

6. ANÀLISI MULTIVARIABLE I DE MESCLES

6.1. ANÀLISI DE COMPONENTS PRINCIPALS

6.1.1. MARC CONCEPTUAL

6.1.2. CONSIDERACIONS PRÈVIES

6.1.3. RESULTATS

6.2. ANÀLISI DE MESCLA AMB MEMBRES EXTREMS

6.2.1. CONTEXT CONCEPTUAL

6.2.1.1 Descripció

6.2.1.2 Desenvolupament matemàtic

6.2.2 RESULTATS

La complexitat dels processos hidrogeològics i hidroquímics es reflecteix en una notable variabilitat dels valors dels paràmetres químics que emmascara, sovint, la interpretació dels processos governants en el medi. La possibilitat d'establir diferents combinacions entre les dades aporta valuosa informació sobre possibles tendències i relacions entre variables, i entre aquestes i els punts de mostreig, difícils d'extreure a primera vista.

Les dades hidroquímiques utilitzades en aquest estudi han estat descrites en el Capítol 3 i s'adjunten a l'Annex 3. Es tracta d'un nombre molt elevat de dades, concretament 3559, i tractar-les conjuntament mitjançant un estudi hidroquímic bàsic comporta una elevada complexitat. Per aquesta raó, les classificacions i hidrofàcies presentades, tal i com s'ha indicat, s'han basat en les observacions d'una sola campanya de mostreig, la de l'any 2000. Aquesta compta amb un major nombre de dades i de distribució més característica atès que es basà en les mancances i punts més representatius detectats en les anteriors campanyes. La descripció hidroquímica principal s'ha realitzat en base als elements majoritaris, i ha permès induir les principals associacions de dades. Tanmateix, la semblança de les dades ha posat de manifest la conveniència de reforçar la classificació i cercar algun mètode que permeti relacionar-la amb el medi i porti una base més objectiva d'agrupació de les dades. Com a conseqüència d'aquesta constatació s'ha optat per emprar mètodes estadístics multivariables als components minoritaris.

En la primera part d'aquest capítol s'aplica l'Anàlisi de Components Principals (PCA¹) que és un mètode d'anàlisi factorial que s'utilitza per interpretar els processos dominants mitjançant una reducció i reclassificació de les dades.

En la segona part del capítol, es procedeix a una anàlisi de mescla dels membres extrems (EMMA²) amb la finalitat d'identificar les característiques hidroquímiques de les diferents aportacions en les mescles descrites. També permetrà validar les components descrites pels factors.

6.1. ANÀLISI DE COMPONENTS PRINCIPALS

La variabilitat hidroquímica del sistema hidrogeològic descrita en el Capítol 3 suggereix que les concentracions dels soluts no són independents entre elles sinó que estan estadísticament relacionades segons una complicada estructura correlacional. Amb la finalitat de copsar aquestes relacions, s'aplica la metodologia PCA, mitjançant la qual s'obté una reducció de les dimensions del conjunts de dades disponibles que permetrà:

- identificar els factors que contribueixen, majoritàriament, a la variabilitat de les dades,
- reconèixer els processos que condicionen a aquests factors,
- establir el nombre d'aportacions de diferents característiques al sistema hidrogeològic i
- descriure les característiques químiques generals d'aquestes diferents components.

En primer lloc, es descriuen les característiques del mètode utilitzat i, a continuació, es presenten els resultats obtinguts a partir de la seva aplicació en els punts de mostreig durant la campanya del març del 2000 i es procedeix, finalment, a la seva interpretació. Per a aquests càlculs s'ha utilitzat el paquet informàtic STATISTICA 6.0 (Statsoft, 2001).

¹ S'utilitzarà, en endavant, l'acrònim anglès corresponent a *Principal Component Analysis*

² Es referirà també amb l'acrònim anglès de *End-Member Mixing Analysis*

6.1.1. MARC CONCEPTUAL

L'anàlisi factorial (Thurstone, 1931) permet identificar i sintetitzar les diferents relacions internes que existeixen entre variables individuals. Es tracta d'una tècnica de reducció de dades que elimina la redundància d'un conjunt de variables correlacionades i les representa mitjançant factors (manifestació d'una dimensió abstracta). Aquests factors són relativament independents entre ells i les variables que els componen estan més ben correlacionades entre elles que amb les que formen els altres factors. Les variables corresponen als paràmetre mesurats (concentracions iòniques, pH i CE) i els casos són els resultats d'aquestes mesures a cada punt de mostreig.

Així, l'anàlisi factorial permet simplificar les dades, evitar colinialitats, explicar la variança continguda en el conjunt de variables i també permet identificar semblances entre les variables (anàlisi factorial invers), o sigui, resumeix les dades i identifica les relacions entre elles (Kachigan, 1991).

La base de l'anàlisi factorial realitzat és el coeficient de correlació, a través de la matriu de correlació. Això suposa una tipificació de les mostres que evita els problemes d'escala (Howart i Earle, 1979).

L'anàlisi factorial és una eina útil per interpretar dades de qualitat d'aigües subterrànies i relacionar-les amb determinats processos hidrogeològics (Lawrence i Upchurch, 1982) però parteix de la suposició que existeix un factor comú a totes les variables el qual permet explicar la major part de la variança comú als components (part de la variació de la variable que és compartida amb les altres variables).

L'anàlisi de components principals (PCA), si bé és un tipus d'anàlisi factorial, no assumeix aquest factor comú; sinó que pretén explicar la variació total del conjunt amb l'objectiu de reduir la dimensió d'un conjunt de p variables a un conjunt de menor nombre de variables. Amb aquest objectiu s'identifiquen components (factors) que successivament expliquin la major part de la variança total (el factor que explicarà la major part de la variància total serà el primer). També es diferencia de l'anàlisi factorial en el procediment matemàtic ja que la tècnica PCA no utilitza mètodes iteratius per extreure els factors i a més permet considerar algunes variables i casos com a suplementaris (aquests es projecten en el subespai vectorial creat però no s'usen pel seu càlcul).

Les noves variables, els components principals, determinen allò més essencial de les variables originals, són una combinació lineal d'elles. Es tracta d'un nou conjunt d'eixos (factors) en un espai de menys dimensions on es poden projectar les variables de l'espai original amb les càrregues sobre els factors (*factor loadings*).

En aquest espai vectorial de variables i casos, la PCA traça les línies que s'ajustin millor al núvol de punts segons el criteri de mínims quadrats. S'obté un conjunt de vectors ortogonals on cada un generarà una línia recta en l'espai vectorial original segons la propietat dels mínims quadrats. Aquests vectors s'anomenen eixos vectorials i s'usen per calcular les coordenades dels factors en els punts. Els principals components (factors) resulten de les sumes màximes dels quadrats de les projeccions ortogonals. Conseqüentment, es recupera un subespai vectorial de menor dimensió que representa l'espai vectorial original, l'espai factorial on els casos i les variables es poden projectar i classificar en categories. El primer factor extret, combinació de determinades variables, explicarà la màxima variància possible (pot ésser tota) i la que queda podrà ser recuperada per un segon factor, amb altres o coincidents variables combinades en diferent proporció, i així successivament.

Geomètricament el primer subespai que es crea amb les primeres m components dóna el millor ajustament possible al conjunt de dades mesurat mitjançant la suma dels quadrats de les distàncies perpendiculars des de cada punt al subespai.

Els valors propis (*eigenvalues*) són indicatius de la variància ja que es tracta de quantitats associades a cada factor i es corresponen amb el número equivalent de variables que el factor representa. Aquesta informació permet establir l'ordre de les dimensions del nou espai. Atès que la suma dels valors propis és igual al nombre de variables actives i la mitjana dels valors propis és igual a 1, l'aproximació general és començar emprant els valors propis més grans que 1 (Kaiser, 1960). Atès que cada valor propi és representatiu de la variància explicada per un component principal, el percentatge de la variància acumulada es pot atribuir a un determinat nombre de factors.

La variància comuna (*communality*) és la proporció de variància que cada variable o cas té en comú amb els altres elements. La proporció de variància que és única de cada variable o cas és la variància total d'aquell element menys la variància comuna. Geomètricament parlant, és el quadrat del cosinus de l'angle format pel radi del vector de l'element i l'eix del factor

Els factors es poden redefinir de manera que la variància explicada es redistribueixi entre els nous factors definits, és el que s'anomena realitzar una rotació. Atès que l'objectiu és que els factors siguin més distintius el que s'intenta és eliminar les càrregues de valors intermedis cercant per elles valors màxims o mínims.

Finalment, és possible estimar els valors reals dels casos individuals (observacions) sobre els factors, les marques dels factors (*factor scores*). Aquests valors són útils per interpretar el paper de cada variable del factor en els casos individuals.

6.1.2. CONSIDERACIONS PRÈVIES

El mètode de la PCA permetrà aplicar els resultats a la interpretació de diferents aspectes del sistema hidrogeològic regional atès que:

- Els factors es poden interpretar com a processos químics independents que se sobreposen per resultar la qualitat de l'aigua observada (Lawrence i Upchurch, 1976; Dalton i Upchurch, 1978).
- Mitjançant les càrregues, les variàncies comunes i els valors propis, es pot estimar la importància de cada una de les variables relacionades amb un determinat procés químic, tant en termes de tot el conjunt de dades com per a cada factor. En el cas de disposar de variables que intervenen en la definició de més d'un factor, s'interpreta que estan involucrades en més d'un procés (Lawrence i Upchurch, 1982).
- Permet inferir sobre àrees fonts i/o mesclades sempre i quan les variables utilitzades incloguin característiques de cada una de les procedències (Steinhorst i Williams, 1985).
- Es pot quantificar l'error associat a les mesures a partir de la diferència entre el valor de la variància comuna i 1.

Una vegada calculades les marques dels factors i les càrregues, cal establir una sèrie de consideracions per procedir a la interpretació dels resultats:

- Indicar el valor a partir del qual es consideraran estadísticament significants les marques dels factors i les càrregues. Malgrat que la seva magnitud és indicativa del grau de

correlació entre la variable i el factor o entre la mostra i el factor, no es disposa d'uns estàndards estadístics àmpliament acceptats (Kachigan, 1991). Es recomana habitualment establir els límits en funció de la configuració general de les càrregues i marques. En el present estudi, en el cas de les càrregues, s'han considerat els tres valors més elevats per cada variable sempre i quan aquestes fossin superiors a ± 0.25 . En el cas de les marques de factors s'han triat aquelles superiors a 0.5 excepte els casos en que cap o només una marca superava aquest valor, llavors el límit també ha estat de 0.25. En la discussió dels resultats s'ha tingut en compte els diferents valors de cada càrrega i marca sobre cada factor.

- Establir la quantitat de factors necessaris per representar el màxim de variància possible i al mateix temps, amb l'objectiu de minimitzar l'error. El criteri de Kaiser (1960) aconsella retenir en un principi els factors amb un valor propi més gran que 1 doncs considera que el factor ha d'extreure com a mínim l'equivalent a una variable. L'aplicació d'aquest criteri però pot resultar en massa o en massa pocs factors per explicar la variància. Concretament, en el present estudi es retindrien els quatre primers factors, els quals expliquen una variància del 75.6% (Taula 6.1) i afegint-hi un factor més, el percentatge augmenta fins el 82.2 %. S'ha preferit però, considerar un sisè factor atès que algunes de les mostres no quedaven incloses en cap dels grups definits pels 5 primers factors. D'aquesta manera, s'ha tallat a un valor propi que representa un 0.76 % d'una variable i s'explica un 87.6 % de la variància total. Amb aquests 6 factors es representa l'equivalent a 12.3 variables (d'un total de 14).
- El valor negatiu de la càrrega d'un factor indica que les mostres incloses en aquell factor es caracteritzaran per presentar baixos continguts de la variable (doncs les càrregues són coeficients de correlació entre una variable i un factor abstracte).
- Finalment, cal tenir en compte que els diferents grups no representen conjunts separats de mostres sinó que sovint se sobreposen i cada factor representa una variació contínua.

