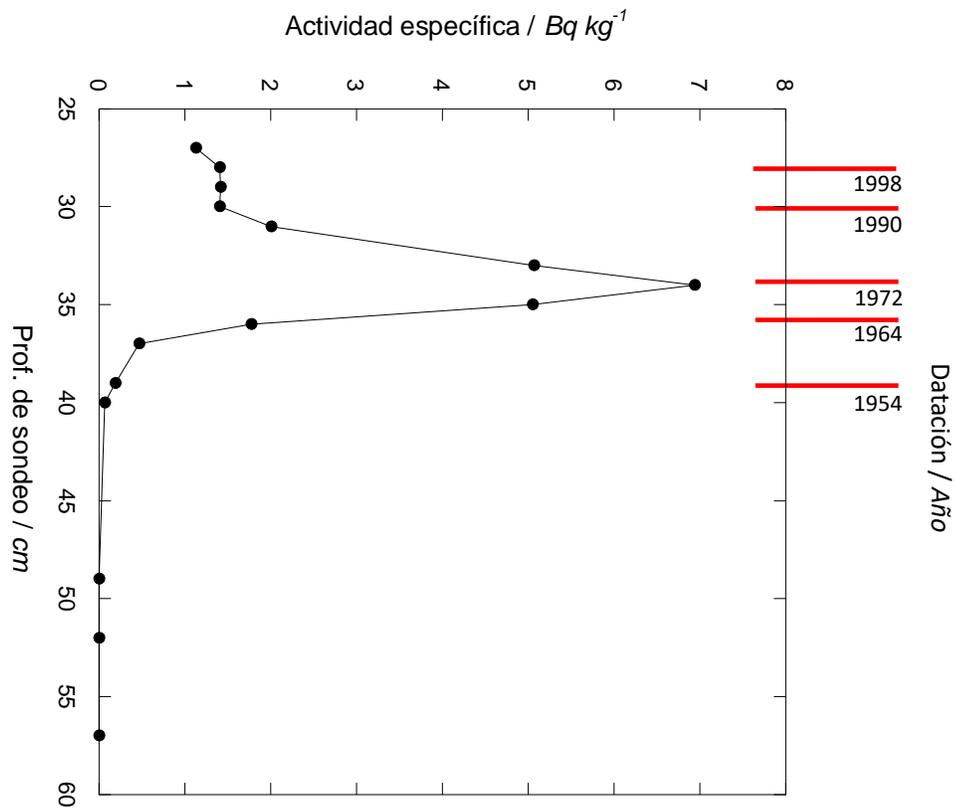


Figura 18: Variación del isótopo ^{137}Cs en función de la profundidad y fechado según el modelo de datación.

4.3. Geoquímica

4.3.1. Isótopos de plomo

El tetraetilo de plomo ($\text{TEL}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$), compuesto del plomo, comenzó a emplearse como aditivo en la gasolina en 1922, con el propósito de aumentar el octanaje (la capacidad detonante del combustible) y amortiguar el golpeteo de las válvulas de los motores [17].

El plomo natural está constituido por cuatro isótopos estables: Pb^{207} , Pb^{208} , Pb^{204} , Pb^{206} . La suma de las concentraciones de estos isótopos representa la cantidad total de plomo presente. En la Figura 19 se muestra la variación de la concentración de plomo en función de la profundidad en el sedimento.

Teniendo en cuenta que el error en las dataciones, mostradas en la Tabla 1, tiende a amplificarse con la profundidad, y observando la Figura 19, la caída en las concentraciones de plomo registrada a 44 cm de profundidad puede explicarse por las obras de recrecimiento del lago, lo que permite fechar este nivel entre 1912 y 1914 y mantenerse compatible con el modelo inicial.

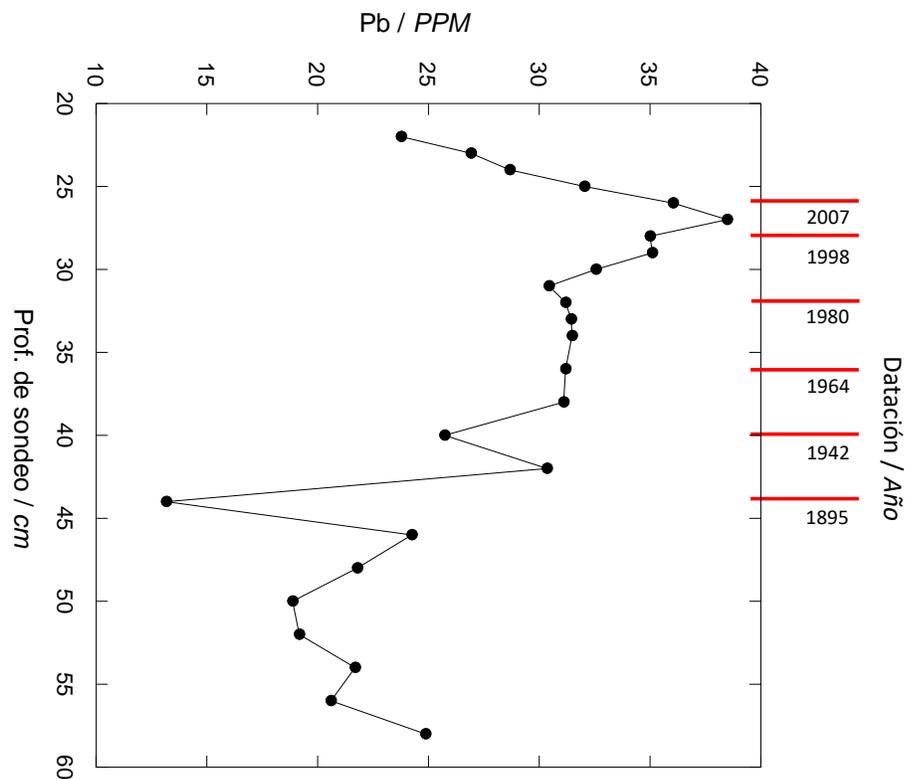


Figura 19: Contribución de los isótopos de plomo Pb^{207} , Pb^{208} , Pb^{204} , Pb^{206} en función de la profundidad. Fechado según el modelo de datación.

También se observa un incremento en las concentraciones de plomo en la muestra corres-

pendiente a los 41-42 cm, que según el modelo de datación se sitúa entre los años 1923 y 1942, lo cual resulta coherente con el inicio del uso de plomo como aditivo en la gasolina. Hasta una profundidad de 31 cm, las concentraciones se mantienen relativamente estables, lo que corresponde aproximadamente al periodo entre 1964 y 1980.

Posteriormente, se aprecia un aumento pronunciado hasta los 27 cm de profundidad, con un pico que se sitúa entre las dataciones de 1998 y 2007. Este incremento podría estar asociado a la mejora de la economía y al aumento significativo en la adquisición de vehículos en España. Tras la muestra situada entre 27-28 cm de profundidad, las concentraciones de plomo descienden bruscamente, en consonancia con la prohibición de su uso en gasolina en 2001.

4.3.2. Otros elementos químicos

En los análisis químicos se han encontrado tendencias directamente relacionadas con las fases cristalinas identificadas en el sedimento. Por ejemplo, la illita $((K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)])$ contiene aluminio y hierro, y su evolución (Figura 20) sigue un patrón similar al observado para este mineral en la Figura 16.

Trayectorias similares se han observado en otros elementos, Tabla (2), aunque en menor medida. Estas correlaciones pueden explicarse por la capacidad previamente mencionada de la illita para atraer cationes entre sus láminas.

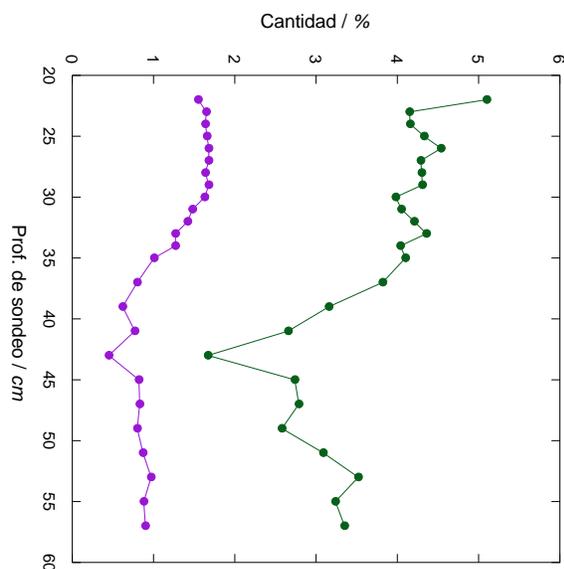


Figura 20: Valores del aluminio (verde) y el hierro (morado) obtenidos en el análisis químico en función de la profundidad y con tendencias similares a las de la illita.

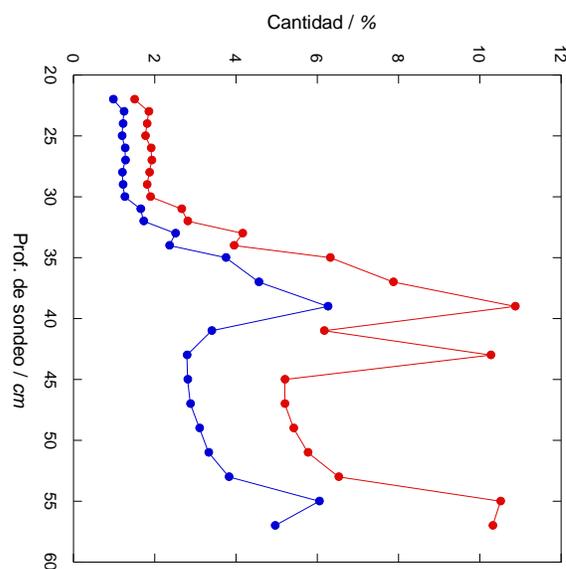


Figura 21: Valores del calcio (rojo) y del magnesio (azul) obtenidos en el análisis químico en función de la profundidad y con tendencias similares a las de la dolomita.

En la Figura 21 se muestra la evolución del calcio y del magnesio, elementos presentes en la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ambos siguen claramente una evolución similar a la del mineral, mostrado en la Figura 16. Aunque se destaca un máximo en las concentraciones de calcio entre los 40 y 45 cm de profundidad, lo que podría corresponderse con el aumento en la proporción de calcita (Figura 16).

En la estructura cristalina de la dolomita pueden quedar espacios parcialmente ocupados debido a defectos del mineral que provocan la atracción electrostática de iones. Por ello, al igual que con la illita, algunos elementos muestran una evolución similar a la de la dolomita. Estos elementos se recogen en la Tabla 3. Sin embargo, el azufre, aunque también aparece en dicha tabla, muestra una tendencia distinta, con un aumento entre los 53 y 43 cm de profundidad.

El cuarzo, al ser un mineral compacto formado por enlaces covalentes fuertes, no favorece la adhesión de otros elementos.

Tabla 2: Análisis químico del K, ZN, Cu, Co y Ba.

Prof. / <i>cm</i>	K \pm 0,01 / %	Zn \pm 0,1 / <i>PPM</i>	Cu \pm 0,01 / <i>PPM</i>	Co \pm 0,1 / <i>PPM</i>	Ba \pm 0,5/ <i>PPM</i>
22	0.15	88.7	24.12	15.4	131.4
23	0.16	94.6	24.91	15.5	109.2
24	0.15	91.5	24.28	15.1	122.5
25	0.16	95.7	23.7	15.1	116.7
26	0.16	103.2	25.24	16	115.1
27	0.17	107.1	25.3	15.9	112.5
28	0.17	105	24.51	16.5	110.3
29	0.17	109.9	24.3	15.3	110.4
30	0.16	99.9	23.07	15.6	105.7
31	0.16	88.6	22.92	13.8	94.6
32	0.15	88.7	23.23	14.3	90
33	0.14	85.6	22.76	13.2	81.9
34	0.14	84.7	22.91	13.5	81.5
35	0.12	74	21.07	12.3	68.8
37	0.1	67.7	19.88	10.8	58
39	0.08	48.4	19.86	9.8	44.4
41	0.1	57	15.6	7.9	47
43	0.07	28.4	8.27	5	34.4
45	0.11	54.1	16.68	8.7	45.6
47	0.12	55.1	17.4	8.5	44.1
49	0.1	47.4	16.23	8.8	41.1
51	0.11	50.2	17.94	8.9	41.1
53	0.12	59.6	24.18	11.4	40
55	0.11	48.9	25.74	14.4	35.9
57	0.11	84.6	28.45	13.5	37.6

Tabla 3: Análisis químico del Mn, P, Ti y S.

Prof. / cm	Mn ± 1 / PPM	P $\pm 0,001$ / %	Ti $\pm 0,001$ / %	S $\pm 0,02$ / %
22	888	0.108	0.002	0.17
23	421	0.085	0.002	0.21
24	511	0.078	0.001	0.19
25	552	0.078	0.002	0.22
26	583	0.084	0.002	0.23
27	549	0.085	0.002	0.21
28	617	0.095	0.002	0.2
29	563	0.093	0.002	0.2
30	536	0.086	0.002	0.19
31	768	0.095	0.002	0.18
32	956	0.105	0.002	0.19
33	1694	0.145	0.002	0.21
34	1527	0.151	0.003	0.21
35	2158	0.142	0.003	0.2
37	3415	0.14	0.003	0.25
39	2603	0.138	0.003	0.18
41	919	0.088	0.002	0.41
43	706	0.058	0.002	0.29
45	767	0.095	0.003	0.53
47	646	0.093	0.004	0.53
49	615	0.081	0.002	0.49
51	666	0.096	0.002	0.42
53	877	0.111	0.002	0.29
55	2687	0.136	0.002	0.13
57	3010	0.138	0.002	0.13

4.4. Interpretación de la evolución mineralógica

Como se ha observado en el análisis mediante difracción de rayos X, a lo largo del perfil sedimentario se han identificado cuatro fases minerales principales: cuarzo, dolomita, illita y calcita.

En la Figura 22 se muestra la variación de la concentración relativa de estas fases minerales en función de la profundidad.

El cuarzo está presente a lo largo de todo el perfil. Es escaso en los niveles más profundos y su concentración aumenta en la parte más reciente de la columna, observando un mínimo hacia la mitad del testigo

La illita también se encuentra en todo el testigo. Aunque su concentración es baja en los niveles más profundos, sigue una tendencia general creciente hacia la parte alta del sondeo, donde alcanza su máximo absoluto en la muestra más reciente, siguiendo una tendencia similar a la del cuarzo.

Por el contrario, la dolomita constituye la fase predominante en los sedimentos más antiguos. Su proporción presenta una tendencia decreciente hacia las capas más superficiales, con un máximo hacia la mitad de la columna, observando una evolución inversa a la del cuarzo.

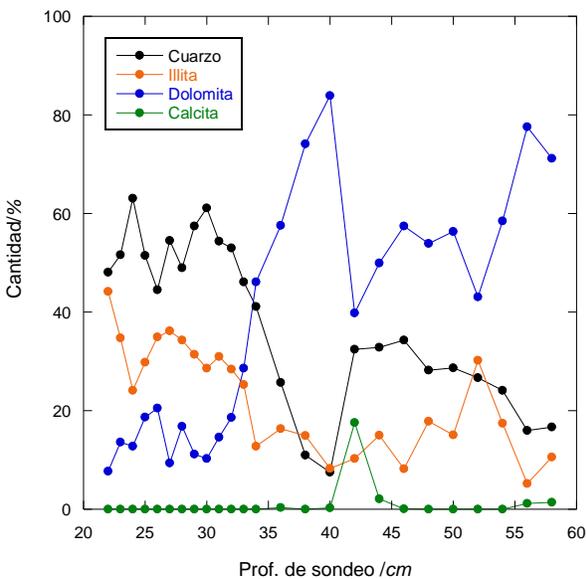


Figura 22: Variación de las cuatro fases principales encontradas en los sedimentos recientes del Lago del Valle en función de la profundidad.

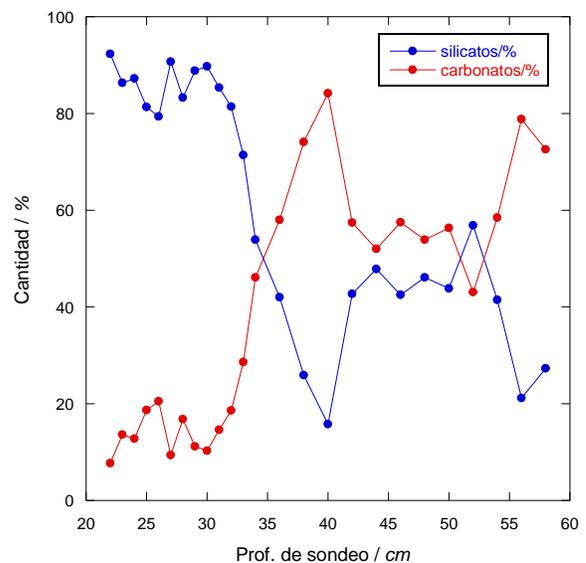


Figura 23: Proporción de los carbonatos (contribución de la calcita y dolomita) frente a los silicatos (illita y cuarzo) en función de la profundidad.

Por su parte, la calcita presenta un comportamiento irregular a lo largo del perfil, es muy escasa o no aparece en el sondeo, a excepción, de las dos muestras más profundas y de un pico

hacia la mitad del perfil, alcanzando su concentración máxima a los 42 cm de profundidad. Este incremento podría estar relacionado con un evento esporádico o con un cambio ambiental localizado, cuya naturaleza requiere un análisis más detallado.

La Figura (23) muestra la proporción de carbonatos (calcita y dolomita) frente a silicatos (illita y cuarzo) en función de la profundidad, facilitando la identificación de tendencias en la distribución mineralógica. Estas tendencias se ven reforzadas por la Figura 16, donde se observa una variación en la coloración de la columna de sedimento, lo cual puede interpretarse como reflejo de los cambios en la composición mineralógica a lo largo del tiempo.

Se distinguen cinco intervalos principales en la sedimentación:

En los centímetros inferiores, predominan los carbonatos, alcanzando valores relativamente elevados Figura 23. En este intervalo, los sedimentos presentan una coloración clara, característica de depósitos ricos en carbonatos.

Desde los 54 hasta los 42 cm, aproximadamente, las proporciones de carbonatos y silicatos tienden a equilibrarse, describiendo un ciclo relativamente estable con pequeñas fluctuaciones. El sedimento adquiere un tono marrón muy oscuro, casi negro, lo cual sugiere un aumento en el contenido relativo de silicatos y especialmente de materia orgánica.

Entre los 42 y 40 cm, se registra un nuevo incremento en la proporción de carbonatos, alcanzando un segundo máximo que coincide con una disminución de los silicatos. Esta fase se manifiesta en el testigo mediante una fina lámina de color claro, similar a la observada en los sedimentos más profundos, podría estar asociada a un evento puntual de mayor acumulación de carbonatos.

Desde los 40 hasta los 30 cm, aproximadamente, se produce una inversión en las tendencias: los silicatos aumentan notablemente, mientras que los carbonatos disminuyen, siendo al rededor de los 35 cm donde la concentración de silicatos supera a la de los carbonatos. El sedimento recupera una coloración predominantemente oscura, aunque menos intensa que en el tramo entre 54 y 42 cm.

A partir de los 30 cm hasta la parte superior del registro, las proporciones de carbonatos y silicatos tienden a estabilizarse según la representación gráfica. Sin embargo, en el testigo, entre los 30 y 25 cm el sedimento adquiere un tono algo más grisáceo, y a partir de los 25 cm se observa nuevamente una lámina clara.

La mayor proporción de sedimentos carbonatados en los niveles antiguos del sondeo puede explicarse por la naturaleza geológica de la zona en la que se encuentra el lago objeto de estudio, caracterizada por la presencia predominante de rocas carbonatadas (calizas y dolomías).

Es posible que cuando la extensión y volumen del lago eran menores (antes de su ampliación) y el caudal significativamente menor, se hubiesen producido condiciones en las que se

hubiesen podido precipitar carbonatos (calcita) y acumulación de materia orgánica (color oscuro dominante en la parte inferior del sondeo). Tampoco es descartable que parte de la calcita sea de origen biogénico.

Aunque la presencia de dolomita podría atribuirse a un proceso de dolomitización, la sustitución de $CaCO_3$ por $CaMg(CO_3)_2$ (reacciones (5) y (6)) requiere una alta saturación en sales disueltas y temperaturas elevadas, superiores a los 50°C [10]. Dado que el lago se encuentra en una zona de alta montaña, en la Cordillera Cantábrica, no es razonable pensar que la dolomita se haya formado por procesos químicos o biológicos. Por tanto, es más plausible que la dolomita sea detrítica y se haya transportado desde el entorno cercano, ya sea por acción del viento o a través de arroyos. Sin descartar cierto aporte eólico, con las condiciones ambientales reinantes (clima y vegetación) la principal fuente serían los flujos hídricos que vierten al lago.

El aumento brusco de los carbonatos en la muestra de 40-41 cm podría deberse a diversos factores, aunque la hipótesis más probable es la relacionada con el recrecimiento del lago, cuyas obras tuvieron lugar entre 1912 y 1914. Según la datación, los sedimentos comprendidos entre los 44 cm y los 42 cm de profundidad corresponden a las primeras dos décadas del siglo XX, lo que podría situar el intervalo en una época inmediatamente posterior que sufre las consecuencias de la modificación del lago. Esta interpretación se ve reforzada por el aumento de calcita registrado en la Figura 22 en la muestra de 42-43 cm de profundidad. Entre las obras realizadas se incluyó la construcción de tres muros, probablemente utilizando roca caliza local, dada la abundancia de este material en la zona. Este aporte externo habría introducido una mayor cantidad de calcita al sistema. Además, probablemente se desvió parte del agua entrante para facilitar las labores de construcción, por lo que se pudieron alcanzar condiciones de mayor confinamiento, más proclives a la precipitación de carbonatos.

Cabe destacar también que este tramo del testigo coincide con la desaparición de muchos elementos del análisis geoquímico, lo que refuerza la idea de una drástica alteración puntual del sistema sedimentario.

Por otro lado, una posible hipótesis para explicar la reducción de carbonatos observada en el registro sedimentario es un aumento en la acidez del agua, es decir, una disminución del pH. Conviene recordar que la acidez del agua se asocia principalmente a CO_2 disuelto y que la disolución de ese gas aumenta a medida que disminuye la temperatura del agua. En este tipo de lagos de montaña es común que existan condiciones que favorezcan la acidez del agua por estas causas.

Por otra parte, la illita, debido a su estructura laminar y a sus distribuciones de carga, tiende a atraer cationes para aumentar su estabilidad, favoreciendo la acumulación de otros elementos, de manera que la principal causa del aumento de los metales pesados en el sedimento estaría

asociado al incremento de las arcillas.

Cabe señalar que el cuarzo (mineral residual), la illita (mineral secundario) y con toda probabilidad la dolomita son de origen detrítico, por lo que su incremento abrupto a partir de la ampliación del lago podría explicarse por la apertura del Canal de La Braña, destinado a aumentar el caudal. Este canal pudo haber facilitado el arrastre de sedimentos ricos en silicatos desde otras zonas. Además, la ampliación de la superficie del lago y el aumento de la exposición de los terrenos colindantes, podría haber facilitado la incorporación de sedimentos cuarzo-arcillos al cuerpo lacustre.

Para conocer con mayor precisión el origen de estos sedimentos, sería recomendable realizar análisis adicionales mediante técnicas complementarias, como el estudio morfológico de los granos.

Sintetizando lo expuesto, se hipotetiza que, inicialmente, el lago, de reducidas dimensiones y con cierto grado de confinamiento, acumula sedimentación detrítica compuesta principalmente por dolomita, cuarzo y arcillas. Posteriormente, se producen unos trabajos de ampliación que suponen una drástica alteración de las condiciones del lago, provocando diversas anomalías mineralógicas y geoquímicas. Estas intervenciones incrementan el volumen de agua del lago, amplían sus márgenes y permiten el acceso de aguas de otras procedencias, lo cual modifica sustancialmente sus características. La entrada creciente de silicatos se plantea como la causa principal de los cambios mineralógicos y geoquímicos observados. Este aumento en el aporte de silicatos podría redundar en mayores tasas de sedimentación, un fenómeno que, además, se está registrando actualmente en distintas regiones del planeta.

5. Conclusiones

En el análisis del testigo sedimentario se identificaron principalmente dos grandes grupos minerales: silicatos y carbonatos. Entre los carbonatos, los minerales predominantes fueron dolomita y calcita, presentes principalmente en los segmentos más profundos del perfil. Estos están asociados tanto a procesos de sedimentación detrítica como a cristalización química o biológica, lo que sugiere condiciones más estables y, posiblemente, mayores tasas de evaporación en el pasado.

A partir de un evento drástico, caracterizado por un aumento significativo de carbonatos, la tendencia cambia, observándose un predominio de silicatos en los niveles superiores del testigo. Este cambio marca una transición en las condiciones sedimentarias del lago.

El modelo de datación aplicado permitió establecer una cronología aproximada de estas variaciones mineralógicas. En particular, se puede datar el aumento puntual de carbonatos en torno al año 1914, coincidiendo con las obras de recrecimiento del Lago del Valle, que incluyeron la construcción de un canal para transportar agua desde otras zonas. Este evento está relacionado con el posterior aumento de silicatos en la parte superior del testigo, interpretado como resultado del transporte detrítico a través del canal.

Asimismo, se ha identificado una correlación clara entre el aspecto físico del testigo (color y textura) y la composición mineral. Los intervalos más oscuros corresponden a sedimentos ricos en silicatos, mientras que las zonas más claras y compactas se relacionan con una alta concentración de carbonatos.

La evolución registrada en el testigo a lo largo del último siglo indica la existencia de fluctuaciones hidrológicas y ambientales, como puede ser cambios en el pH del agua, modificaciones en la morfología del lago, y alteraciones antrópicas en la cuenca. Este estudio pone de manifiesto la importancia de los registros sedimentarios para comprender tanto los procesos naturales del ecosistema lacustre como los impactos humanos, directos e indirectos, que han condicionado su dinámica a lo largo del tiempo.

Referencias

1. Maps, G. *Lago del Valle · 33840 Valle de Lago, Asturias, España* Consultado: 02 julio 2025. https://www.google.es/maps/place/Lago+del+Valle/@40.463104,-4.2159765,5.75z/data=!4m6!3m5!1s0xd36df269d87e695:0x4029a1ad91018b2c!8m2!3d43.0418577!4d-6.1388901!16s%2Fg%2F11g6njytmj?hl=es&entry=tту&g_ep=EgoyMDI1MDYyOS4wIKXMDSOASAFQAw%3D%3D.
2. De Publicaciones Ministerio de Industria y Energía, S. *Mapa Geológico a escala 1:50.000 de España - Explicación de la Hoja 77 (La Plaza(Teverga))* inf. téc. foto 29, 27 (Instituto Geológico y Minero de España, 1982). https://info.igme.es/cartografiadigital/datos/Geo50/memorias/d0_PS50/Memoria77_PS50.pdf.
3. Para la transición ecológica y el reto demográfico, M. *Lago del Valle* Consultado: 15 mayo 2025. <https://www.chcantabrico.es/lagos/lago-del-valle>.
4. Chacón, M. L. M. y De Posada, L. C. S. Espiriféridos (Brachiopoda) del Bashkiriense superior (Pensilvánico) de la formación Valdeteja, Asturias (N de España). *Trabajos de Geología*, 311-346. <https://reunido.uniovi.es/index.php/TDG/article/view/12969/11826> (ene. de 2016).
5. De Publicaciones Ministerio de Industria y Energía, S. *Mapa Geológico a escala 1:50.000 de España - Hoja 77 (La Plaza(Teverga))* inf. téc. (Instituto Geológico y Minero de España, 1982), 28-34. <https://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0077.pdf>.
6. IAIA y EIA. *VII Congreso Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental* inf. téc. (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España, 2013), 33. https://manuelmedioambiente.wordpress.com/wp-content/uploads/2014/07/vii_libro_actas.pdf.
7. De Información Territorial e Infraestructura de Datos Espaciales de Asturias, S. *SITPA* https://sigvisor.asturias.es/SITPA_comparador/.
8. Zavalij, P. y Pecharsky, V. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second edition* 2 ed. 2009, 1-41, 133-144. ISBN: 978-0-387-09578-3 (Springer, nov. de 2008).
9. Stock y Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction* 3.^a ed., 127-140. ISBN: 1-292-04054-8 (Pearson Education Limited, 2014).