Tot i les utilitats descrites de l'anàlisi factorial, aquest no ha estat exempt de crítiques. En aquest sentit, s'aconsella anar en compte a l'hora d'identificar un factor amb un determinat procés ja que això involucra un judici personal (Kachigan, 1991). També, per una altra banda es considera que en alguns casos els factors obtinguts s'haurien pogut identificar sense involucrar un càlcul tan complicat.

En aquest treball se cerca el fet que les anàlisis estadístiques presenten resultats objectius en els que basar-se a l'hora de fer la classificació els quals faciliten el resum de les dades i la posterior interpretació. Finalment, també, cal tenir en compte que es tracta d'una tècnica analítica que no crea nova informació, només l'organitza, resumeix i quantifica. Com a conseqüència, si les dades usades en l'anàlisi són incorrectes, també ho serà el resultat en el sentit que el judici personal pot haver influït a l'hora de decidir els punts de mostreig, la freqüència i les variables a considerar. Una associació estadística no estableix una relació de causa-efecte però presenta les dades de tal manera que aquesta relació pot ser estimada (Drever, 1997), i és aquesta interpretació la que es proposa a continuació.

6.1.3. RESULTATS

Per a l'anàlisi de components principals les variables utilitzades han estat: Ca, Mg, Na, K, Sr, S, CE (Conductivitat Elèctrica), B, Si, pH, Cl, Alk (Alcalinitat), Li i NO₃, mesurades durant la campanya del març del 2000. Es disposa d'un total de 41 paràmetres en aquesta campanya, entre ions majoritaris, minoritaris i isòtops. Les variables escollides són les que, a priori i en base a la Figura 4.2, són més representatives de diferents masses d'aigua i les quals, addicionalment, han mostrat uns resultats més satisfactoris i coherents amb el coneixement del medi i del sistema de que es disposa.

En referència al mètode i a les condicions imposades indicar que només es presentaran els resultats més significants de totes les diferents combinacions i proves realitzades. Tanmateix, es creu convenient citar certs resultats i observacions extrems en les altres anàlisis de PCA:

- 1) Atès que l'objectiu principal és classificar les dades i relacionar-les amb el sistema hidrogeològic local no antropitzat, s'han exclòs totes les mostres que presenten característiques hidroquímiques especials atribuïdes a processos no inherents a l'ambient hidrogeològic que es considera. Concretament no s'ha inclòs el pou GU4, el riu Ter i les aigües picants. Al primer s'hi ha descrit processos d'intrusió salina, el riu Ter presenta una composició química relacionada amb l'activitat antròpica al llarg de tot el seu recorregut. El quimisme de les aigües picants, finalment, respon a processos singulars diferents, relacionats amb la presència de CO₂ dissolt i són tractades en un capítol separat

(Capítol 7). La inclusió d'aquestes mostres a l'Anàlisi PCA condicionarà uns factors en base a externalitats del sistema.

- 2) El liti ha estat inclòs en atesa la seva utilitat com a traçador d'aigua marina, de la interacció aigua-roca i de les aigües termals ja que no sol intervenir en reaccions de precipitació una vegada incorporat a l'aigua (Morell, 2003). Finalment, també s'hi ha tingut en compte el nitrat perquè pot utilitzar-se com a traçador d'aigües sotmeses a processos de contaminació antròpica més o menys recents.
- 3) S'han considerat les variables suplementàries o accessòries, aquestes no són usades en el càlcul de l'anàlisi però es projecten sobre els factors. Concretament: Mn^{*3} , Fe^* , Al^* , NO_2^* , Ba^* , Zn^* , Cu^* , Ti^* i Pb^* .
- 4) Addicionalment, s'ha analitzat els resultats d'aplicar el PCA a només els 5 elements que s'utilitzen en l'anàlisi de membres extrems (EMMA, Capítol 6.2) o sigui, els elements considerats conservatius. S'obtenen uns grups de mostres molt heterogenis i no relacionats amb el medi suggerint una certa independència de l'ambient litològic i confirmant el caràcter conservatiu dels elements, premissa necessària per l'aplicació del mètode de mescla de components extrems.
- 5) També s'ha considerat el resultat d'incloure els isòtops estables a l'anàlisi PCA. Les càrregues i marques sobre els factors són pràcticament iguals a les obtingudes aplicant els paràmetres indicats, només s'observen algunes petites diferències en les càrregues del Factor 4 i en les marques dels granits. Una de les finalitats del PCA és relacionar la classificació que s'obté amb reaccions hidroquímiques pròpies d'un determinat medi. Les dades isotòpiques són unes variables que no depenen d'aquestes reaccions sinó de l'àrea de recàrrega o del tipus d'aquesta. Les variacions que en resulten en els casos en granits es pot relacionar amb la participació de diferents àrees fonts o diferents tipus de recàrrega diferenciables.
- 6) En una anàlisi PCA sense incloure els elements minoritaris, s'obtenen factors que agrupen massa variables i no és possible diferenciar el sistema carbonatat del silicatat. Això s'atribueix al fet que els elements majoritaris de major cinètica de reacció que

³ S'indica amb el símbol (*) les variables utilitzades com a suplementàries.

constitueixen el sistema silicatat coincideixen, a grans trets, amb els del carbonatat i, en conseqüència es necessiten altres elements més característics del medi per a poder diferenciar les dues formacions.

- 7) Finalment, destacar que també s’ha comprovat que els resultats aplicant-hi la rotació Varimax standard, configuren càrregues dels factors i grups de variables molt similars, amb la diferència que el valor de les càrregues és més explícit atès que desapareixen els valors intermedis. No obstant, no s’ha aplicat perquè alguns dels casos presenten totes les marques dels factors negatives.

Els valors propis calculats per a cada un dels factors es presenten a la Taula 6.1. Concretament, en el present estudi es retenen els sis primers factors per tal d’incloure totes les mostres en algun grup. D’aquesta manera, s’explica un 87.6 % de la variància total i es representa l’equivalent a 12.3 variables (d’un total de 14).

Taula 6.1. Valors propis

	Valor propi	% Variança total	Valor propi acumulat	% acumulat
1	3.6481	26.0580	3.6481	26.0580
2	2.7772	19.8374	6.4254	45.8954
3	2.3613	16.8663	8.7866	62.7617
4	1.8040	12.8857	10.5906	75.6474
5	0.9172	6.5515	11.5079	82.1990
6	0.7611	5.4362	12.2689	87.6352
7	0.6426	4.5903	12.9115	92.2255
8	0.3880	2.7714	13.2996	94.9969
9	0.2614	1.8672	13.5610	96.8642
10	0.2015	1.4393	13.7625	98.3035
11	0.1092	0.7800	13.8717	99.0833
12	0.0936	0.668	13.9652	99.7516
13	0.0298	0.2130	13.9950	99.9646
14	0.0050	0.0354	14.0000	100.000

Els resultats de l’aplicació del PCA es presenten a les Taules 6.2 i 6.3. S’hi inclouen també els elements minoritaris. Finalment, s’han extret 6 factors usant 14 variables sobre 29 mostres. A la Figura 6.1. es mostra la localització dels punts de mostreig i el factor dominant en cada un

segons aquestes taules. D'entrada, s'observa una relació espacial entre el procés que es descriu per cada grup i el medi. Així, en els ambients paleozoics domina el factor 1, els factors 2 i 6 només es troben en la part nord, el 5 és molt localitzat i el 4 se situa en les àrees que voregen les Gavarres i en alguns punts propers al riu Ter. En aquesta mateixa figura s'observa que l'àrea sotmesa a més variabilitat d'agrupació estadística és la zona de la plana del Baix Empordà.

A les Figures 6.2-6.5 es representen les càrregues dels quatre primers factors (enfrentant dos factors a cada gràfic) i s'hi senyalen les variables que més contribueixen a cada un. No obstant, recordar que algunes variables influeixen als dos factors representats (per exemple el calci a la Figura 6.2).

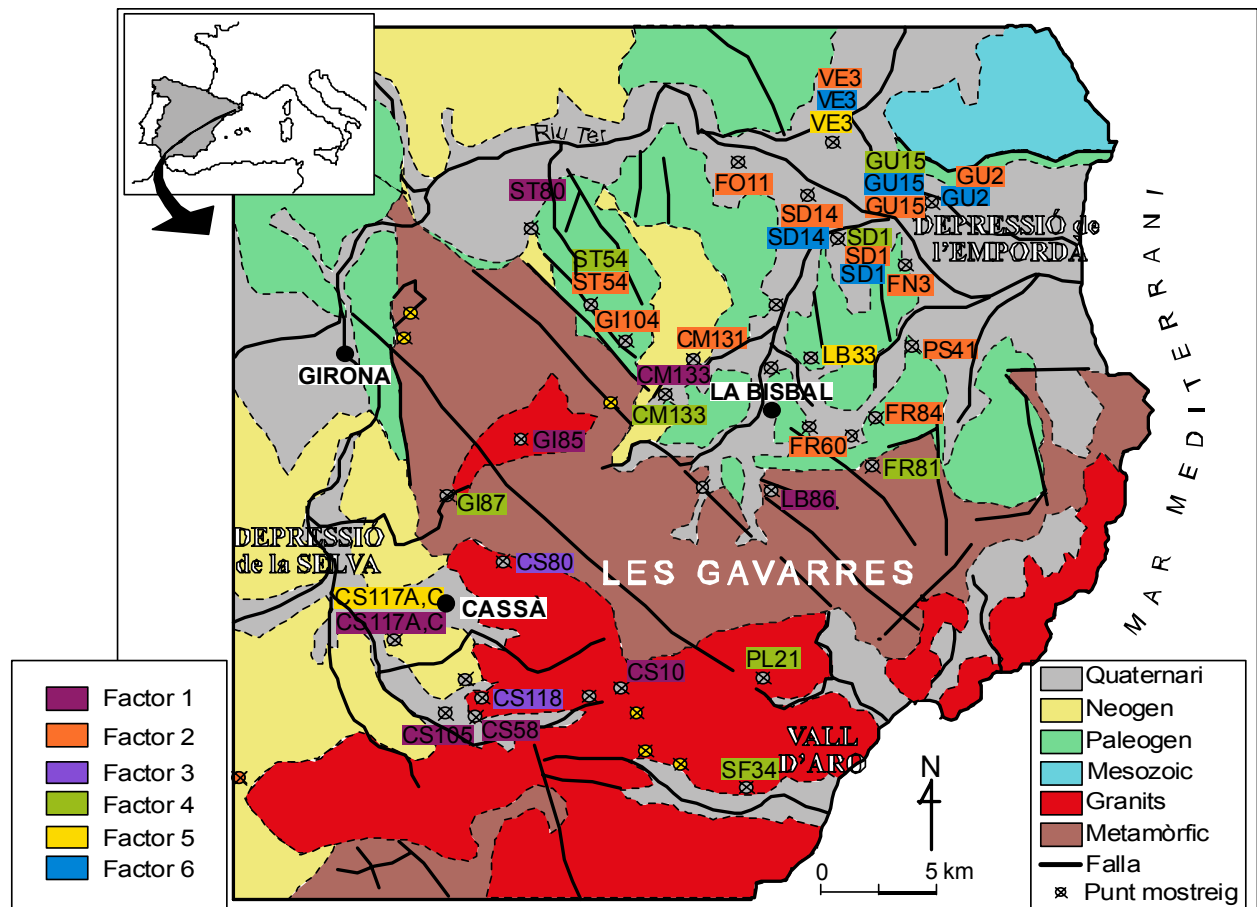


Figura 6.1 Distribució espacial dels punts de mostreig que il·lustra la relació entre els factors, els processos i els aqüífers.