10. Machel, H. G. en *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs* (Geological Society of London, ene. de 2004). ISBN: 9781862391666. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02>.
11. Colaboradores de Wikipedia. *Illita - Wikipedia, la enciclopedia libre* Consultado: 19 de junio 2025. <https://es.wikipedia.org/wiki/Illita>.
12. De la Fuente Rodríguez, M. *Supermagnetismo en aleaciones binarias nanométricas de tierras raras* Tesis doct. (Universidad de Cantabria, Santander, 2017), 41.
13. Bruker. *LYNXEYE detectors* Consultado: 20 mayo 2025. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/davinci-components/detectors/LYNXEYE-detectors.html>.
14. Putz, H. y Brandenburg, K. *Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction (Version 3)* 40. <https://www.crystalimpact.de/download/match3/Manual.pdf> (Crystal Impact, Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2023).
15. Thomas, R. *A Beginner's Guide to ICP-MS* (Spectroscopy tutorial, ene. de 2001).
16. Appleby, P. G. en *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Volume 1: Basin Analysis, Coring and Chronological Technique* (eds. Smol, J. P., Birks, H. J. B. y Last, W. M.) 171-203 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001).
17. Colaboradores de Wikipedia. *Tetraetilo de plomo* Consultado: 02 julio 2025. https://es.wikipedia.org/wiki/Tetraetilo_de_plomo.
18. Y Minero de España, I. G. *Mapa Geológico de España 1:50.000. MAGNA. Hoja 76 (Pola de Somiedo)* 1982.

Anexo

LEYENDA

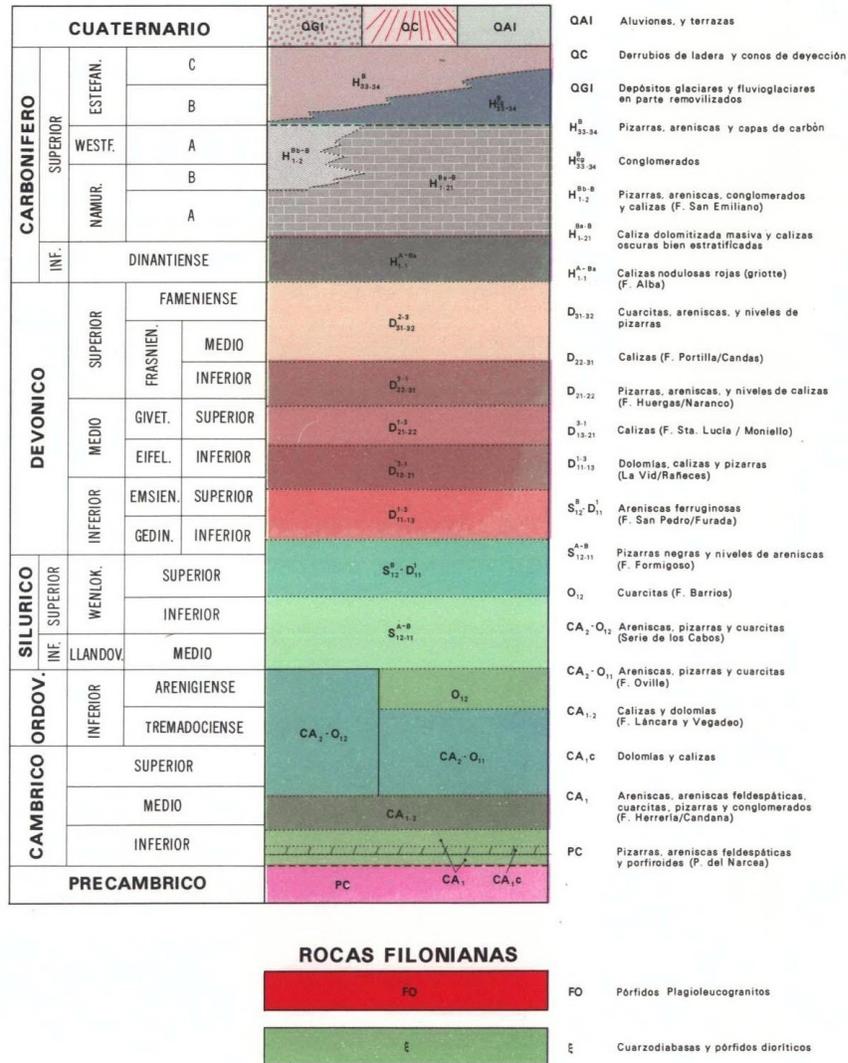


Figura 24: Leyenda del mapa geológico de Pola de Somiedo [18].

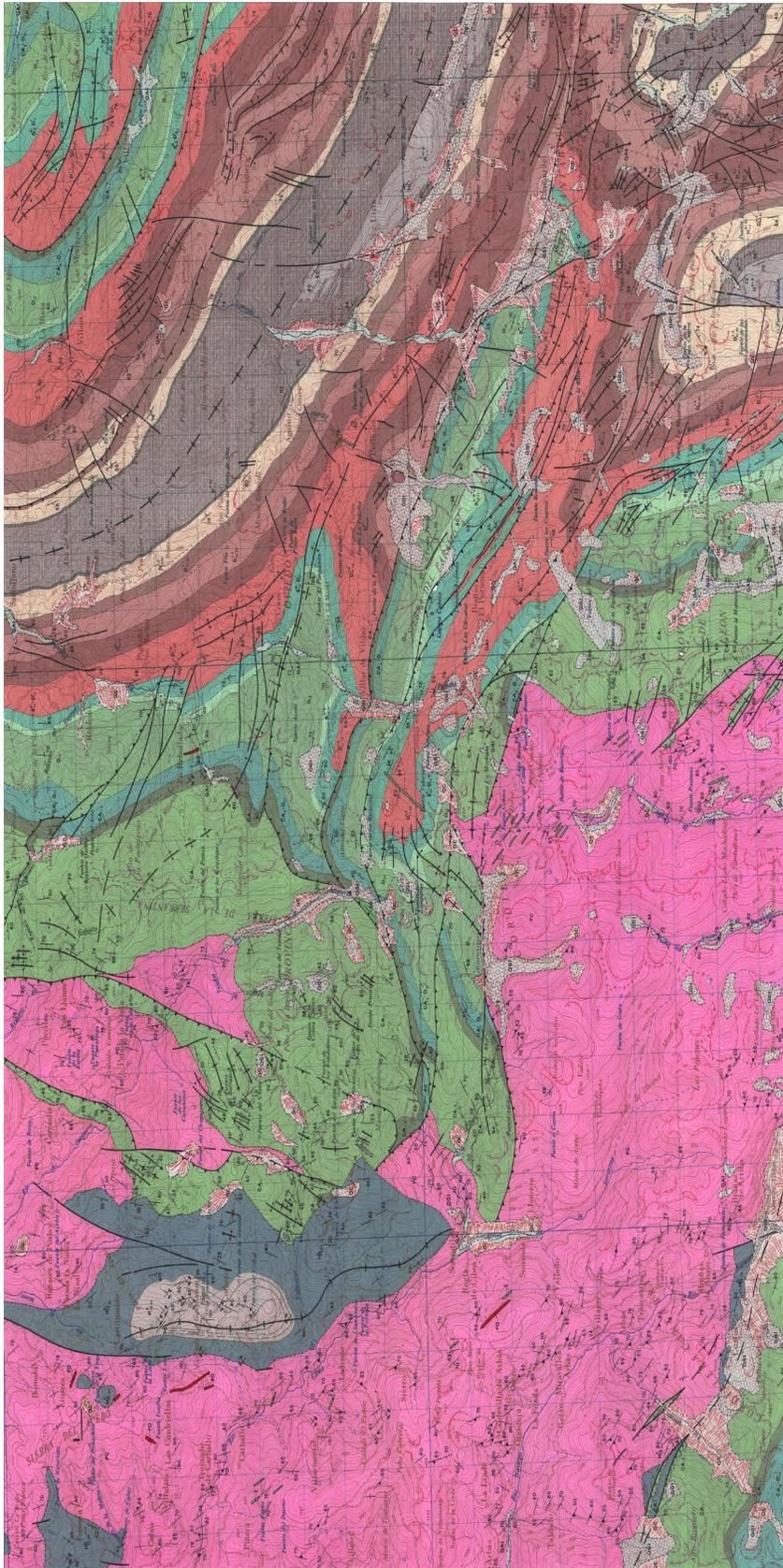


Figura 25: Mapa geológico de Pola de Somiedo [18].

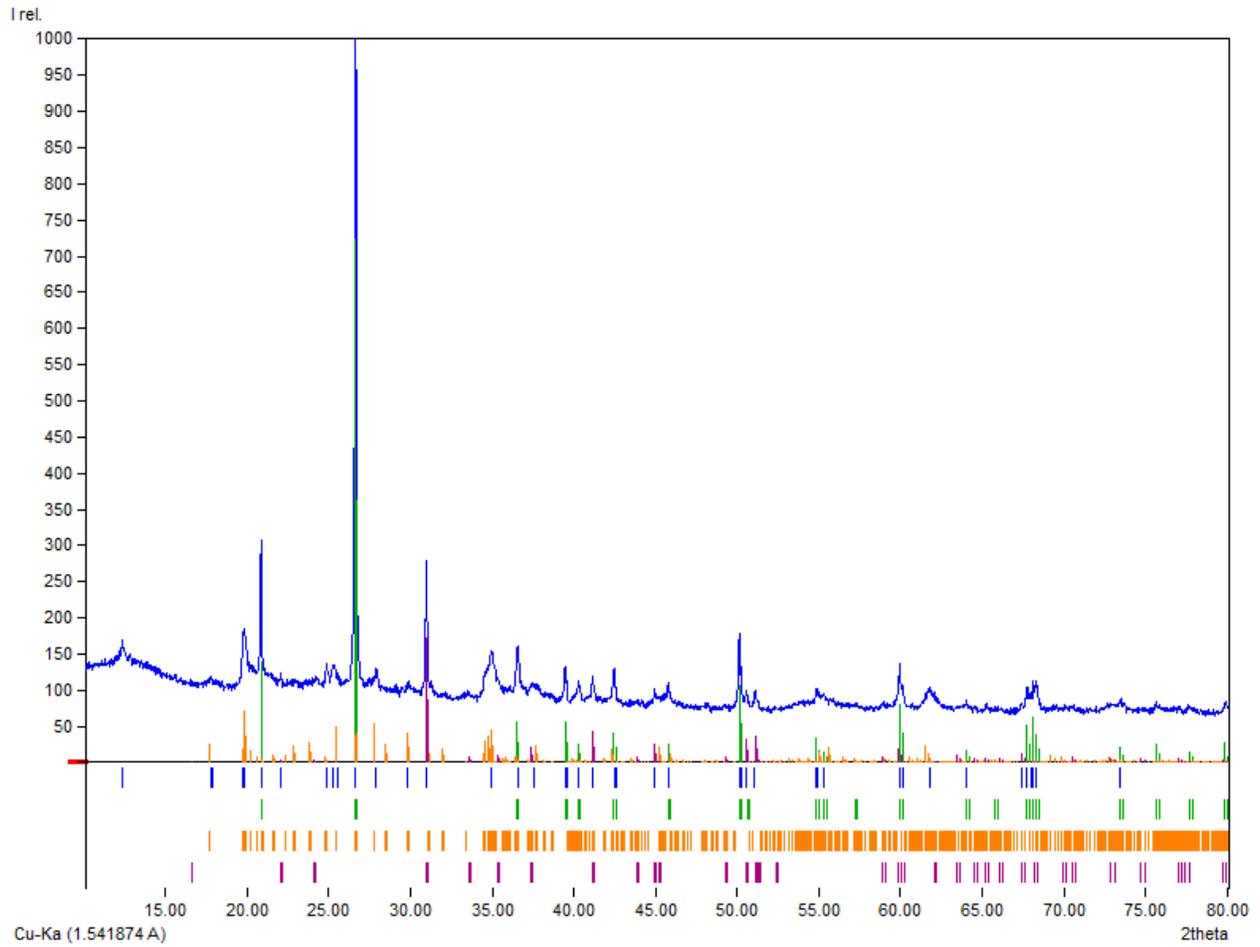


Figura 27: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 23 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

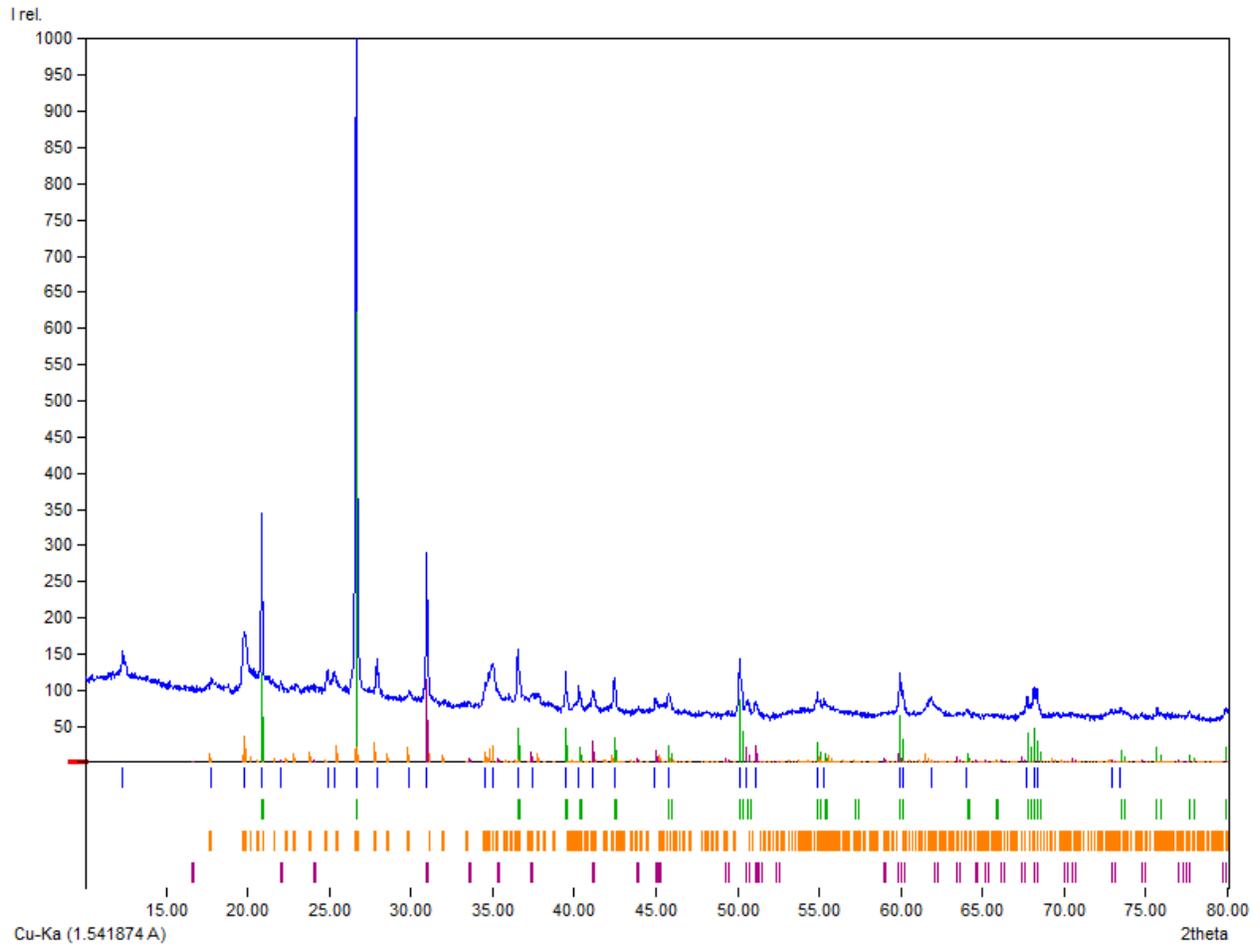


Figura 28: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 24 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

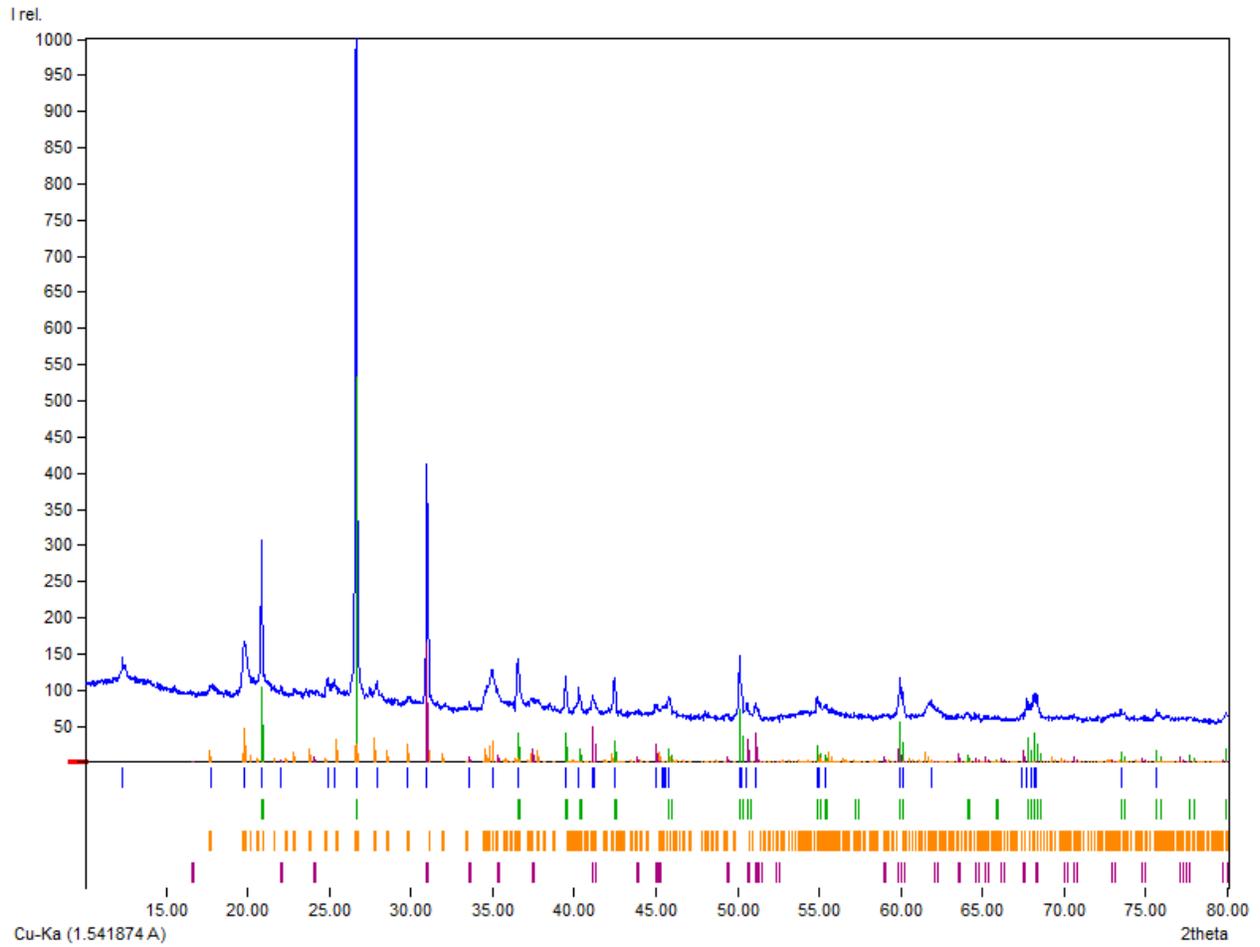


Figura 29: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 25 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

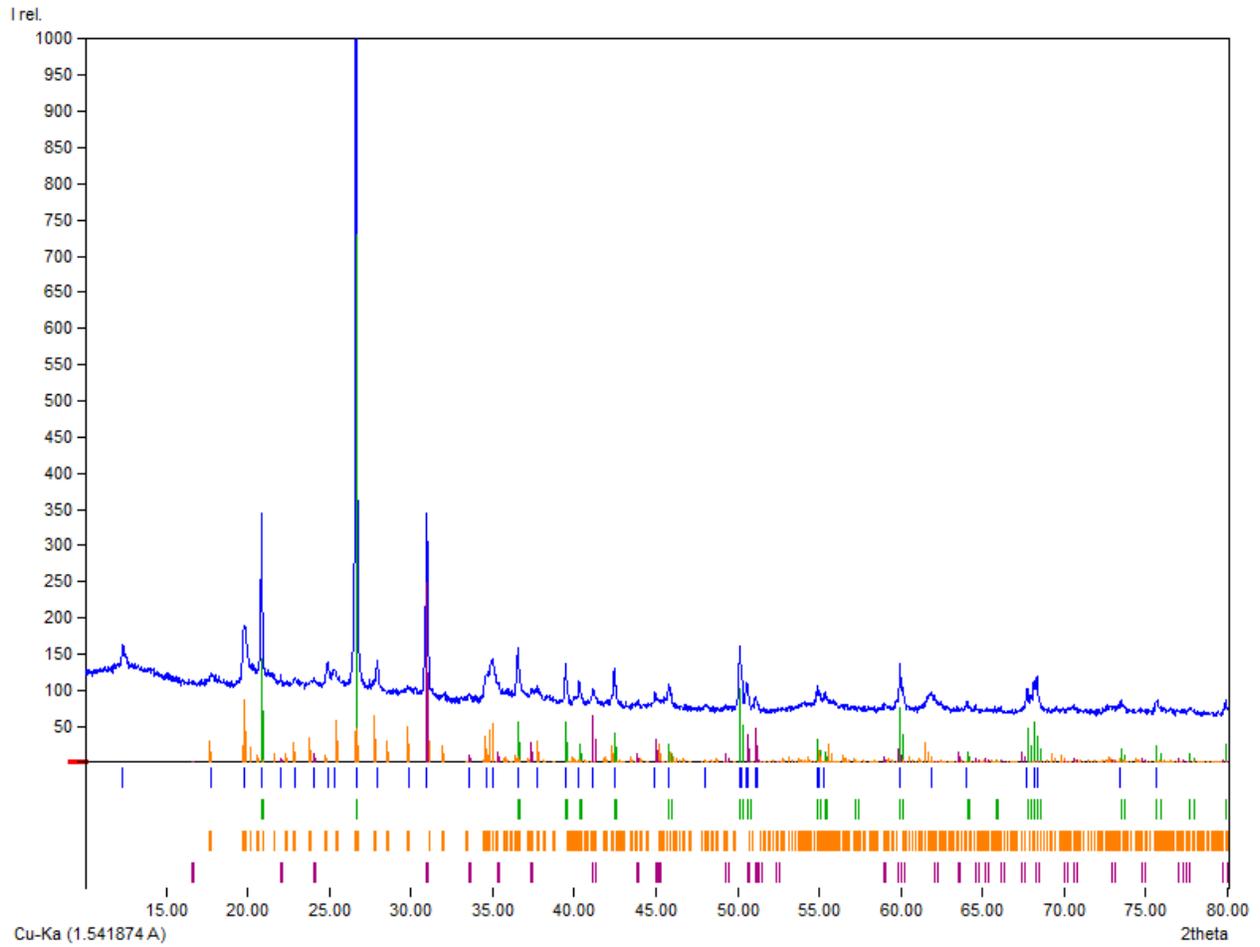


Figura 30: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 26 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

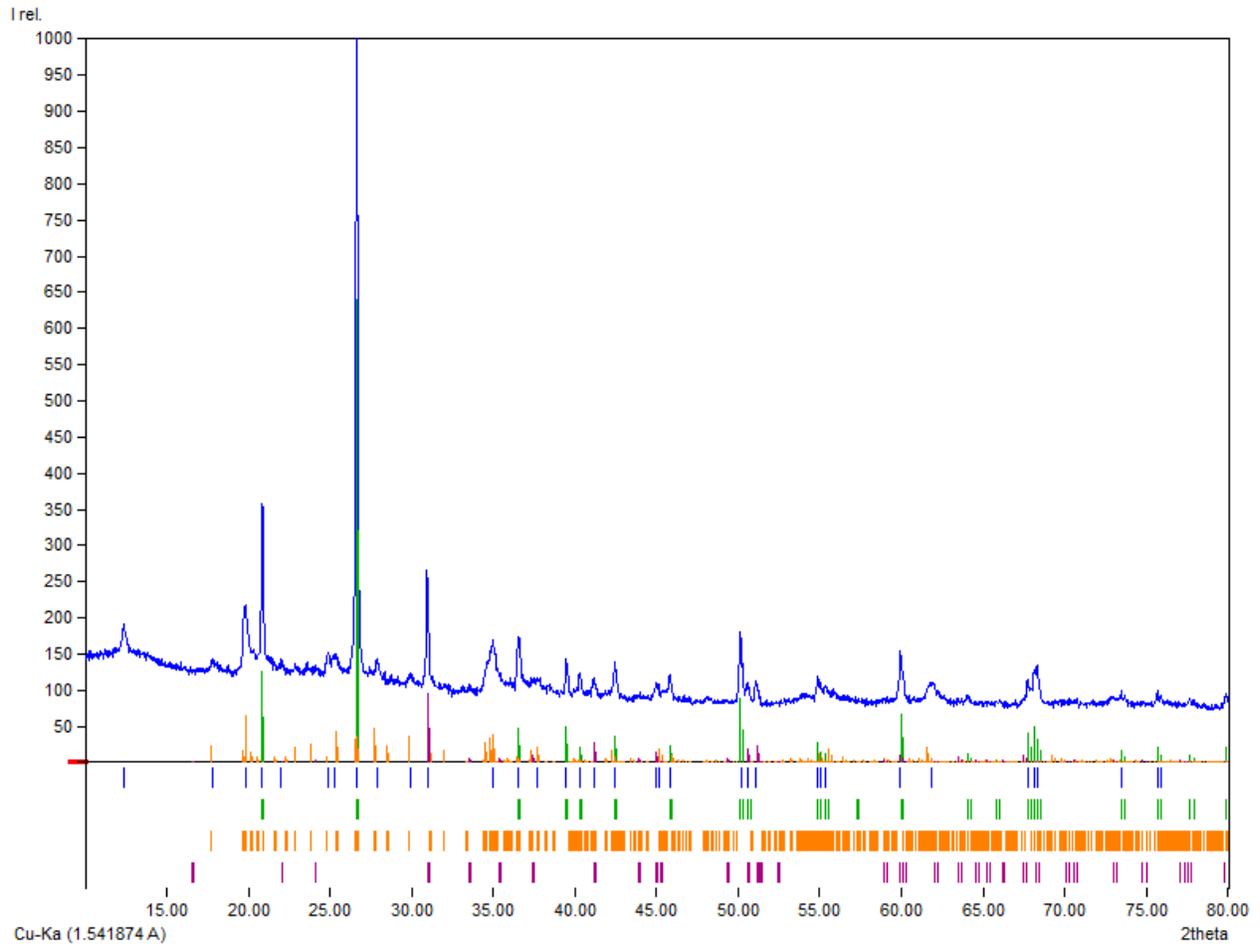


Figura 31: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 27 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

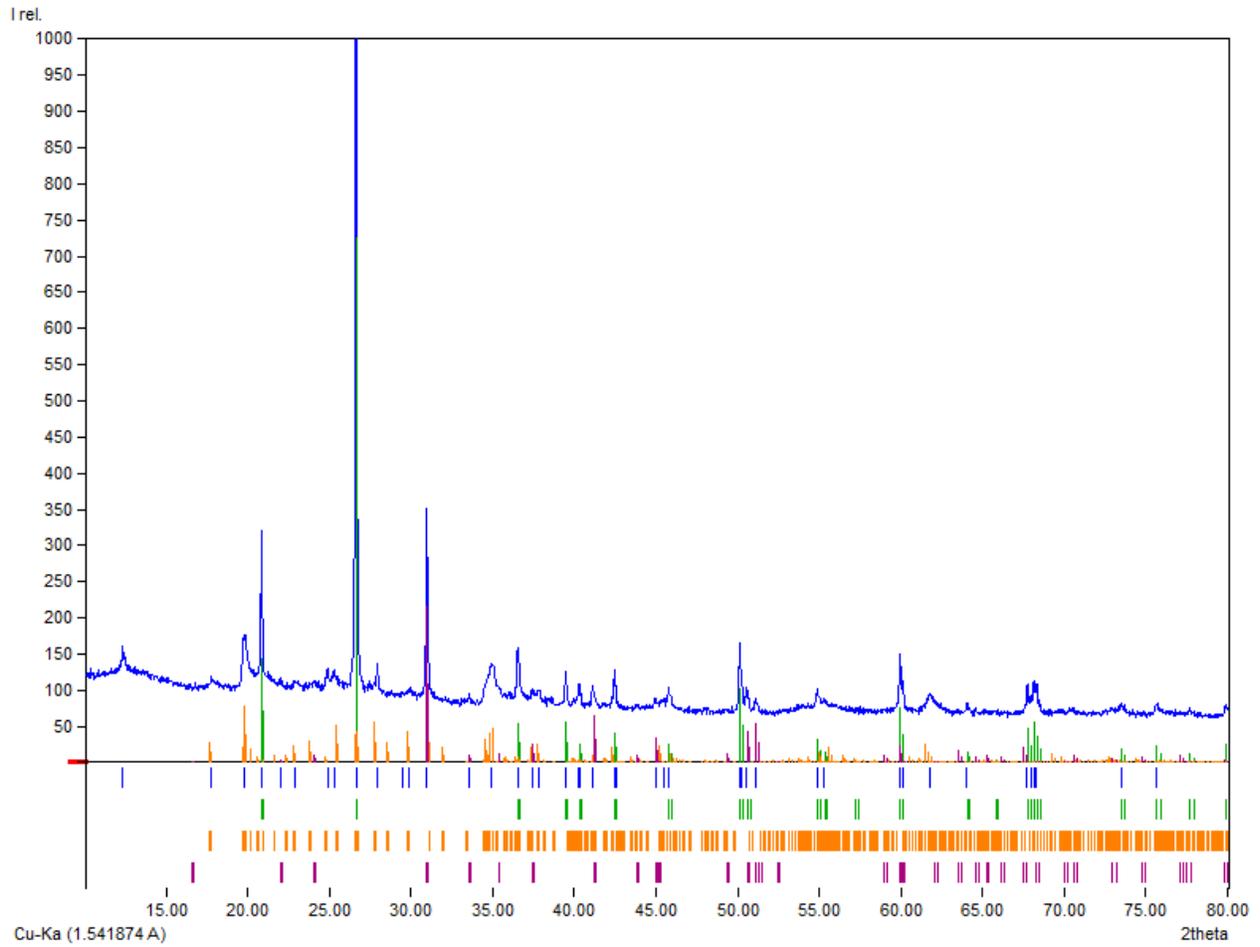


Figura 32: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 28 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