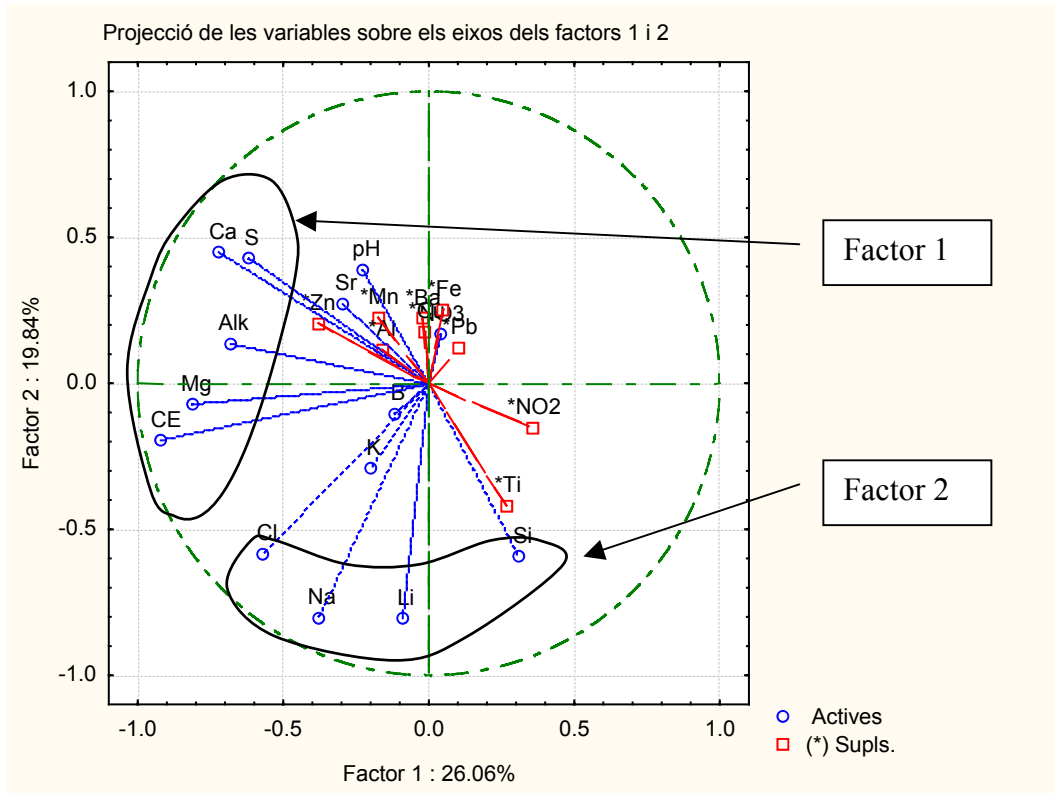


Figura 6.2 Càrregues sobre els factors 1 i 2

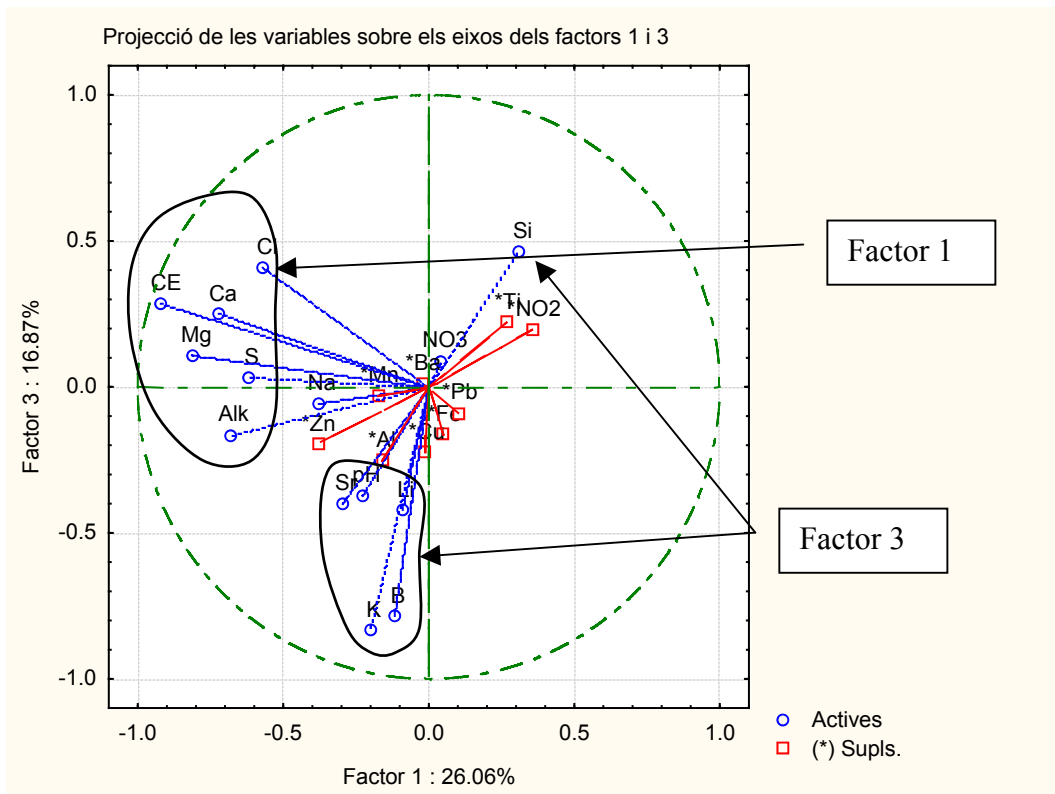


Figura 6.3 Càrregues sobre els factors 1 i 3

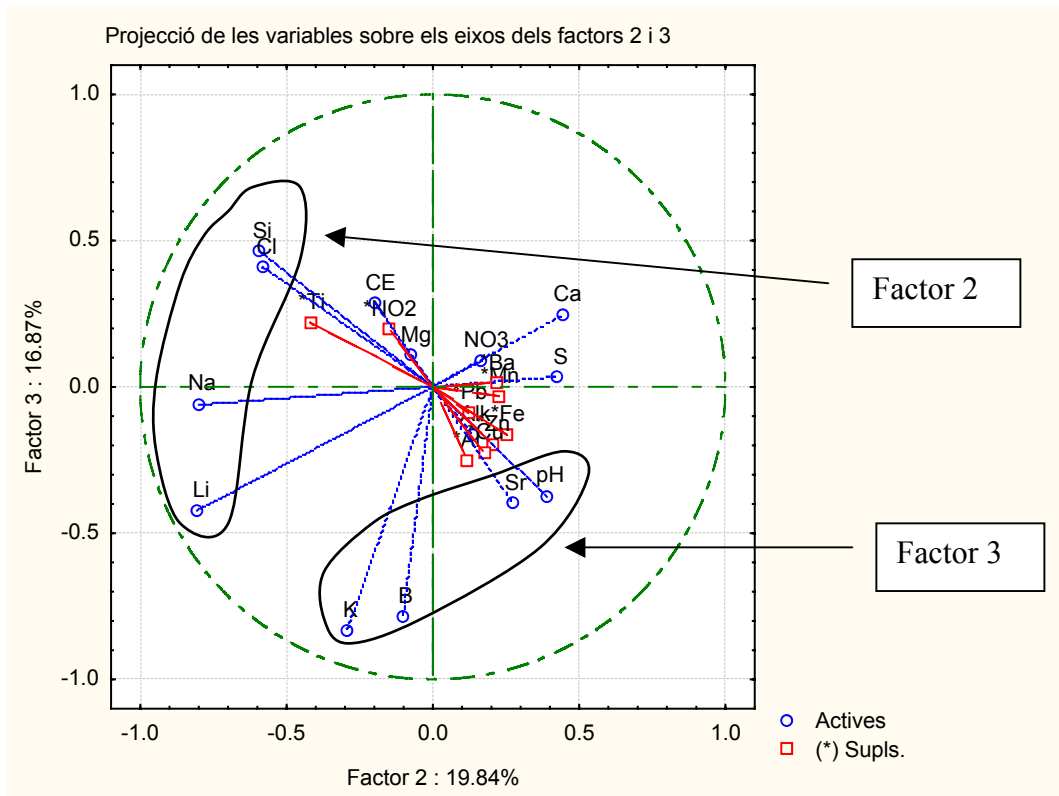


Figura 6.4 Càrregues sobre els factors 2 i 3.

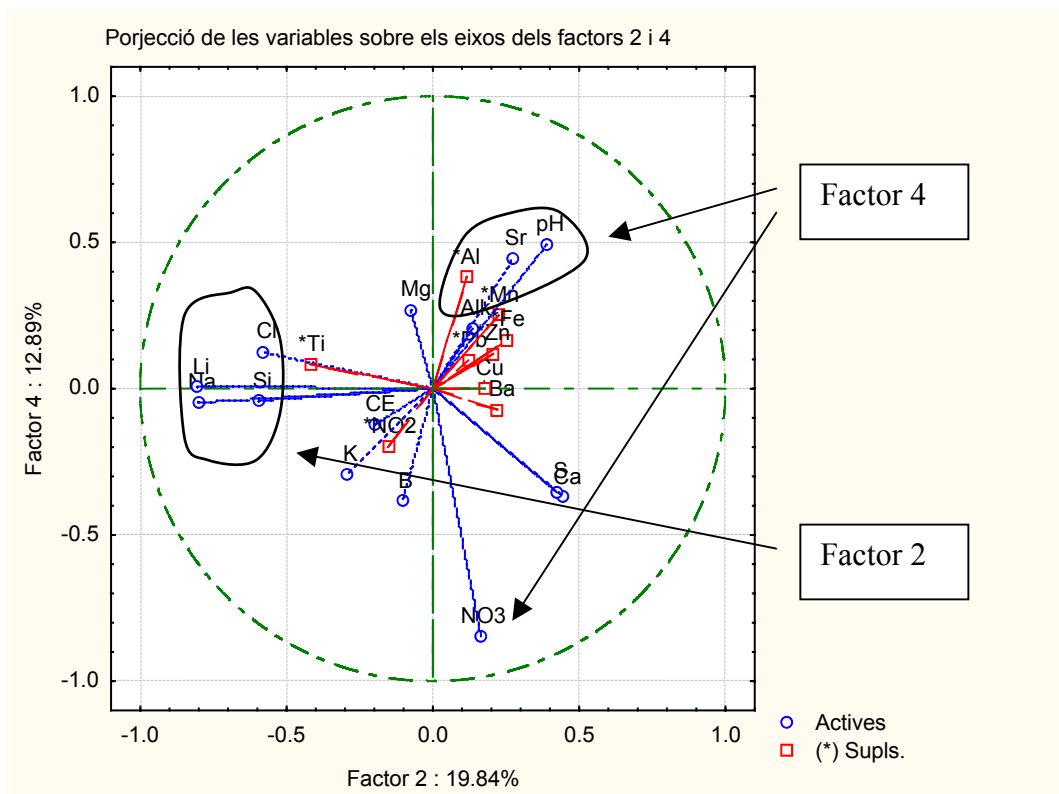


Figura 6.5 Càrregues sobre els factors 2 i 4

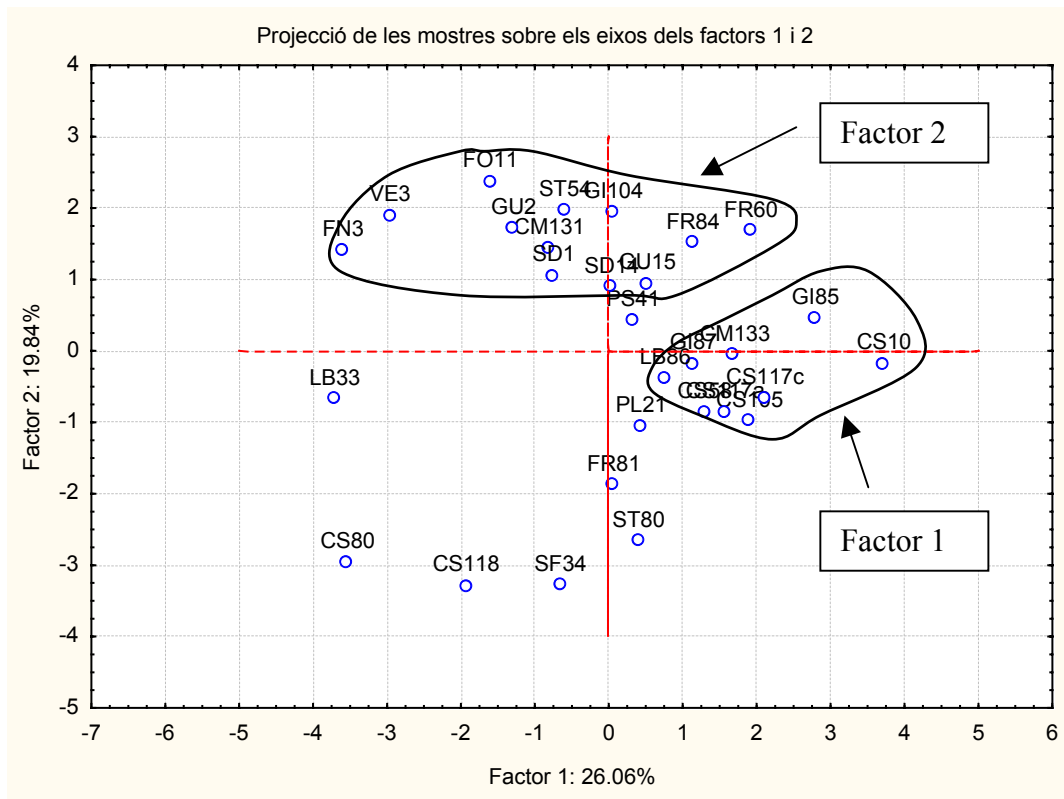


Figura 6.6 Marques sobre els factors 1 i 2.