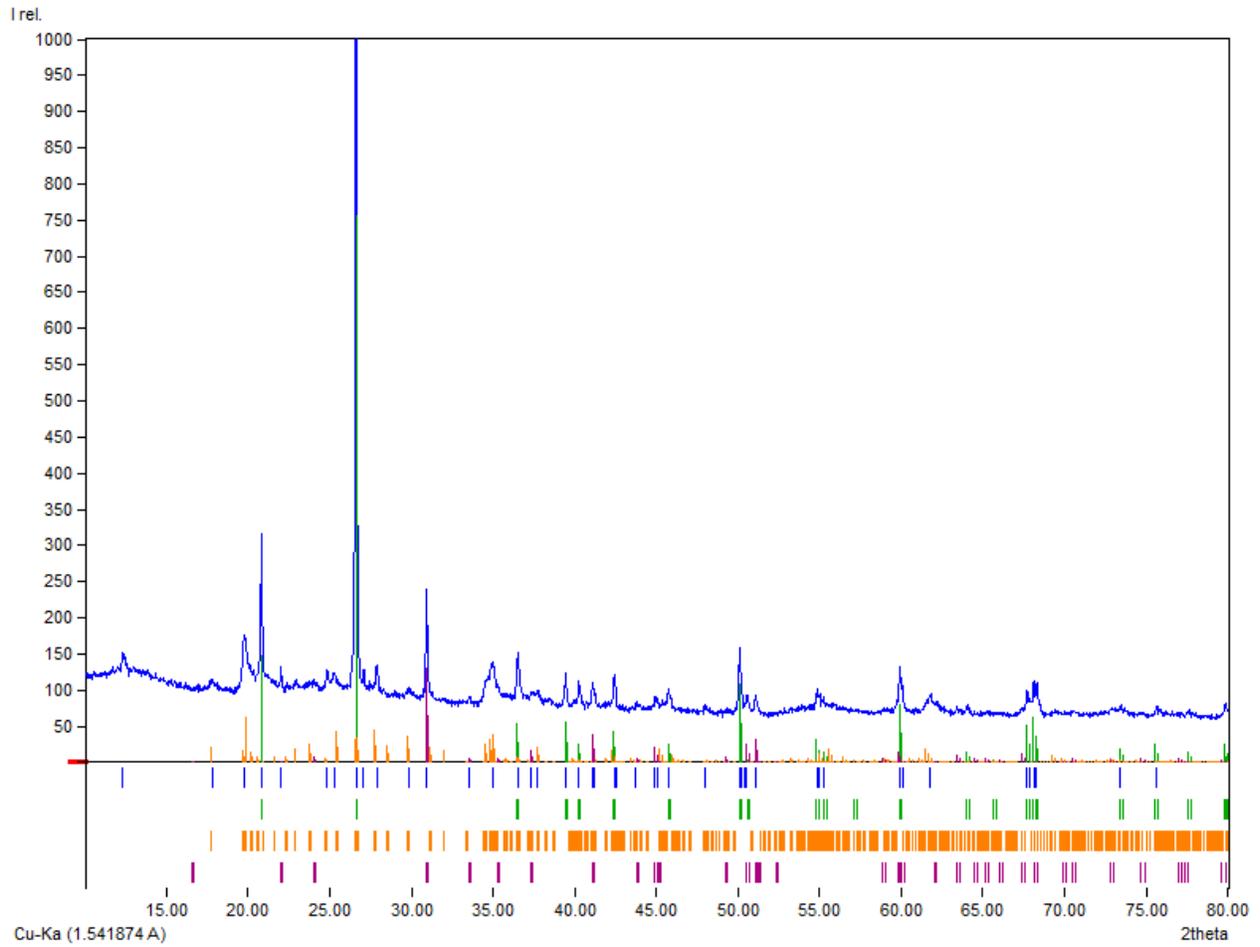


Figura 33: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 29 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

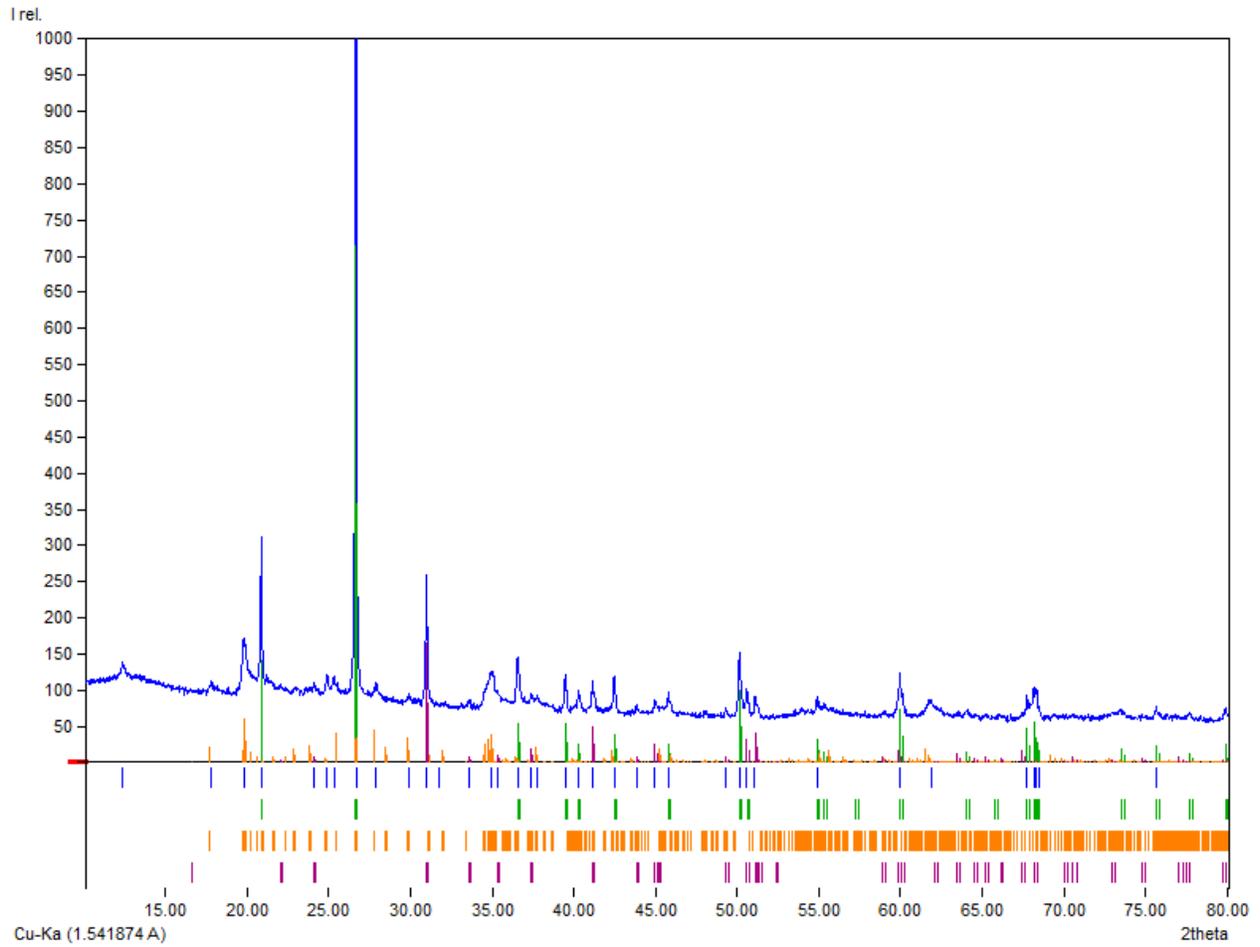


Figura 34: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 31 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

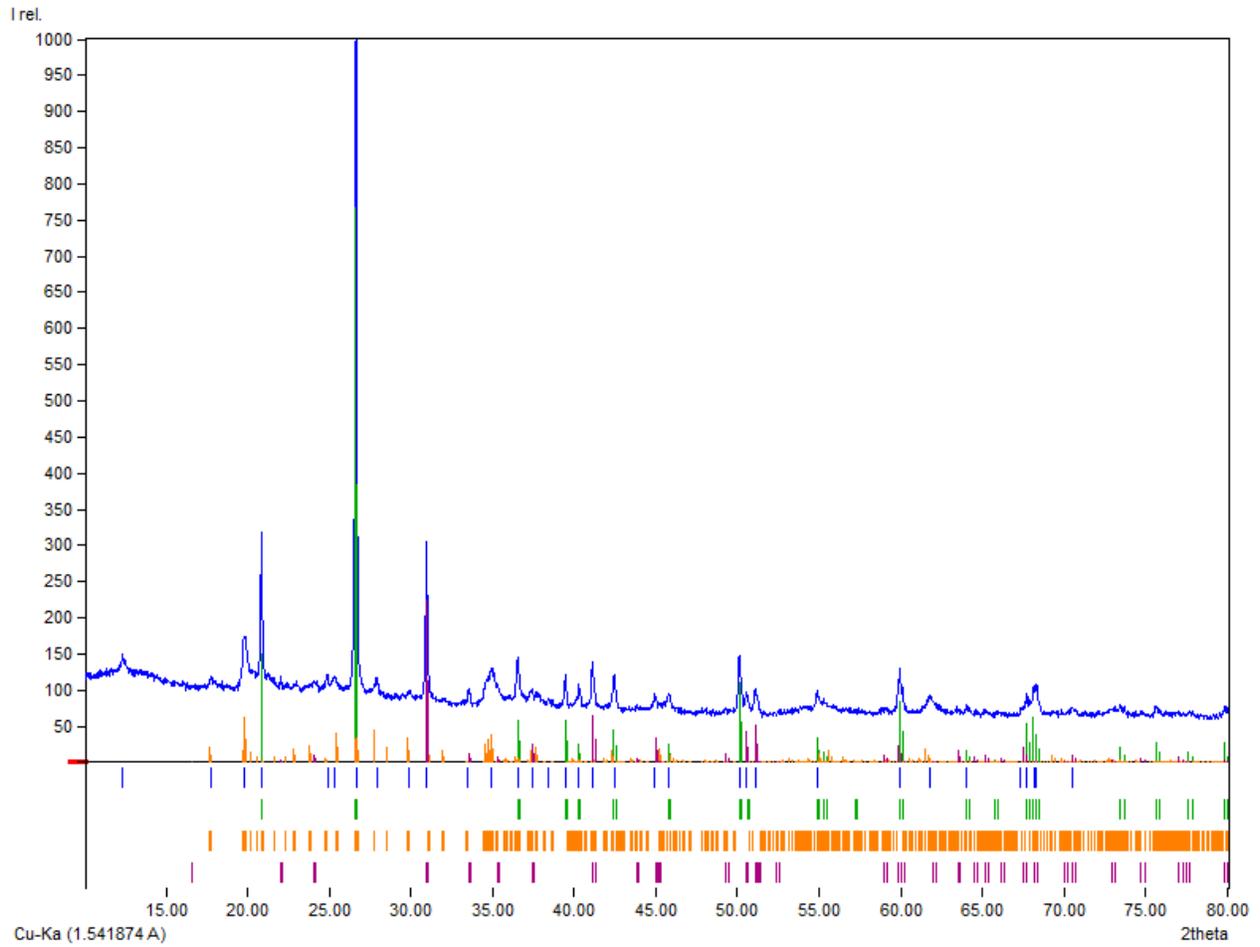


Figura 35: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 32 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

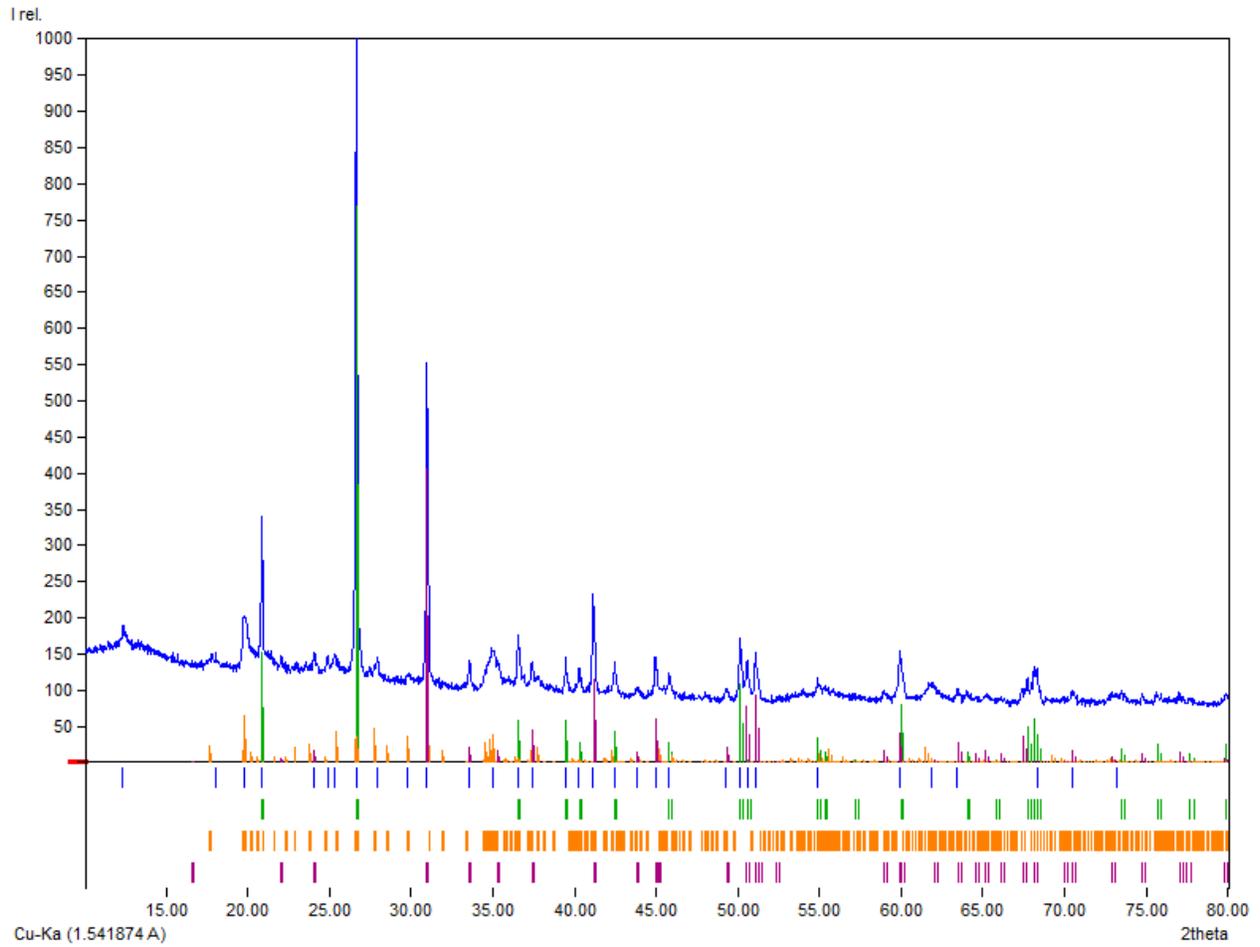


Figura 36: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 33 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

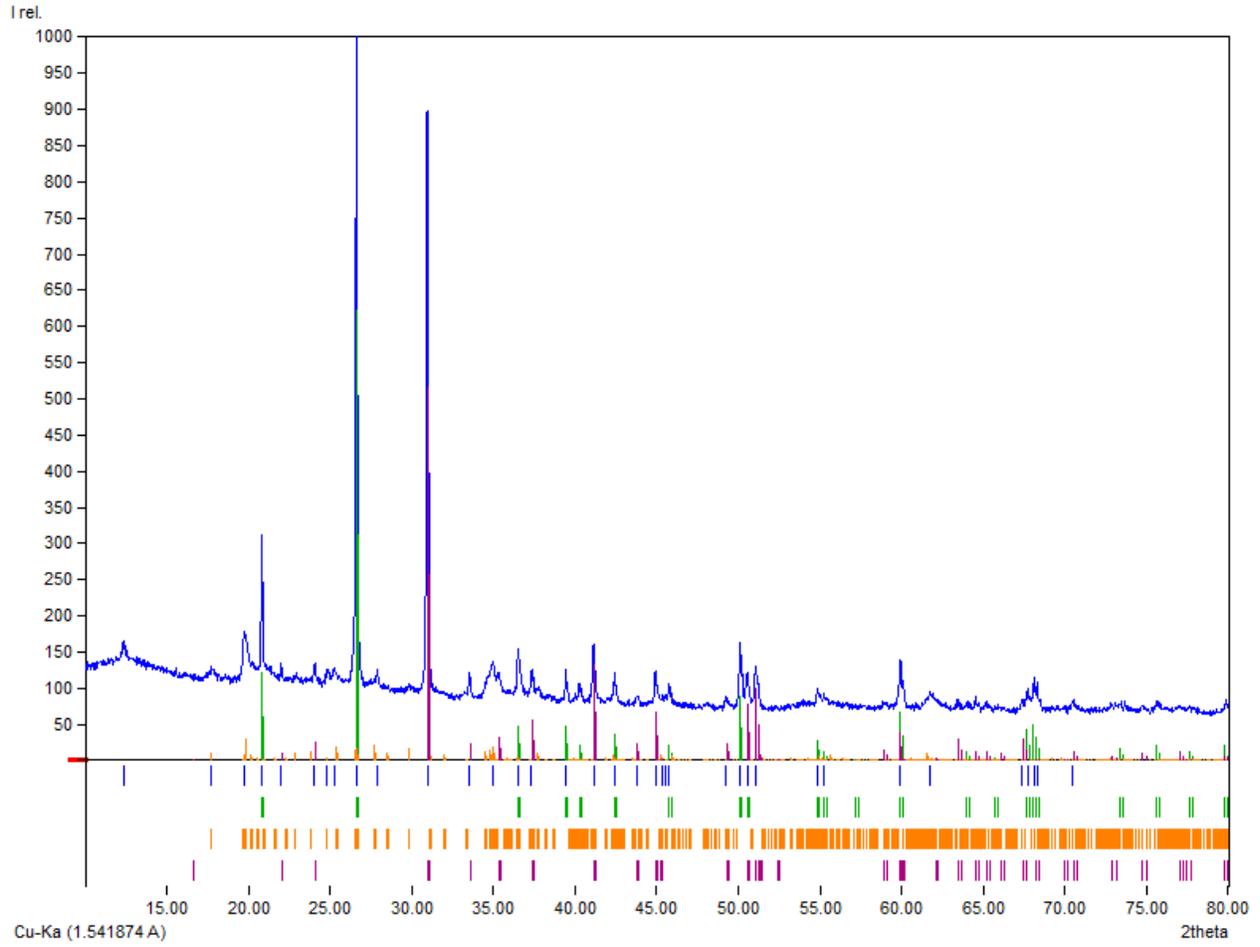


Figura 37: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 34 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

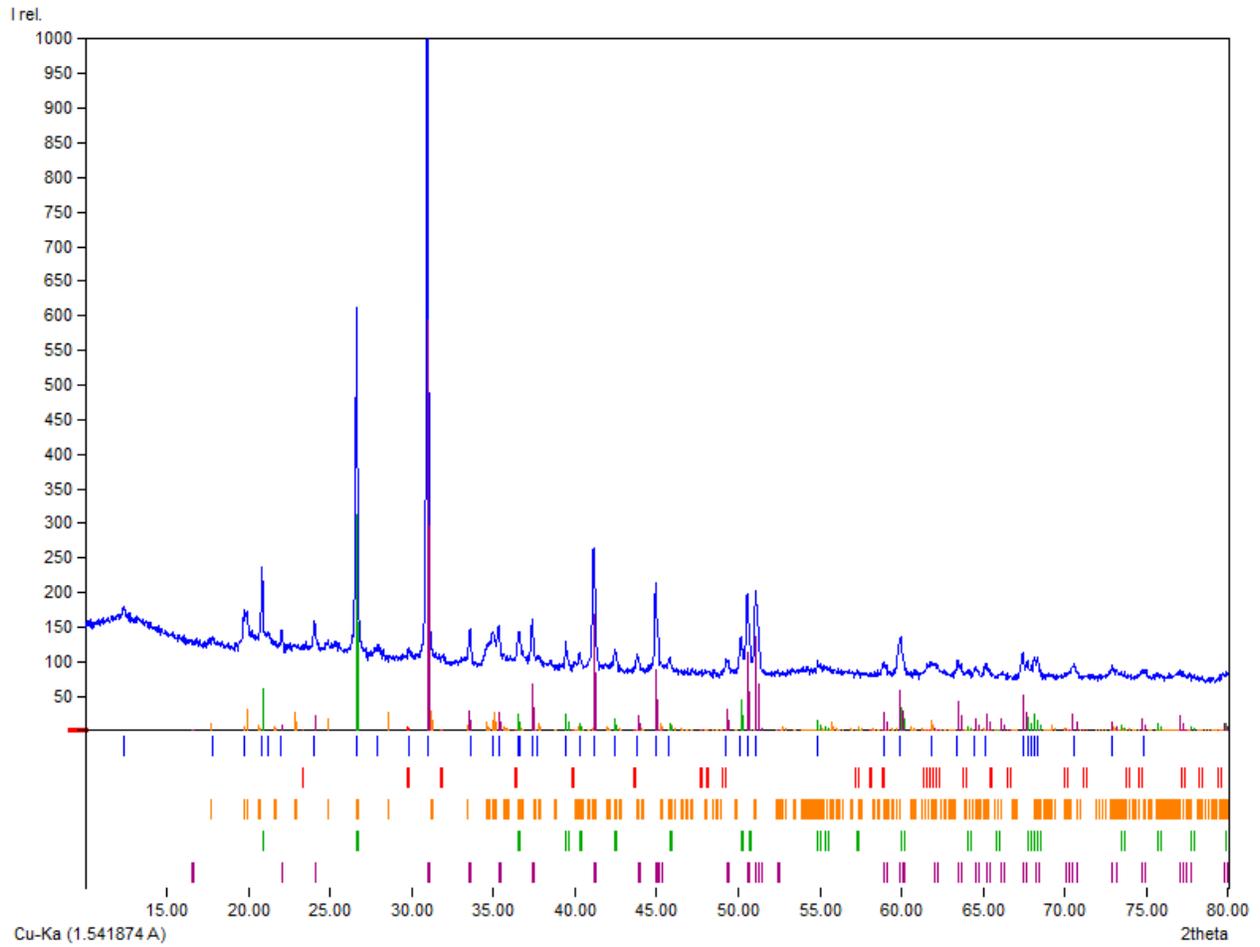


Figura 38: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 36 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

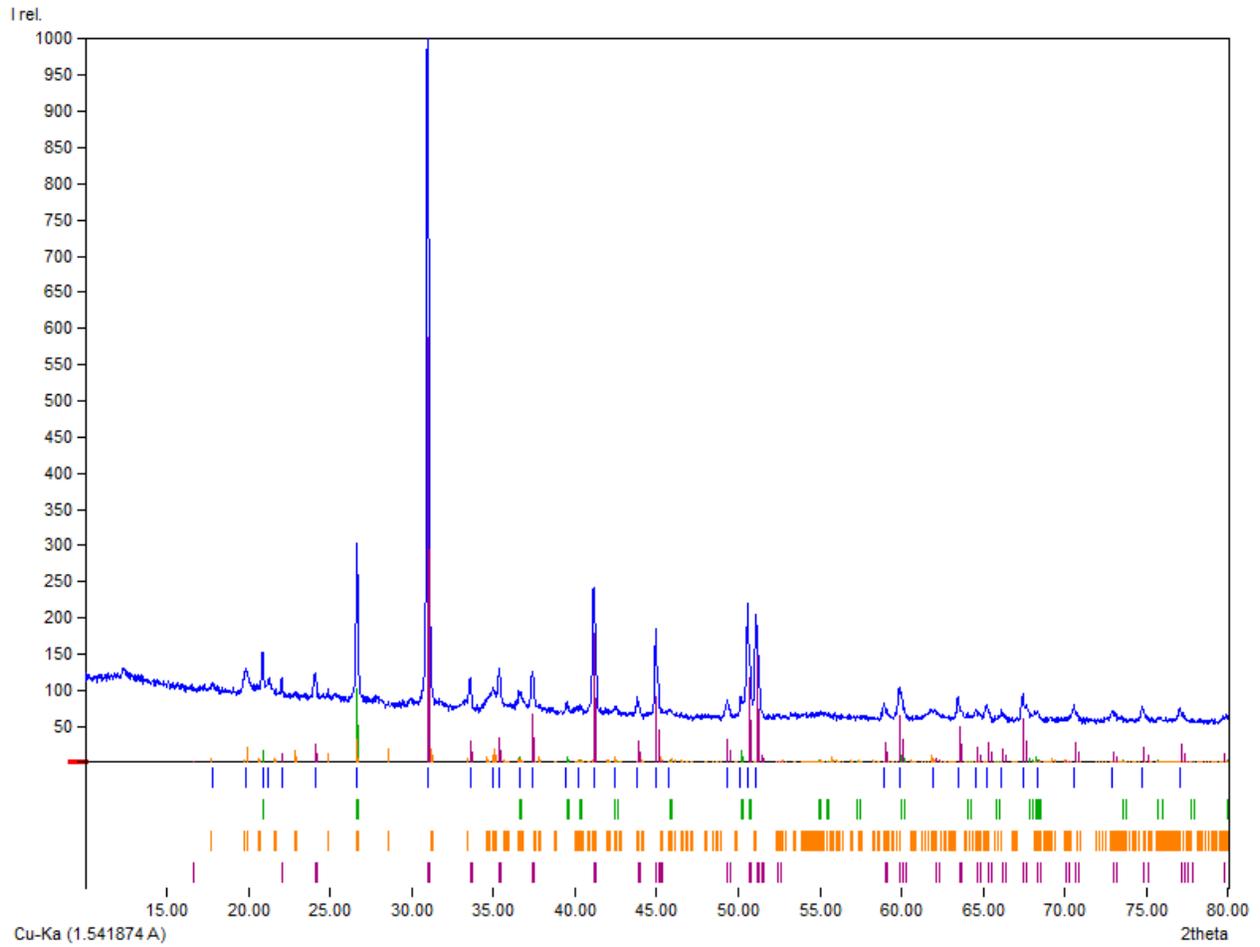


Figura 39: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 38 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