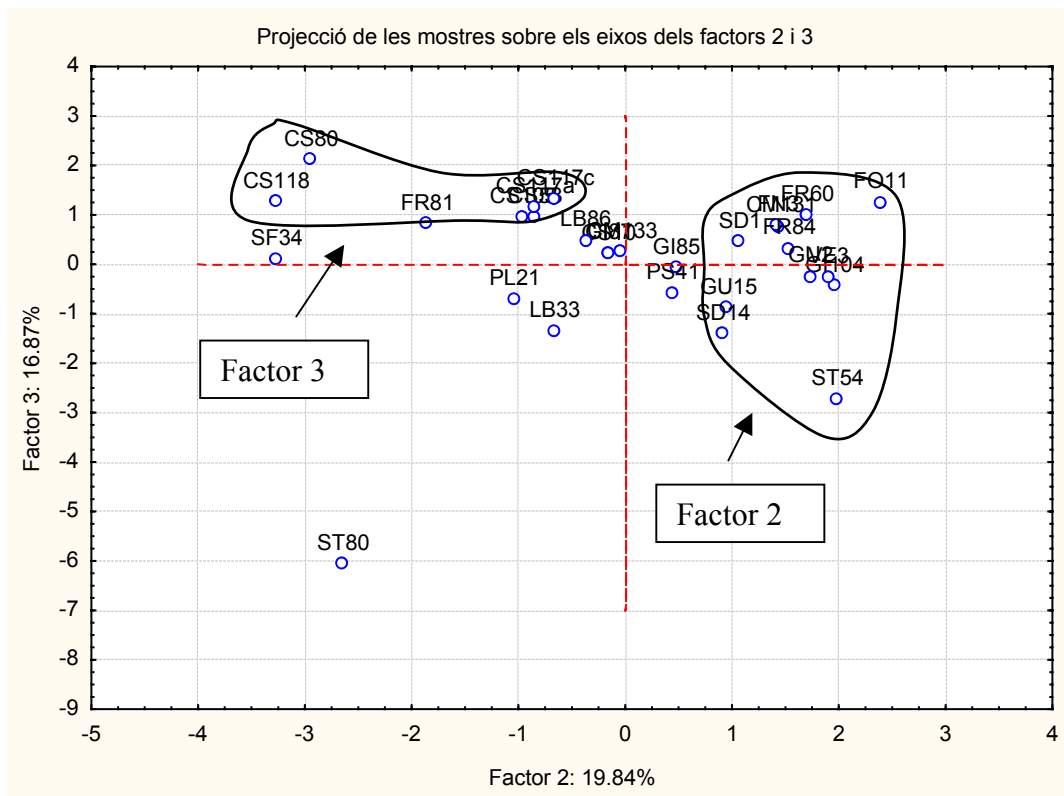


Figura 6.7 Marques sobre els factors 2 i 3

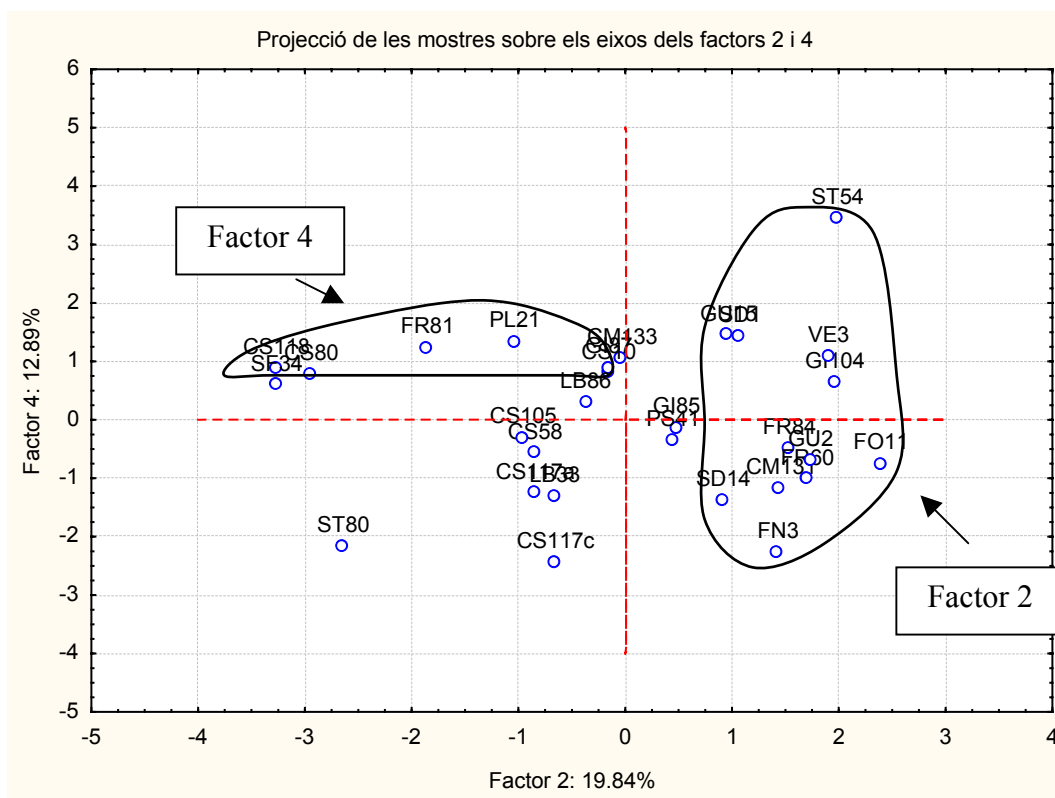


Figura 6.8 Marques sobre els factors 2 i 4

Els gràfics presentats (Figures 6.2 – 6.8) són una representació en dues dimensions dels resultats de l'anàlisi de Components Principals (Taules 6.2 i 6.3). Les variables es projecten sobre els nous eixos, els factors, en funció de les marques i càrregues, permetent visualitzar agrupacions de paràmetres hidroquímics i de mostres.

Taula 6.2 Càrregues dels factors (*Variables suplementàries)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Ca	-0.7206	0.4460	0.2475	-0.3716	-0.1729	0.0384
Mg	-0.8137	-0.0725	0.1083	0.2689	-0.0191	-0.1489
Na	-0.3812	-0.8028	-0.0581	-0.0469	0.2530	0.0508
K	-0.2007	-0.2932	-0.8337	-0.2929	0.1438	0.0327
Sr	-0.2948	0.2732	-0.3984	0.4453	0.2120	-0.5850
S	-0.6196	0.4253	0.0324	-0.3517	0.3954	0.0999
C.E.	-0.9212	-0.1970	0.2848	-0.1241	0.0100	0.0251
B	-0.1174	-0.1035	-0.7857	-0.3850	-0.1087	0.1872
Si	0.3097	-0.5951	0.4620	-0.0437	0.2715	-0.2542
pH	-0.2280	0.3874	-0.3723	0.4923	0.4598	0.2100
Cl	-0.5701	-0.5830	0.4074	0.1268	0.0807	0.1915
Alk	-0.6819	0.1348	-0.1642	0.2038	-0.4871	-0.1526
Li	-0.0910	-0.8045	-0.4229	0.0042	-0.1952	-0.1601
NO ₃	0.0405	0.1671	0.0889	-0.8475	0.1483	-0.3894
Mn*	-0.1741	0.2249	-0.0315	0.2505	0.4782	0.2556
Fe*	0.0504	0.2531	-0.1633	0.1662	0.0523	-0.1584
Al*	-0.1606	0.1148	-0.2528	0.3809	0.3006	-0.2114
NO ₂ *	0.3553	-0.1534	0.1958	-0.1994	0.4252	-0.3507
Ba*	-0.0216	0.2203	0.0119	-0.0717	0.2402	0.1276
Zn*	-0.3793	0.2058	-0.1977	0.1191	0.3658	-0.2302
Cu*	-0.0118	0.1765	-0.2238	0.0010	0.2119	0.3401
Ti*	0.2668	-0.4187	0.2199	0.0837	0.1147	-0.2525
Pb*	0.1014	0.1210	-0.0895	0.0966	0.0525	0.1853

Taula 6.3 Marques sobre els factors. S'indica la formació hidrogeològica a la que pertany cada punt de mostreig i el vessant on es localitza (BT=Baix Ter i S=Depressió de la Selva).

Vessant Formació hidrogeològica			F1	F2	F3	F4	F5	F6
CM131	BT	Calcàries paleògenes	-0.4372	0.8645	0.5041	-0.8667	-1.4285	-0.4251
CM133	BT	Sorrenques neògenes	0.8772	-0.0286	0.1688	0.7890	-0.9973	-0.1695
CS58	S	Arcoses neògenes	0.6719	-0.51290	0.6266	-0.4124	0.2441	-0.1346
CS105	S	Arcoses neògenes	0.9886	-0.5810	0.6327	-0.2135	0.6932	-0.2645
CS10	S	Granitoids aflorants	1.9393	-0.0984	0.1460	0.6034	1.4527	0.4512
CS117A	S	Arcoses neògenes	0.8158	-0.5129	0.7599	-0.9229	1.0174	-1.4176
CS117C	S	Arcoses neògenes	1.1004	-0.3958	0.8627	-1.8131	0.9246	-1.4049
CS118	S	Granitoids sòcol	-1.0201	-1.9671	0.8259	0.6598	0.3282	0.7770
CS80	S	Granitoids aflorants	-1.8588	-1.7708	1.3824	0.5877	0.1094	0.2341
FN3	BT	Formacions paleògenes	-1.8936	0.8489	0.5251	-1.6765	-0.5115	-0.8951
FO11	BT	Al·luvial superficial Ter	-0.8492	1.4300	0.8241	-0.5462	-0.7156	-0.5046
FR84	BT	Formacions paleògenes	0.5854	0.9134	0.2137	-0.3587	0.4003	0.6272
FR60	BT	Formacions paleògenes	0.9948	1.0148	0.6563	-0.7465	-0.0076	-0.2863
FR81	BT	Formacions paleozoiques	0.0222	-1.1215	0.5358	0.9337	0.4016	0.5867
GI104	BT	Formacions paleògenes	0.0198	1.1694	-0.2772	0.4884	-0.8289	0.5350
GI85	S	Granitoids Gavarres	1.4518	0.2800	-0.0436	-0.0907	0.7820	0.3751
GI87	S	Formacions paleògenes	0.5887	-0.1008	0.1532	0.6780	-2.3258	0.0709
GU15	BT	Al·luvial profund Ter	0.2608	0.5721	-0.5640	1.0900	0.4433	0.9498
GU2	BT	Al·luvial profund Ter	-0.6838	1.0332	-0.1504	-0.5091	0.5490	1.3522
LB33	BT	Formacions paleògenes	-1.9449	-0.3983	-0.8728	-0.9631	1.0461	-1.0926
LB86	BT	Formacions paleozoiques	0.3962	-0.2247	0.3243	0.2367	-0.2185	0.0329
PL21	S	Granitoids Vall d'Aro	0.2189	-0.6288	-0.4545	1.0044	-0.7957	-0.2731
PS41	BT	Formacions paleògenes	0.1600	0.2597	-0.3791	-0.2507	-1.4552	0.4843
SD1	BT	Al·luvial mig Ter	-0.3992	0.6384	0.3012	1.0709	-0.3661	1.2862
SD14	BT	Al·luvial superficial Ter	0.0126	0.5442	-0.9102	-1.0150	-0.5989	1.2754
SF34	S	Granitoids Vall d'Aro	-0.3501	-1.9644	0.0723	0.4551	-1.0960	-0.6766
ST54	BT	Formacions paleògenes	-0.3176	1.1873	-1.7622	2.5779	0.5123	-3.2874
ST80	BT	Formacions paleògenes	0.2027	-1.5912	-3.9441	-1.6010	-0.0392	0.6135
VE3	BT	Al·luvial superficial Ter	-1.5525	1.1411	-0.1569	0.8111	2.4805	1.1803

Es descriuen a continuació els factors extrets amb els elements que els defineixen i s'hi diferencien els elements que hi influeixen però amb menor importància.

FACTOR 1

- Queda definit per les variables: Ca, Mg, S, conductivitat, Alk, Nitrit* i Zn*.
- Altres variables de menor importància: Si, Cl i Ti*
- S'hi concentren les mostres: CS58, CS105, CS10, CS117A, CS117C, GI85, i CM133, en menor grau també s'hi poden considerar FR84, FR60, GI87 i LB86. Les més ben definides pertanyen a pous més o menys somms ubicats en granits i en materials arcòsics, de la Selva i de les Gavarres i també s'hi troben (amb marques de menor magnitud) les mostres d'ambient eocènic FR84 i FR60 (ubicats en sediments paleogens de la formació Rocacorba, al peu de les Gavarres) i les de formacions paleozoiques GI87 i LB86.

Totes les variables presenten signe negatiu en la correlació excepte el silici (el signe indica la posició en l'eix de projecció) indicant que aquest element mostra una relació inversa amb tots els altres. Això caracteritza una massa d'aigua pobre en calci, magnesi i sofre, de baixa conductivitat però amb un notable contingut en silici. Aquestes característiques són atribuïbles a masses d'aigua en contacte amb materials silicatats els quals estableixen reaccions de menor cinètica de reacció i que no han sofert un temps de contacte molt elevat. La inclusió en aquest grup de mostres localitzades en materials eocènics pot indicar una procedència silicatada d'aquestes aigües.

FACTOR 2

- Els elements que el defineixen són: Na, Si, Cl, Li, Fe* i Ti*.
- Variables amb influència menor: Ca, K, S, pH, Mn* i Ba*.
- Les mostres que engloba es localitzen totes a la zona del Baix Empordà. S'hi troben 6 de les 8 mostres que pertanyen a les formacions paleògenes: CM131, FN3, FR84, FR60, GI104 i ST54. Tots els punts de l'al·luvial mostrejats presenten càrregues notables, en més o menys grau, sobre aquest factor, les de major magnitud es troben totes a l'aqüífer al·luvial

superficial: FO11, GU2 i VE3, mentre que la incidència de GU15, SD1 i SD14 hi és molt menor.

En aquest grup també totes les variables mostren correlació negativa entre elles excepte Ca, S i pH on les coordenades són positives. Per tant es tracta d'una massa d'aigua rica en calci, sulfur i predominantment bàsica mentre que és pobre en sodi, potassi, silici, clorur i liti. Aquestes característiques reflecteixen processos de dissolució de carbonats.

FACTOR 3

- Mostra les majors càrregues sobre les variables: K i B.
- Càrregues menors es detecten en: Sr, conductivitat, Si, pH, Cl, Li, Fe*, Al* i Cu*.
- En aquest grup s'hi troben les mostres corresponents als aqüífers profunds en granits (els de característiques especials), CS80 i CS118. També, en menor grau hi influeixen alguns dels pous més somers en granit: CS58, CS105, CS117a i CS117b i alguns en materials paleògens: CM131C, FN3, FR60 i en els al·luvials, FO11.

També en aquest cas la majoria de les variables presentades mostren signe negatiu, excepte la conductivitat, el silici i el clorur. Conseqüentment, aquests dos elements mostren concentracions elevades en les mostres d'aquest grup i l'elevada conductivitat es pot atribuir a elevats temps de contacte en un medi bàsicament de composició silicatada. Les mostres ubicades en les formacions al·luvials poden relacionar-se amb la mescla amb aigües que han sofert un procés d'interacció en un medi de composició silicatada. També, els pous més somers en granits presenten una dilució de les reaccions que caracteritzen el quimisme dels pous profunds CS80 i CS118 indicant o una mescla amb una component de diferent procedència o una menor efectivitat dels processos d'interacció amb el medi.

FACTOR 4

- Les variables que més carreguen a aquest factors són: Sr, pH, Nitrat i Al*.
- Altres variables amb càrregues inferiors són: Ca, Mg, K, S, B, Mn* i Fe*.

- El grup el formen mostres molt heterogènies, en més o menys grau: les del context paleozoic FR81 i GI87, del granític de la Vall d'Aro, PL21 i SF34, del granític profund, CS118 i CS80 i del som CS10, de l'eocènic de la zona de Madremanya, ST54 i GI104 i del Neogen de la mateixa àrea: CM133, dels al·luvials del Ter mig i profund, SD1 i GU15 i del superior VE3.

Aquí les variables amb signe positiu i per tant les més abundants en les mostres són el Mg, l'Sr, el pH, i els accessoris. El fet que el nitrat i el K hi siguin poc presents indica que es tracta de mostres no sotmeses a contaminació antròpica, per tant aquest grup estarà condicionat més a processos locals, com són variacions de composició de les roques granítiques a la vall d'Aro, diferents reaccions a grans profunditats o en les zones de contacte Eocè-Paleozoic.

FACTOR 5

- Aquest grup queda definit principalment per: Mn*, Nitrit* i Ba*.
- Variables amb influència menor són: S, pH, Alk, Al* i Zn*.
- Els casos que el configuren s'ubiquen en els granits més somms de la Selva, CS105, CS10, CS117A i CS117C, GI85, en els sediments eocènics, LB33, i en l'al·luvial del Ter, VE3.

S'hi inclouen mostres amb aigües bàsiques amb un contingut destacat en sofre i baixes concentracions en bicarbonat. La presència de sofre, manganès i bari en quantitat notòria pot indicar la meteorització dels materials granítics i l'acumulació d'alguns elements en les primeres capes del sòl. Aquests pous, consegüentment, suggereixen la presència de sistemes de flux superficials locals que reflecteixen el rentat d'elements acumulats en els primers metres del terreny

FACTOR 6

- Les variables que el defineixen, a més grans trets, són: Sr, Cu* i Pb*.
- Amb menor importància hi destaquen: Nitrat, Mn*, Nitrit* i Ti*.
- En aquest grup s'hi col·loquen quasi totes les analítiques corresponents a l'aquífer al·luvial: GU15, GU2, SD1, SD14 i VE3 i són a més aquestes les que presenten els valors més

elevats. En menor grau també cal tenir-hi en compte les localitzades en el granit profund, CS118, en els materials eocènics, FR84, PS41, ST80 i GI104 i en els paleozoics FR81.

Aquest grup, hidroquímicament, es caracteritzen per elevats continguts en manganès i coure i baixes concentracions en nitrat, nitrit i estronci. És difícil atribuir-ho a algun procés en concret, l'aquífer al·luvial presenta una notable variabilitat en part deguda a la influència del riu Ter.

La magnitud de les marques està relacionada amb la intensitat dels processos químics descrit per l'anàlisi de components principals (Dalton i Upchurch, 1978), aquesta característica ve representada pels eixos de les Figures 6.6-6.9. Valors molt negatius indiquen que aquells punts no estan pràcticament afectats pel procés que s'indiqui (Briz-Kishore i Murali, 1992). A la Figura 6.9 es recullen els valors de totes les marques de cada factor sobre les mostres.

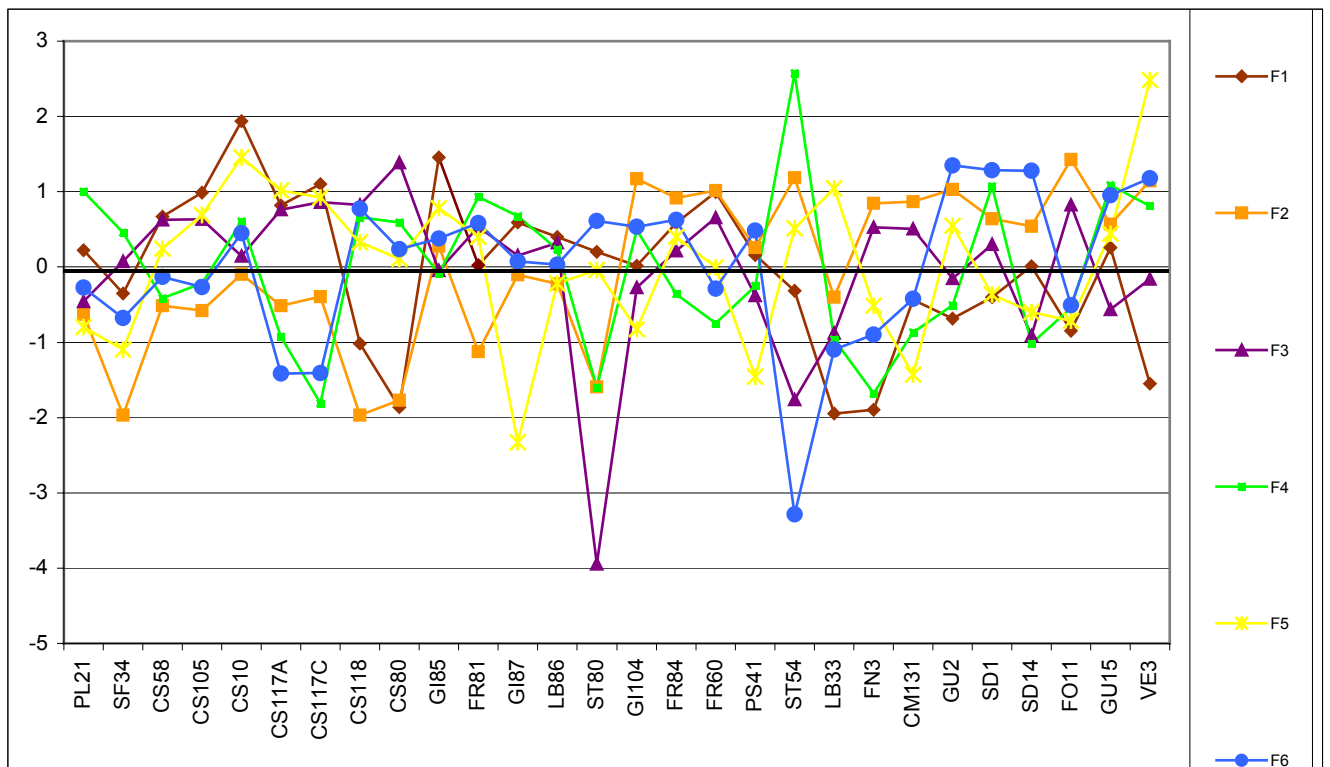


Figura 6.9 Valor de les marques de cada factor sobre les mostres.

A la Figura 6.9, on s'ha representat el valor de la projecció de cada mostra sobre els factors, s'observa un notable paral·lelisme entre els factors 4 i 6 (però el coeficient de correlació entre

ambdues sèries és molt baix). També és remarcable el fet que algunes mostres presenten valors molt extrems en diversos factors (com els ST80, CS10, ST54, VE3).