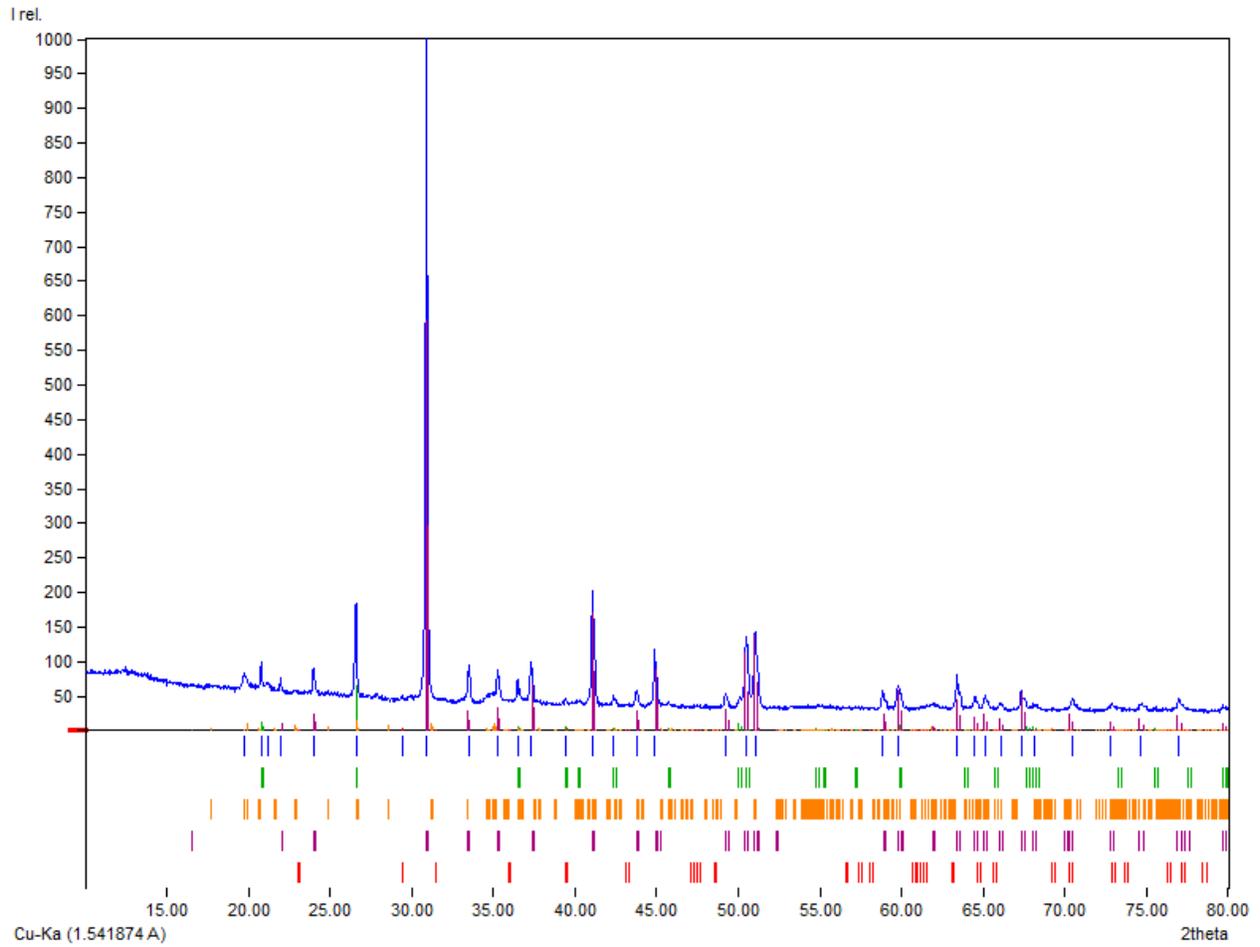


Figura 40: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 40 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

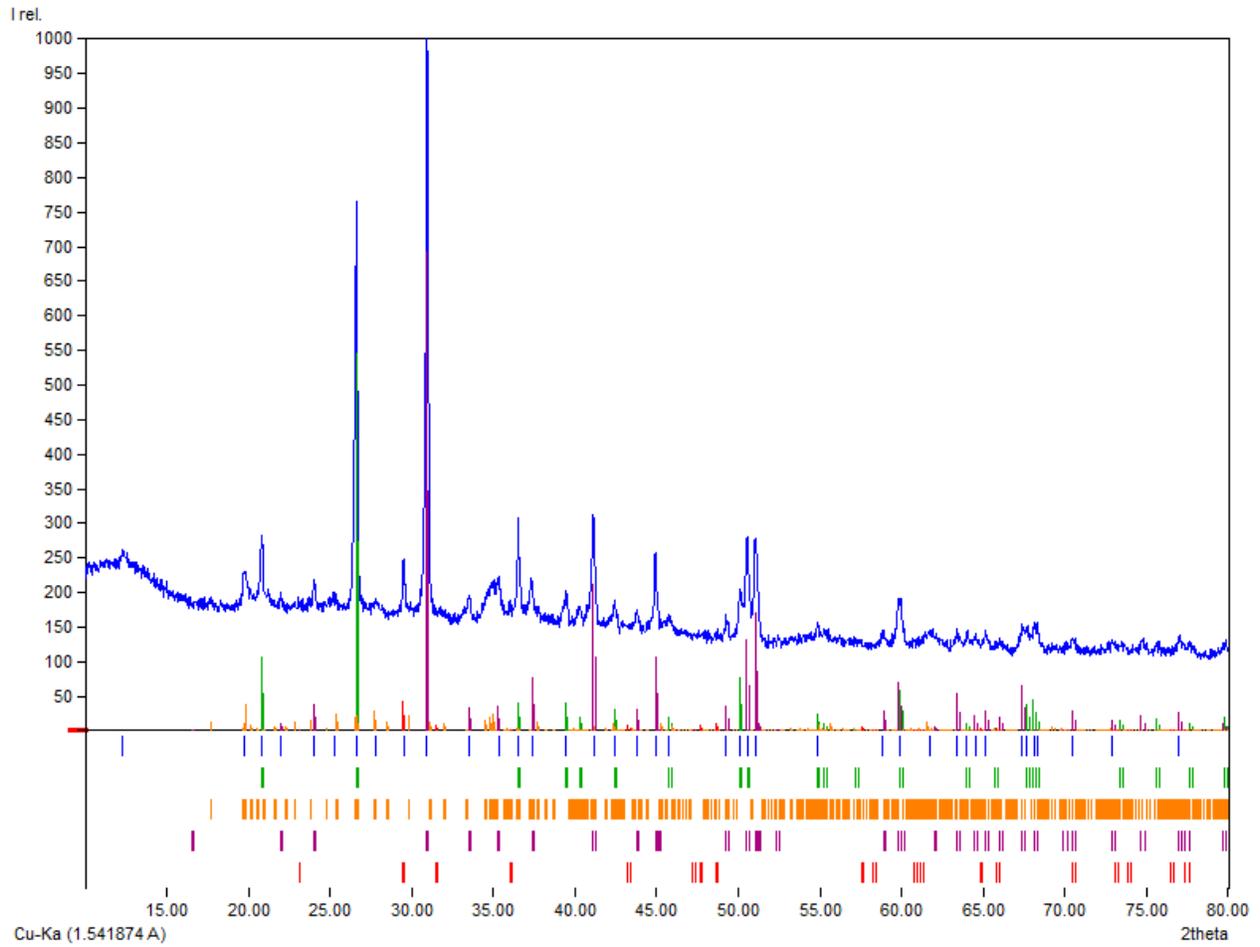


Figura 41: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 44 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

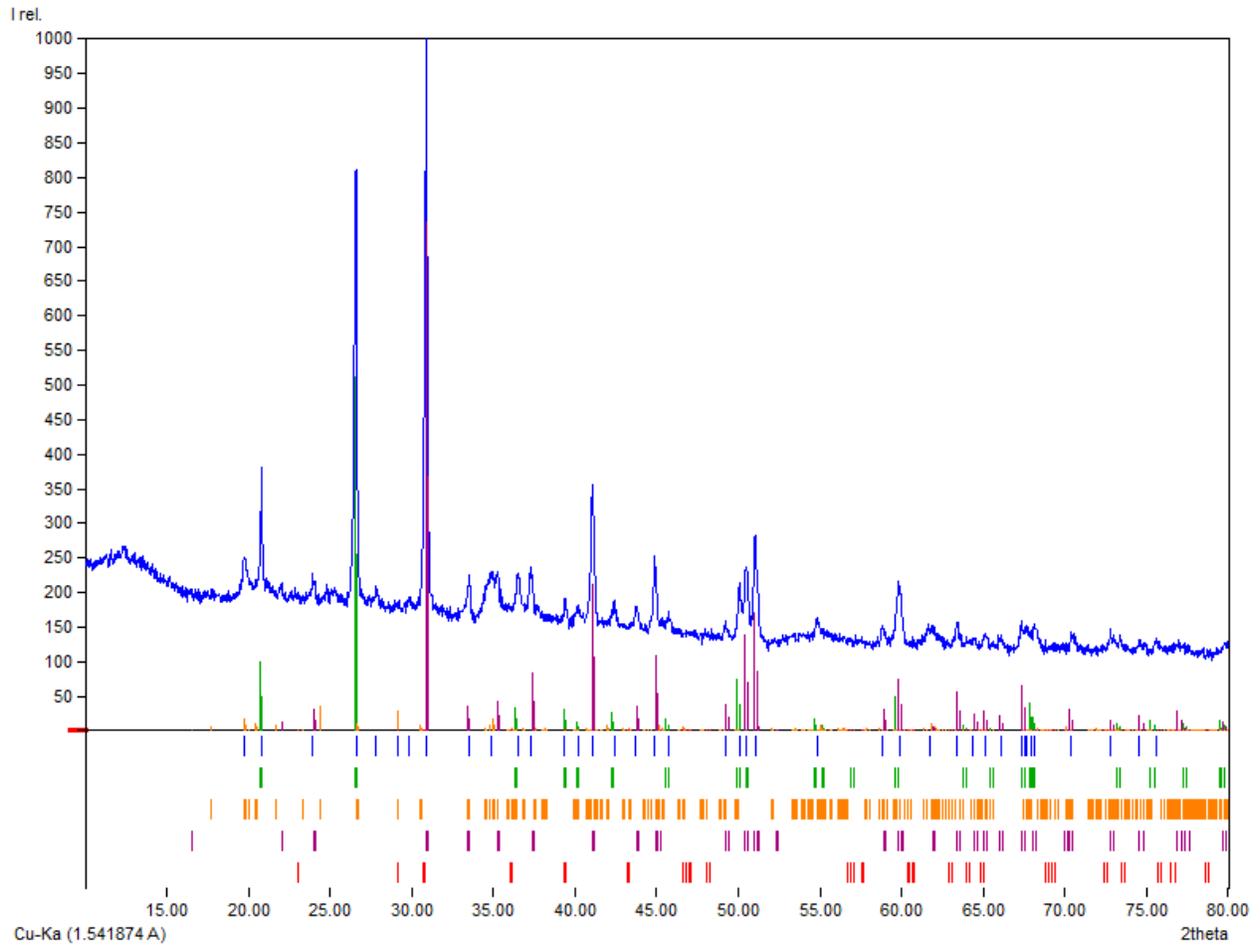


Figura 42: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 46 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.

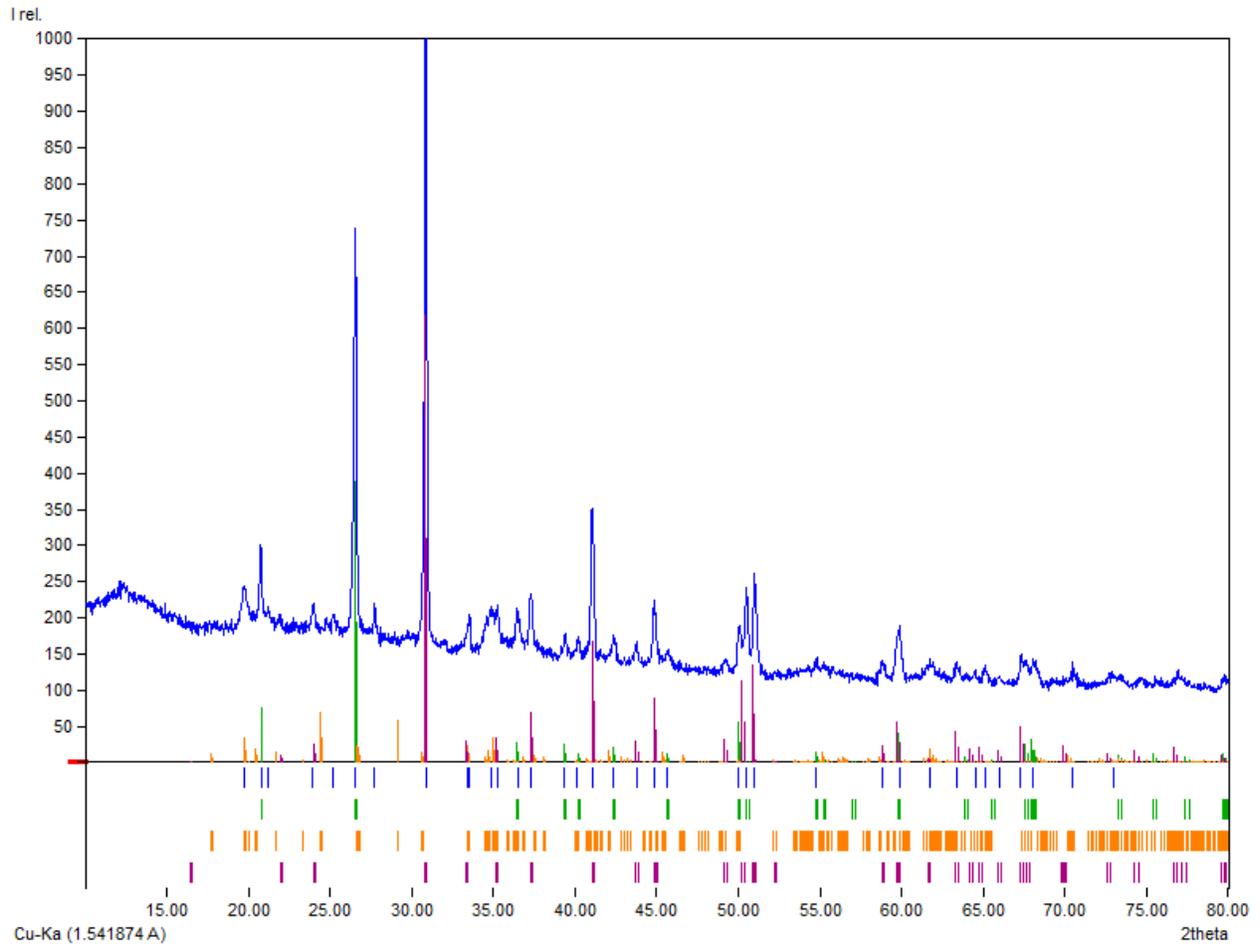


Figura 43: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 48 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