Tot i posar de manifest una notable variabilitat, aquesta anàlisi multivariable ha permès determinar diferents grups d'aigua en funció dels processos dominants, la major part dels quals estan directament relacionats amb la litologia de l'aquífer (Figura 6.1). Realitzar aquestes mateixes agrupacions a partir de només l'observació i de les dades i representació en diferents gràfics, hauria estat una tasca molt més complicada i sempre sotmesa a la ambigüitat del judici personal. Aquestes agrupacions han demostrat la utilitat de l'anàlisi de components principals per recolzar els processos i observacions descrits en capítols precedents.

Tanmateix, l'anàlisi de components principals ha permès classificar les mostres corresponents a les diferents unitats hidrogeològiques i s'ha mostrat molt eficient pel que fa la diferenciació de les mostres en terrenys paleozoics. En canvi, en la zona del Baix Empordà on els processos són semblants en les diferents unitats hidrogeològiques no ha estat possible establir una clara diferenciació entre elles, només separar-les dels ambients granítics i metamòrfics.

En síntesi, ha estat possible separar les mostres ubicades en ambients paleozoics de les localitzades en materials sedimentaris. Pel que fa a les primeres, s'ha vist que s'agrupen clarament en funció de la profunditat del pou granític, de la conca i el tipus de material, metamòrfic o granític:

- totes les mostres en pous granítics soms (sauló i arcoses) mostren majors marques en el Factor 1 i valors menors, però també significatius, en el Factor 3.
- les anàlisis corresponents a aigües en granits profunds de la Depressió de la Selva es localitzen en el Factor 3 i també afecten al Factor 4.
- els granitoids de la Vall d'Aro es corresponen amb mostres que es classifiquen en el Factor 4.
- els punts de composició metamòrfica s'engloben també en el Factor 4.

En canvi, les mostres dels aquífers sedimentaris si bé es troben majoritàriament en el Factor 2, no ha estat possible aprofundir més en la classificació. S'hi agrupen les que pertanyen a l'al·luvial del riu Ter i a les formacions paleògens, tant de la formació Rocacorba com del grup

de Sta. Maria. A més, la majoria d'aquests casos també es troben en altres factors sense que segueixen un patró ben definit, sobretot les ubicades en els materials eocènics.

Aquesta observació que posa de manifest una agrupació més clara de les mostres en terrenys paleozoics, suggerint masses d'aigua més ben definides en aquests materials. En canvi en els aquífers sedimentaris hi intervenen molts més processos. En el cas d'estudi es tractarà de masses d'aigua de diferents procedències, amb diferents quimismes i que, per tant es mesclen, tanmateix, la ràpida cinètica dels processos carbonatats emmascara les característiques més particulars.

6.2. ANÀLISI DE MESCLA AMB MEMBRES EXTREMS

En termes generals, aquest mètode serveix per identificar procedències i trajectòries en l'aigua d'un aquífer a partir de considerar el quimisme d'uns pols extrems que es mesclen per donar les composicions observades.

Mitjançant l'anàlisi dels components principals ha estat possible separar estadísticament les diferents unitats hidrogeològiques en base als seus elements químics i a la relació amb el medi. Les mostres ubicades en terrenys d'edat paleozoica s'agrupen en funció de la profunditat de mostreig, de la conca a la que pertanyen i del tipus de material, metamòrfic o granític. A la depressió sedimentària del Baix Empordà, no obstant, les mostres queden englobades en un sol grup i no ha estat possible identificar tendències dins del mateix grup. En aquest sentit, l'anàlisi de components principals s'hi ha manifestat menys útil. S'atribueix a la semblança de les composicions de les diferents formacions sedimentàries i a les característiques de les reaccions pròpies dels carbonats. Atenent al fet que, tal i com s'ha descrit en capítols precedents, al flux subterrani que alimenta aquestes formacions hi participen diversos orígens, s'ha optat per aplicar el mètode d'anàlisi de mescles de membres extrems (*EMMA, End-member mixing analysis*). Amb aquesta, es pretén caracteritzar la mescla d'aigües de diferent procedència a les mostres corresponents al Baix Ter.

La metodologia de mescla de membres extrems fou inicialment desenvolupada per estudiar els diferents components que es mesclen en un curs superficial, especialment durant i després d'episodis plujosos extrems (Neal i Christophersen, 1989). Els estudis clàssics realitzen la

separació de l'hidrograma usant 2 o 3 membres extrems i diferents parelles de traçadors, tant mitjançant ions conservatius com ara isòtops (Fritz *et al.*, 1976; Sklash *et al.*, 1976; Turner *et al.*, 1987; i Bazemore *et al.*, 1994). Aquesta tècnica s'ha mostrat també útil per comprovar la validesa dels membres extrems escollits i per ratificar el comportament conservatiu de les parelles de traçadors estudiant-los tots com a conjunt. L'ús de parelles de traçadors no és sempre suficient per realitzar separacions d'hidrogrames o identificar components (Rice i Hornberger, 1998) i aquí rau la proposta del mètode EMMA. Neal i Christophersen (1989), aplicaren aquest mètode usant dos constituents i posteriorment, Christophersen *et al.*, (1990) tractaren la mescla no reactiva usant un nombre il·limitat d'espècies químiques.

En el present treball, s'ha aplicat la tècnica de mescla de membres extrems a aigües subterrànies. No es coneix bibliografia que hagi realitzat el mateix procediment. En les cas d'aigües superficials s'assumeix que les variables emprades es mesclen de manera conservativa en processos relativament ràpids (Neal i Christophersen, 1989). Per a la seva utilització en aigües subterrànies cal, consegüentment, que es tracti d'elements que pràcticament no reaccionin amb el medi on es produeix la mescla, o ho facin a molt baixa velocitat. El quimisme observat ha de ser el resultat de la mescla de diferents masses d'aigua químicament diferenciables, bé siguin per característiques adquirides després de llargs temps de reacció amb l'encaixant o en un ambient molt diferent a l'actual i que mantenen. Assumir aquestes suposicions és la principal dificultat en l'elecció dels membres i dels components (elements químics o isòtops) que defineixen la massa d'aigua subterrània.

6.2.1. CONTEXT CONCEPTUAL

6.2.1.1 Descripció

Com s'ha esmentat, el quimisme de les aigües es pot considerar com a resultat d'una mescla de membres extrems ben definits (Christophersen *et al.*, 1990), basant-se en la suposició que l'aigua dels aquífers prové d'un o més d'un dels extrems considerats. Matemàticament, es tracta d'un desenvolupament del mètode de mínims quadrats per estimar l'aportació de cada un dels membres extrems considerant un número determinat de components del sistema en equacions linears corresponents a balanços de massa.

El primer pas per establir aquestes mescles és construir els “diagrames de mescla”. Són gràfics en dues dimensions que confronten parelles de variables o components (Figures 6.10 – 6.14). Una mescla conservativa dels components analitzats en les mostres o membres donarà lloc a una composició tal que quedarà englobada pel polígon que defineixen els valors de les concentracions dels membres extrems, de manera que es necessiten un mínim de tres punts per encerclar totes les dades. Atès que es calculen proporcions de cada un d’aquests components en les mostres que encerclen, el mètode només tindrà sentit si els components extrems són prou diferents i si són de composició més o menys constant en el temps (en cas de considerar mostratges de diferents dates).

Si dues espècies no es mesclen de manera conservativa, si hi ha hagut aportats del medi o si falta considerar-hi un component, el seu diagrama de mescla no serà indicatiu de les contribucions relatives de cada membre extrem (Hooper *et al.*, 1990). Els diagrames de mescla, per si sols, no poden validar la mescla conservativa, però sí que es poden emprar per refutar l’aplicabilitat de certs elements com a components o per estudiar la validesa de processos suposats a priori. Així, si una de les mostres se situa fora de la zona limitada pels membres extrems significa que un dels extrems no està ben caracteritzat, que en falta un altre o que la mescla entre aquests no és conservativa.

6.2.1.2 Desenvolupament matemàtic

Com ja s’ha esmentat, es tracta d’un procediment rutinari de mínims quadrats que permet estimar les contribucions dels membres extrems (Strang, 1976). En una mescla conservativa de n membres extrems (3 o 4 en aquest estudi) i m components (7 espècies químiques en el present estudi), on $m > (n - 1)$, el càlcul de les contribucions dels membres extrems dóna un conjunt d’equacions linears sobredeterminat. Coneixent les concentracions s_i de les $m = 7$ espècies químiques i considerant que x_j és la fracció del membre extrem j que contribueix a una mostra en concret i que c_{ij} és la concentració de l’espècie i en el membre extrem j (Christophersen *et al.*, 1990), es pot formular:

$$\sum_j c_{ij} x_j = s_i, \dots\dots\dots i = 1, \dots, m$$

amb les restriccions que:

$$\sum_j x_j = 1 \quad x_i \geq 0, \quad \dots, \quad j = 1, \dots, n$$

Per a $m > (n - 1)$ es pot reformular el problema en termes de mínims quadrats restringit de manera que es minimitzi:

$$\mathbf{J} = \|\mathbf{C}\bar{\mathbf{x}} - \bar{\mathbf{s}}\|$$

Que no és més que la primera equació rescrita en notació matricial on $\|\bar{\mathbf{x}}\|$ indica el vector normal de \mathbf{x} . La condició $\sum_j \bar{x}_j = 1$ redueix el nombre d'incògnites a $(n-1)$.

La solució de mínims quadrats satisfà:

$$\mathbf{C}^T \mathbf{C}\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{C}^T \bar{\mathbf{s}}$$

Si no s'hi apliquen les restriccions descrites, la solució ve donada per les equacions (Draper i Smith, 1981):

$$\bar{\mathbf{x}} = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \bar{\mathbf{s}}$$

6.2.2 RESULTATS

Com s'ha esmentat prèviament, un dels requeriments del mètode és que les mescles es produeixin conservativament. Les aigües subterrànies, no obstant, a diferència de les aigües superficials, poden relacionar-se amb llargs temps de trànsit, suficients per permetre la interacció de l'aigua amb el medi. S'assumeix que aquesta aportació per part del medi es realitza a una velocitat molt lenta i té lloc abans de produir-se la mescla. D'aquesta manera es pot considerar que una determinada concentració és característica de l'àrea font. Així, s'atribueix a les mostres escollides com a membres extrems el control de la composició dels elements en les restants mostres del sistema. És condició necessària que aquests membres extrems presentin concentracions notablement diferents dels elements emprats en l'anàlisi.

Els membres extrems s'han escollit determinant aquelles composicions que encerclen les concentracions de les altres mostres per cada parella de combinació d'elements representats en

els “diagrames de mescla” de les Figures 6.10-6.14. En aquests, es representen les mescles per les espècies considerades en aquesta anàlisi EMMA: Cl, Si, Sr, Br, I, ^{18}O i D.

En els diagrames de composicions respecte membres extrems (Figures 6.10 – 6.14) s’observa que, excepte en representar el Si i el I, són suficients tres membres extrems per abraçar totes les mostres, però no aquests són els mateixos en tots els gràfics. Aquest fet palesa la necessitat d’avaluar un quart membre. Tot i això, l’espai definit pels membres no sempre inclou tots els elements, alguns resten fora del rang de composicions considerat, però també és important evitar la sobreparametrització del model i optar per una certa simplicitat.

Cal assenyalar també que, a la figura 6.10, en el diagrama de mescla definit pel clorur i l’estronci, s’observa que algunes de les mostres no compleixen els requisits d’aquest tipus d’anàlisi. Són, en aquest cas, les que presenten continguts d’estronci més baixos dels definits pels membres extrems. Podria atribuir-se a una incorporació d’aquest element en carbonats, però de totes maneres no són valors suficientment diferents com per excloure aquestes mostres de l’anàlisi. L’estronci s’incorpora en les roques carbonatades en proporcions molt menors al magnesi i per aquesta raó s’ha inclòs dins del grup d’elements de comportament conservatiu. Tanmateix, la seva eliminació del procediment no varia significativament el resultat final.

Una vegada escollits els membres que més representin les composicions observades, es procedeix a determinar la proporció x_j per a cada una de les mostres i , posteriorment, es comproven els resultats calculant les concentracions estimades s_i per a cada una de les espècies i , i es comparen amb les concentracions mesurades. Concretament, s’utilitzen les dades corresponents a la campanya del juny-juliol del 1997 pel fet que és la que recull el major nombre de mostres a la zona del Baix Ter.

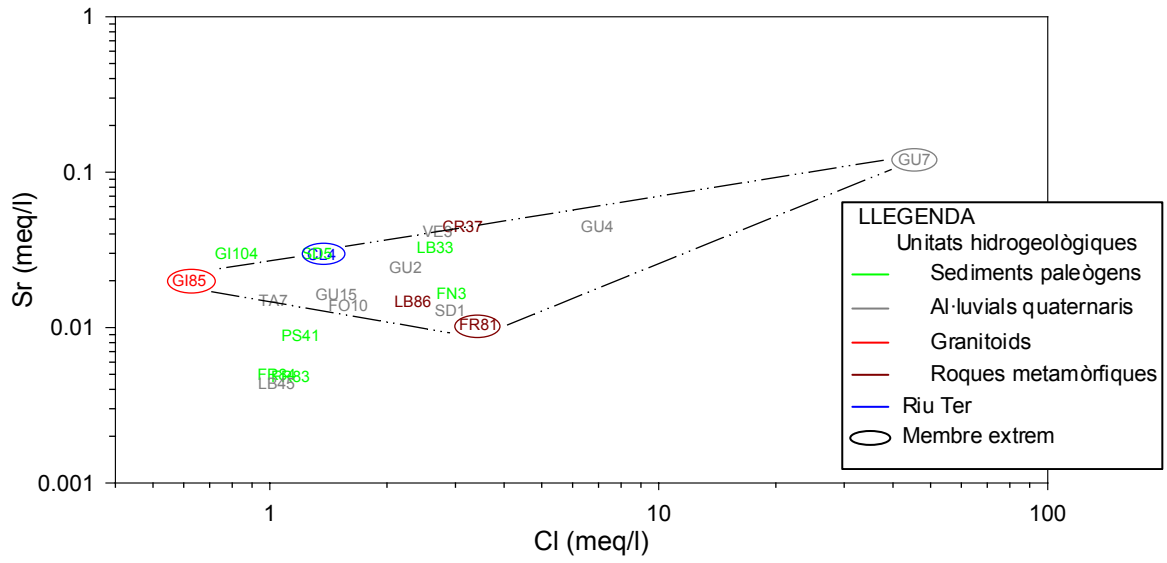


Figura 6.10 Concentració de Cl i Sr. Les mostres usades com a membres extrems defineixen un triangle que encercla a les altres

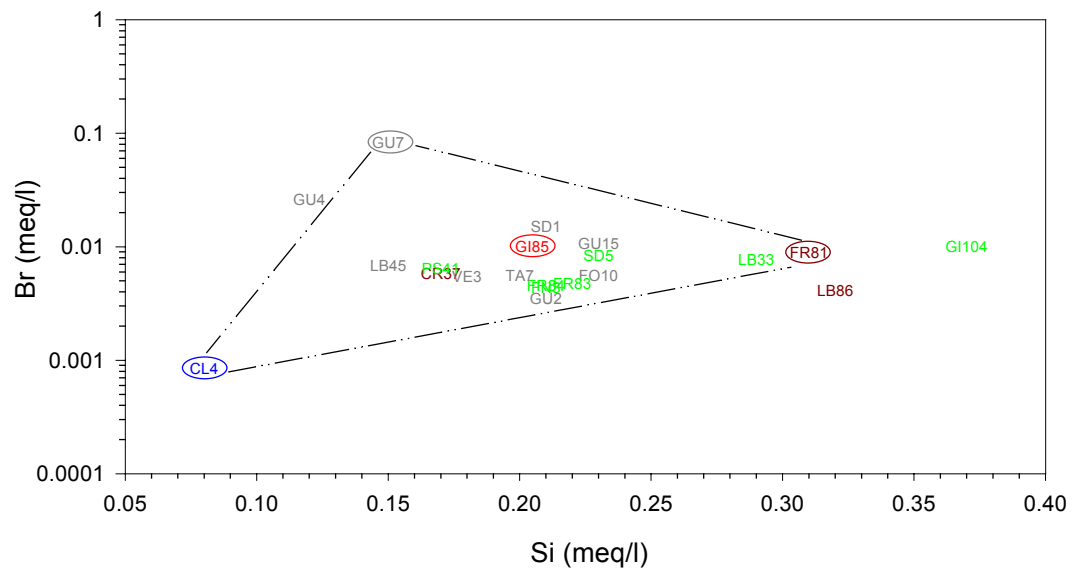


Figura 6.11 Identificació de membres extrems en base al contingut en Si i Br. Mateixa llegenda que en la Figura 6.10.

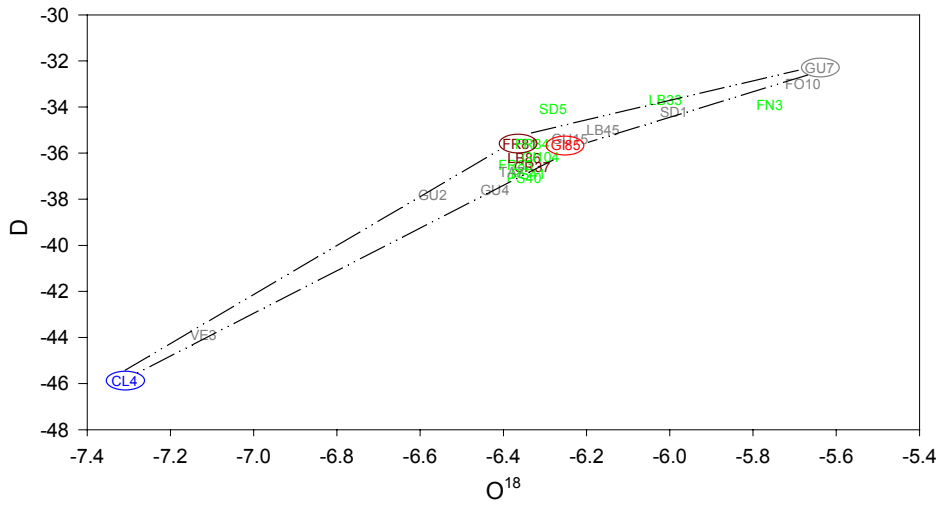


Figura 6.12 Diagrama de mescla pels isòtops estables. Mateixa llegenda que en la Figura 6.10.

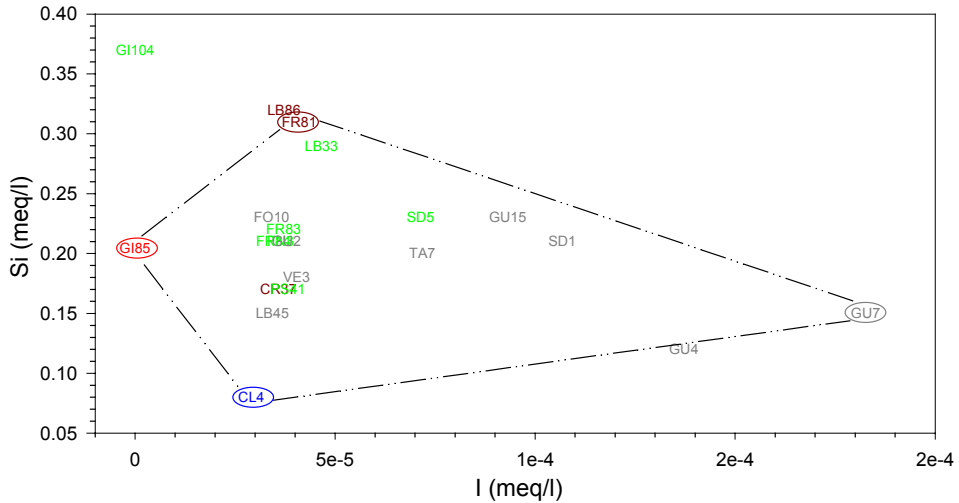


Figura 6.13 Concentració de I i Si per a totes les mostres usades en l'EMMA. Mateixa llegenda que en la Figura 6.10.

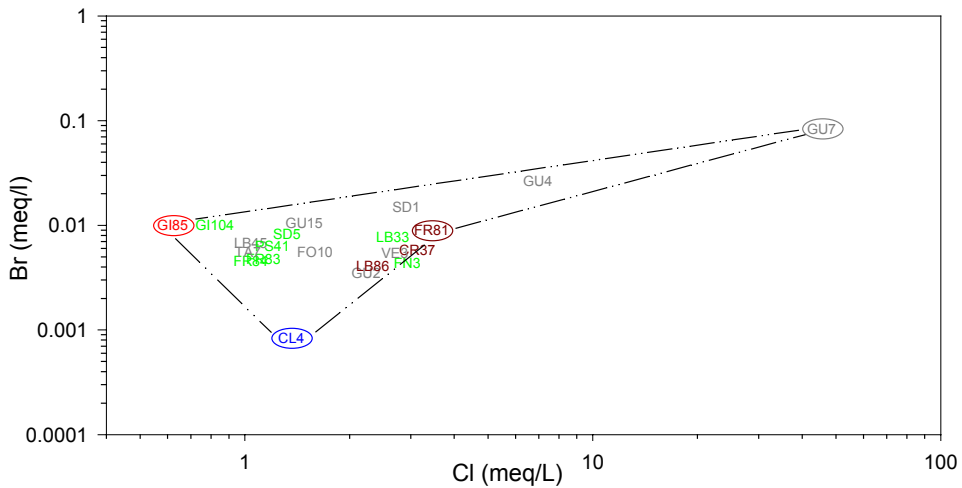


Figura 6.14 Diagrama de mescla per al Cl i el Br. Segons la llegenda de la Figura 6.10.

S'ha evitat definir els membres extrems a priori i per aquesta raó, l'anàlisi s'ha realitzat emprant 3 i 4 membres extrems i s'han comparat posteriorment els resultats i contrastat amb el coneixement que es té del sistema i del medi, No obstant, els diagrames i els resultats evidencien que no és necessari considerar un cinquè membre extrem, tot i el fet no sempre s'incloquin totes les mostres (Figures 6.10-6.14).

En base als capítols previs i observacions presentades en aquesta tesi, els membres extrems definits són:

- CL4- Riu Ter. Les dades isotòpiques evidencien que determinats pous propers al riu presenten una component procedent d'aquest (Mas i Vilanova, 2001) i per tant ha de ser inclòs en aquest anàlisi.
- GU7- Mas Fuster. La fàcies bicarbonatada sòdica d'aquesta mostra indica que pertany a un dels punts de la zona afectats per processos intrusió salina (Capítol 5). Aquest pou es troba tanmateix, influenciat pels bombaments dels pous de la Mancomunitat de Palafrugell (GU4) els quals forcen la participació del riu Ter. D'aquesta manera, si bé es considera que aquest punt és el més representatiu del pol marí, tal i com mostren les Figures 6.10-6.14, s'entén que també introdueix una subestimació en el càlcul de la participació del riu al sistema, la qual es tindrà en compte en la interpretació dels resultats.
- FR81-Can Ban. Aquest punt s'ubica sobre terrenys paleozoics de natura metamòrfica. La cartografia piezomètrica posa de manifest una component de procedència nord que a través dels materials paleozoics recarrega els d'edat paleògena soprajacents.
- GI85- Can Costa. Aquest és el membre número quatre, el qual s'ha afegit a la modelització. Si bé els diagrames de mescles suggereixen la consideració d'aquest quart membre, la seva ubicació geogràfica i cartografia piezomètrica no indiquen que s'involucri en el sistema hidrogeològic local del vessant nord. Concretament, es localitza a les Gavarres, prop de Sant Mateu de Montnegre, on aflora material granític i està allunyat de la plana del Baix Empordà. Hidrogràficament se situa just a la divisòria entre la conca del Daró i de l'Onyar. Les Gavarres són un massís amb una variada composició litològica i en funció de la trajectòria i de la seva profunditat, l'aigua adquirirà una composició química diferent. Per aquesta raó s'ha decidit emprar aquesta component a l'anàlisi, si bé en la

interpretació se sumarà al membre FR81 per significar ambdós una component procedent del massís.