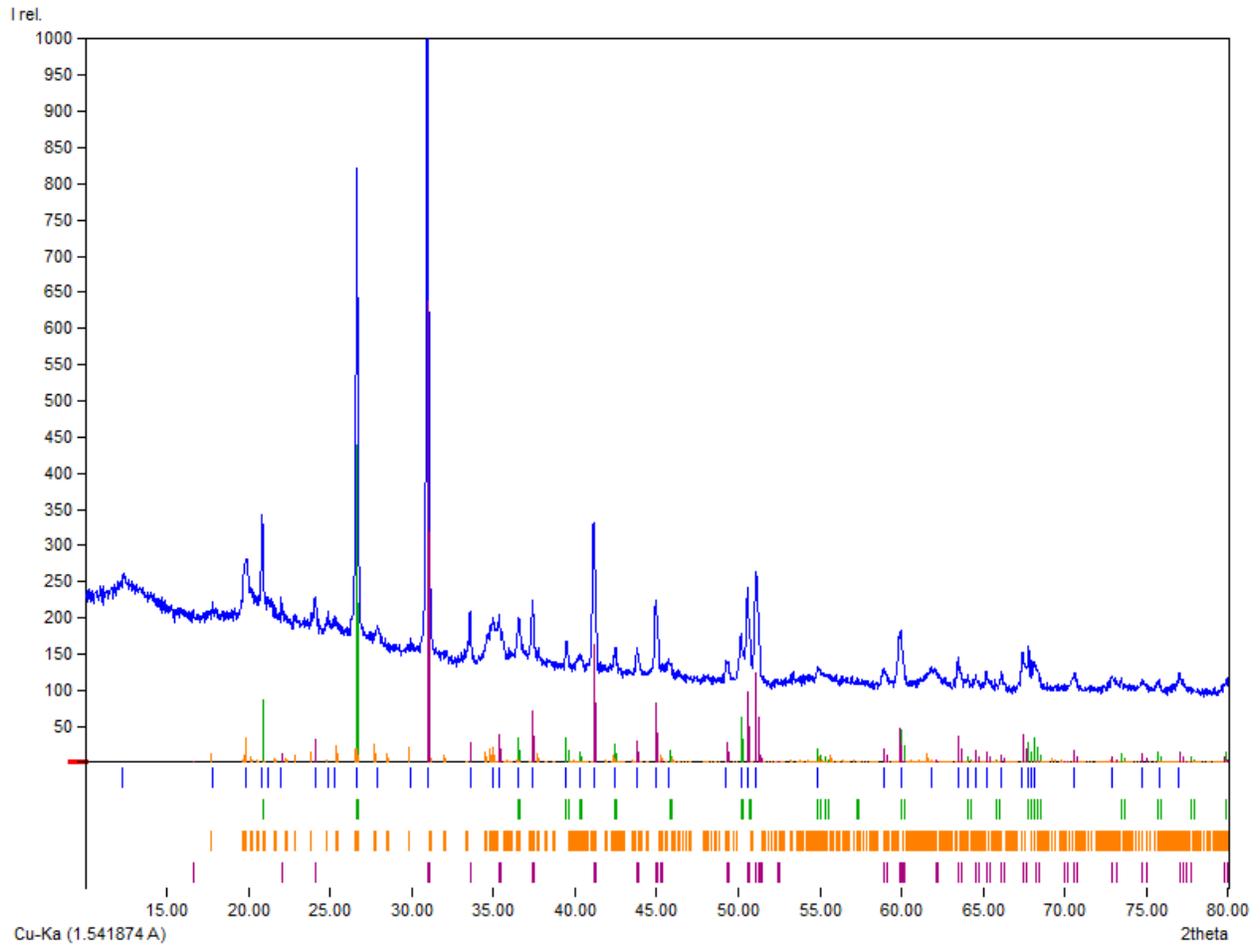


Figura 44: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 50 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

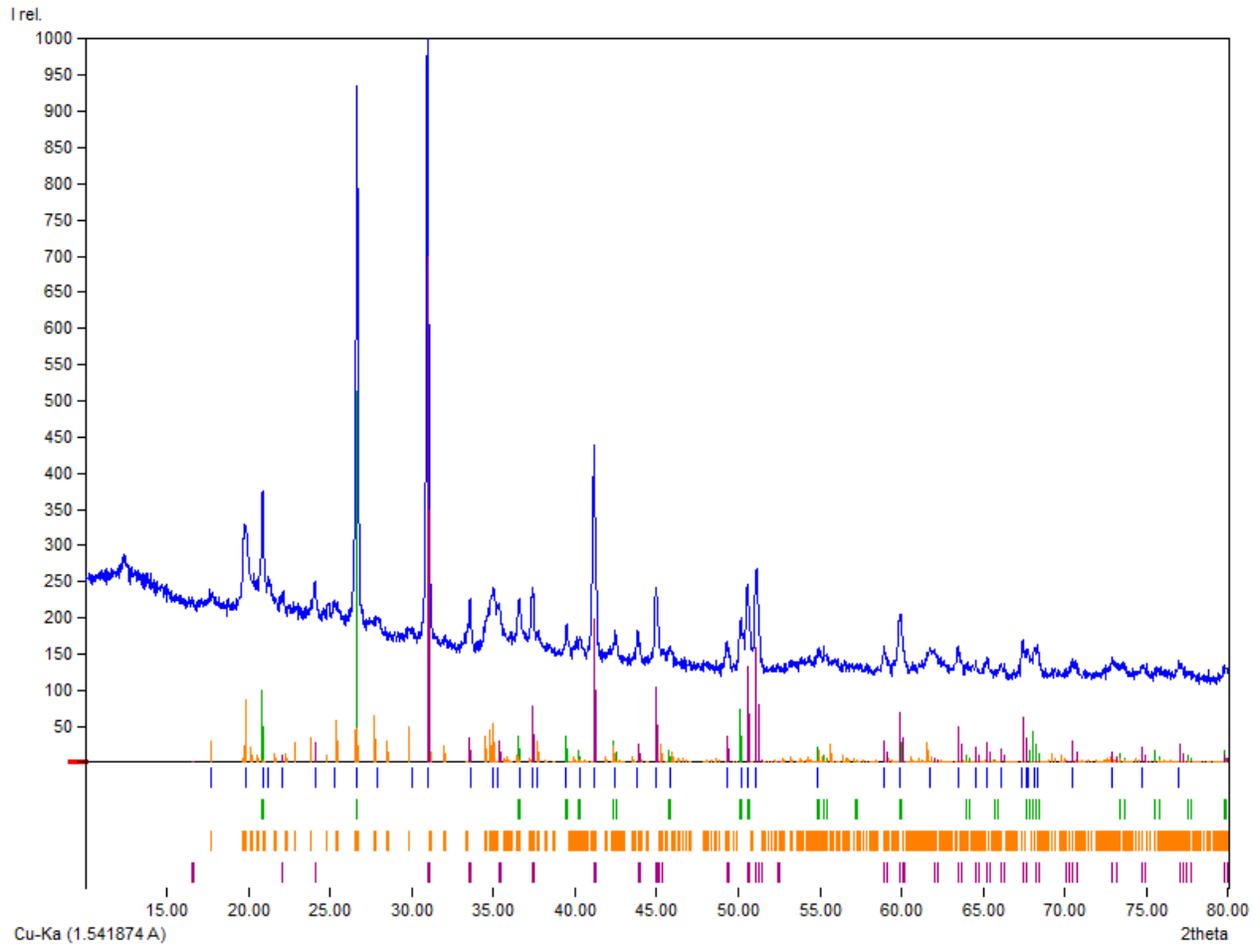


Figura 45: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 52 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

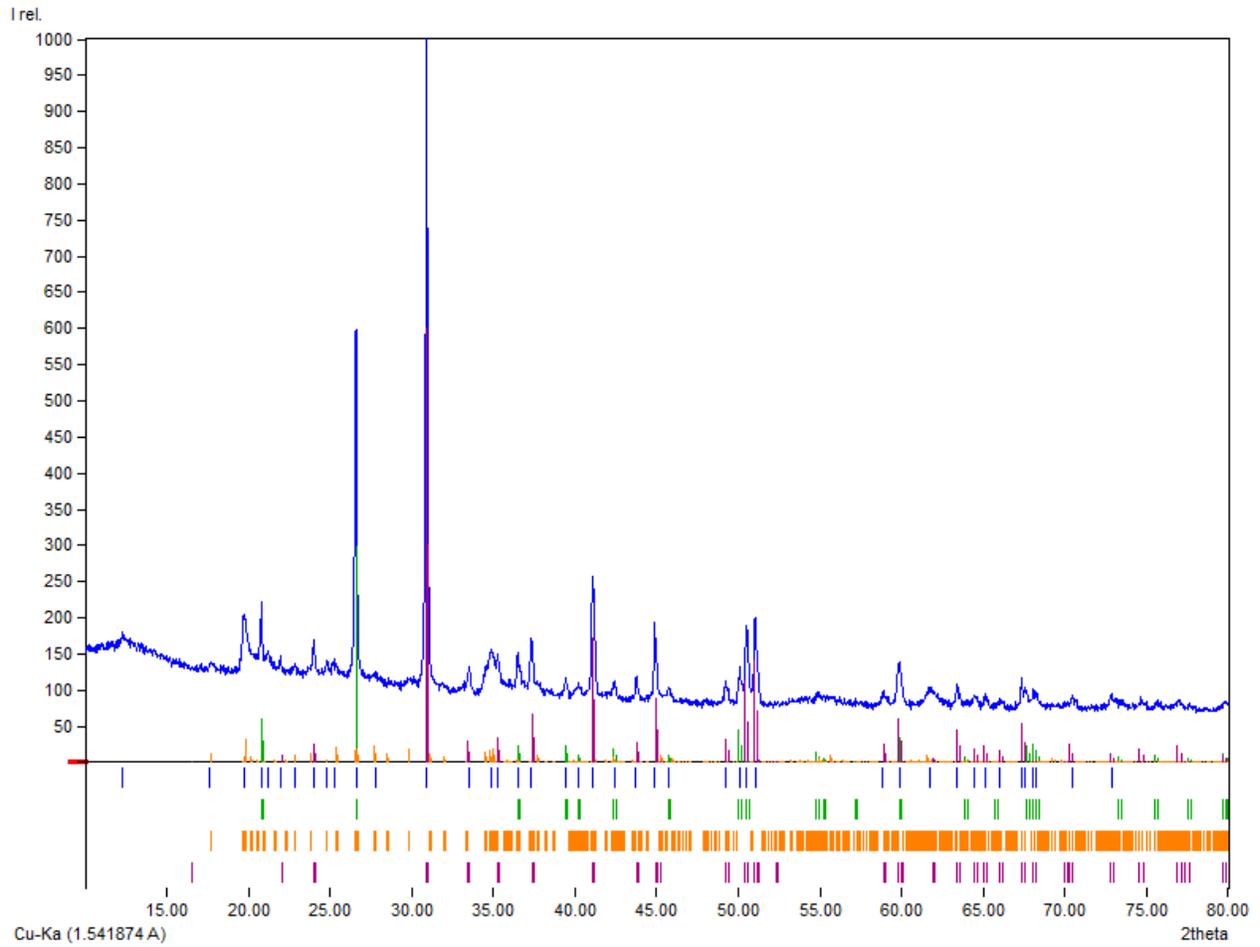


Figura 46: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 54 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita y en morado la dolomita.

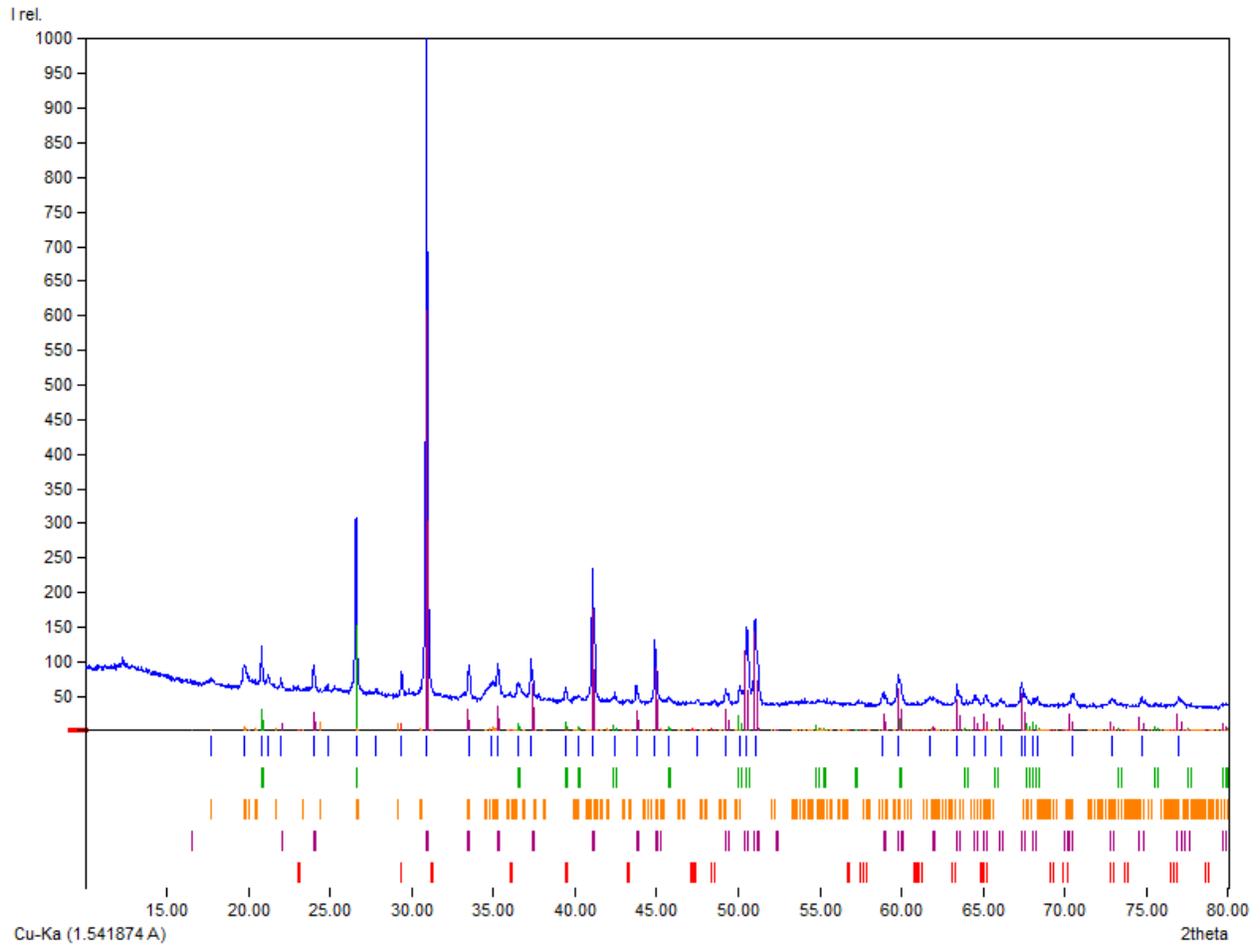


Figura 47: Análisis del difractograma de rayos X de la muestra a 56 cm de profundidad. Marcados en la parte inferior la posición de los picos: en azul oscuro los picos experimentales, en verde oscuro la fase del cuarzo, en naranja la illita, en morado la dolomita y en rojo la calcita.