Una altra manera d'avaluar el nombre de membres extrems necessaris per a definir el sistema, és aplicar una anàlisi PCA a les mostres de la zona del Baix Ter en base als paràmetres presentats en els gràfics. El nombre de membres extrems necessaris serà igual a la quantitat de valors propis (eigenvalues) necessaris per definir el sistema més un (Christopherson i Hooper, 1992). S'han realitzat dos càlculs, un que inclou les mostres utilitzades com a membres extrems i l'altre sense considerar aquests punts. En el primer cas, s'obté que 2 valors propis expliquen el 62.6% de la variància i 3 el 73.3%. En la segona opció, que és considera més vàlida atès que considera els membres extrems com a pols i no com a mescles, resulta que 2 valors propis expliquen només el 52.3% de la variància mentre que 3 arriben fins al 66.3%. Conseqüent, aquests càlculs indiquen que es necessitaran quatre components extrems per definir les mescles en aquest sistema.

A l'Annex 3 s'adjunten totes les dades hidroquímiques i a la Taula 6.4 es presenten totes les concentracions disponibles, als membres extrems, dels elements emprats en l'anàlisi i es constata que la variació temporal del quimisme és mínima. Per aquest fet enlloc de treballar amb valors mitjans de diferents campanyes, s'han emprat els resultats de la campanya de juny-juliol del 1997 tant en les mostres com en els membres extrems; excepte, pel cas de la mostra GI85 de la qual només es coneixen les concentracions a l'any 2000.

Taula 6.4 Concentracions dels elements (en mg/L) a cada un dels membres extrems en les diferents campanyes de mostratge. (*) i (**) indiquen anàlisis realitzades a diferent laboratoris dels de les campanyes anteriors.

	CL4-Riu Ter	GU7-Mas Fuster	FR81-Can Ban	GI85-Can Costa
Cl – juny 96 (mg/L)	54.7	2650.0	122.0	
Cl – juny 97	48.3	1610.7	122.0	
Cl – set 97	59.9	2575.0	121.0	
Cl – març 00 (*)	83.1		127.0	22.0
Cl – des 00 (*)				33.7
Sr - juny 96 (mg/L)	1.04	3.75	0.67	
Sr – juny 97	1.29	5.28	0.45	
Sr – març 00 (*)	0.84		0.32	0.23
Sr – juliol 02 (**)			0.40	
O ¹⁸ – juny 96	-7.09		-6.17	
O ¹⁸ – juny 97	-7.31	-5.64	-6.36	
O ¹⁸ – set 97	-7.74	-5.84	-6.50	
O ¹⁸ – març 00 (*)	-7.00		-6.22	-6.60
D – juny 96	-45.3		-37.5	
D – juny 97	-45.9	-32.3	-35.6	
D – set 97	-49.3	-32.8	-37.8	
D – març 00 (*)	-44.3		-36.6	-44.9
Si – juny 96 (mg/L)	6.04	9.53	17.08	
Si – juny 97	2.25	4.29	8.59	
Si – març 00 (*)	2.09		10.04	10.39
Si – juliol 02 (*)			9.90	
Br – juny 97 (µg/L)	66.96	6612.72	710.27	
Br – des 00 (*)				0.133
I - juny 97 (µg/L)	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$23.17 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	
I – des 00 (*)				$1.86 \cdot 10^{-4}$

Els paràmetres utilitzats en aquesta anàlisi de mescla de components extrems han estat els que compleixen els requeriments del mètode recolzats per una coherència en la dinàmica de la zona d'estudi. Algunes de les característiques dels elements que s'han tingut en compte per incloure'ls a l'anàlisi són:

1. El Cl⁻ pràcticament no forma complexos amb els cations dissolts a l'aigua i els que forma són dèbils i normalment insignificants. El camp d'estabilitat de l'ió clorur és fins i tot més gran que el de l'aigua. Tampoc entra en reaccions d'oxidació i reducció, ni forma sals de

baixa solubilitat ni és significativament adsorbida en superfícies minerals. La seva circulació en el cicle hidrològic es produeix a través de processos físics. Pot provenir també de l'erosió de les roques cristal·lines i els aportos antròpics (Hem, 1970). El Cl⁻ es troba present en diferent tipus de roques i en algunes, en concentracions notablement baixes. Entre els minerals que contenen clor es troben la sodalita i l'apatita i també, segons Kuroda i Sandell (1953) el Cl pot reemplaçar l'hidròxid en la biotita i l'hornblenda i pot trobar-se en solució en roques de vidre com l'obsidiana (els vidres volcànics acostumen a perdre els halògens durant la cristal·lització). Shand (1952) presentà dades que indicaven que l'aigua residual continguda en els porus del granit o dins els cristalls de la roca podia contenir clorur. Les evaporites són les roques que més clorur aporten al medi.

2. L'estructura i composició dels minerals silicatats determinarà la presència de sílice en les aigües naturals. L'estabilitat del mineral davant l'atac per l'aigua depèn de l'estructura, per això els minerals ferromagnesiàtics són menys resistents a la meteorització química que els tectosilicats com el quarz. Un contingut elevat en sílice a l'aigua sol estar relacionat amb el tipus de roca i amb la temperatura de l'aigua (Hem, 1970).
3. L'estronci és un element comú a les aigües subterrànies però sol trobar-s'hi en petites quantitats tant en roques endògenes com exògenes, sol reemplaçar el Ca o el K en els minerals de les roques ígnies i també es troba en carbonats i sulfats dels sediments.
4. El bromur té un comportament químic molt semblant al del clorur però és menys abundant. Es troba en la majoria de salmorres, la seva concentració pot augmentar com a resultat de l'evaporació.
5. La circulació del iodur es veu afectada per processos bioquímics (Hem, 1970). Sol trobar-se concentrat en les salmorres.
6. Els isòtops de Cl i D han estat àmpliament utilitzats com a traçadors. La composició isotòpica de l'aigua (¹⁸O i D) es comporta conservativament en sistemes de baixa temperatura (Kendall *et al.*, 1995). Les seves abundàncies varien durant processos físics i químics a través de la fraccionació i això fa que incorporin característiques de l'àrea de recàrrega o procedència. A escala local la relació entre aquests dos isòtops pot reflectir la distància a la costa, l'altitud, les característiques estacionals, el clima o processos d'evaporació.

Els resultats obtinguts en les dues simulacions (Taula 6.5 i Figures 6.15 i 6.16) permeten, d'una banda, verificar la dinàmica hidrogeològica local i avaluar, qualitativament, les àrees font; i per una altra banda, aporten informació sobre el mètode i la seva aplicabilitat.

Ambdós gràfics (Figura 6.15 i 6.16) posen de manifest la importància de la component que prové del massís de les Gavarres, de mitjana suposa entre un 64% i un 70% del total, segons el model. Només en aquells punts on, per influència antròpica, es crea un gradient, hi domina una altra component. És el cas dels pous VE3 i GU4 els quals en la cartografia piezomètrica mostren una inflexió de les línies de flux.

Taula 6.5 Resultats obtinguts en aplicar la tècnica EMMA. S'indica la formació hidrogeològica mostrejada (P: Paleozoic i N: Neogen)

		4 components					3 components				
		Riu Ter	Mas Fuster	Can Costa	Can Ban	Suma	Riu Ter	Mas Fuster	Can Ban	Suma	
		CL4	GU7	GI85	FR81		CL4	GU7	FR81		
CL4		1.000	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000	1.000	
FR81		0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000	1.000	1.000	
GU7		0.000	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	
GI85		0.000	0.000	1.000	0.000	1.000	1.427	0.016	-0.594	0.849	
LB86	P	-0.082	-0.022	0.136	0.971	1.003	0.112	-0.020	0.890	0.983	
CR37	N	0.416	0.010	-0.119	0.632	0.939	0.246	0.008	0.703	0.958	
FN3	Paleogen	-0.063	0.008	0.241	0.722	0.908	0.281	0.012	0.579	0.872	
FR83		0.262	-0.043	-0.057	0.797	0.960	0.181	-0.044	0.831	0.969	
FR84		0.317	-0.049	-0.176	0.858	0.950	0.066	-0.052	0.963	0.976	
GI104		-0.446	-0.054	0.462	1.039	1.001	0.213	-0.046	0.765	0.931	
LB33		-0.105	-0.015	0.071	1.006	0.957	-0.003	-0.014	0.963	0.946	
PS41		0.391	-0.034	-0.068	0.649	0.938	0.293	-0.035	0.690	0.948	
SD5		0.305	-0.053	-0.322	1.019	0.949	-0.155	-0.058	1.210	0.997	
FO10		-0.131	-0.027	0.229	0.831	0.902	0.197	-0.023	0.694	0.868	
GU2		0.391	-0.015	-0.116	0.718	0.978	0.225	-0.017	0.787	0.995	
GU4	0.605	0.106	-0.183	0.412	0.939	0.343	0.103	0.521	0.967		
GU15	0.204	-0.037	-0.068	0.851	0.950	0.106	-0.038	0.892	0.960		
LB45	0.423	-0.042	-0.202	0.730	0.910	0.135	-0.045	0.850	0.940		
SD1	0.105	-0.001	0.014	0.808	0.927	0.125	-0.000	0.800	0.925		
TA7	0.341	-0.042	-0.076	0.728	0.951	0.232	-0.043	0.773	0.963		
VE3	Al·luvials quaternaris	0.588	0.018	0.141	0.281	1.028	0.788	0.021	0.198	1.007	

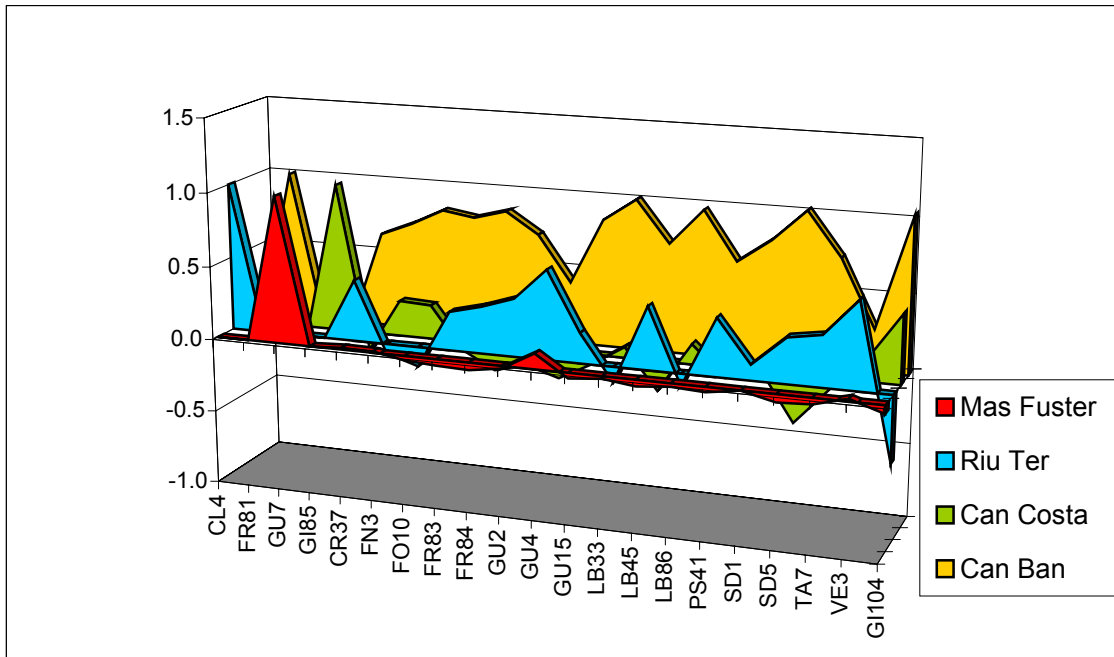


Figura 6.15 Resultats del mètode EMMA sobre un model amb 4 membre extrems. El gràfic mostra les contribucions relatives de cada membre extrem.

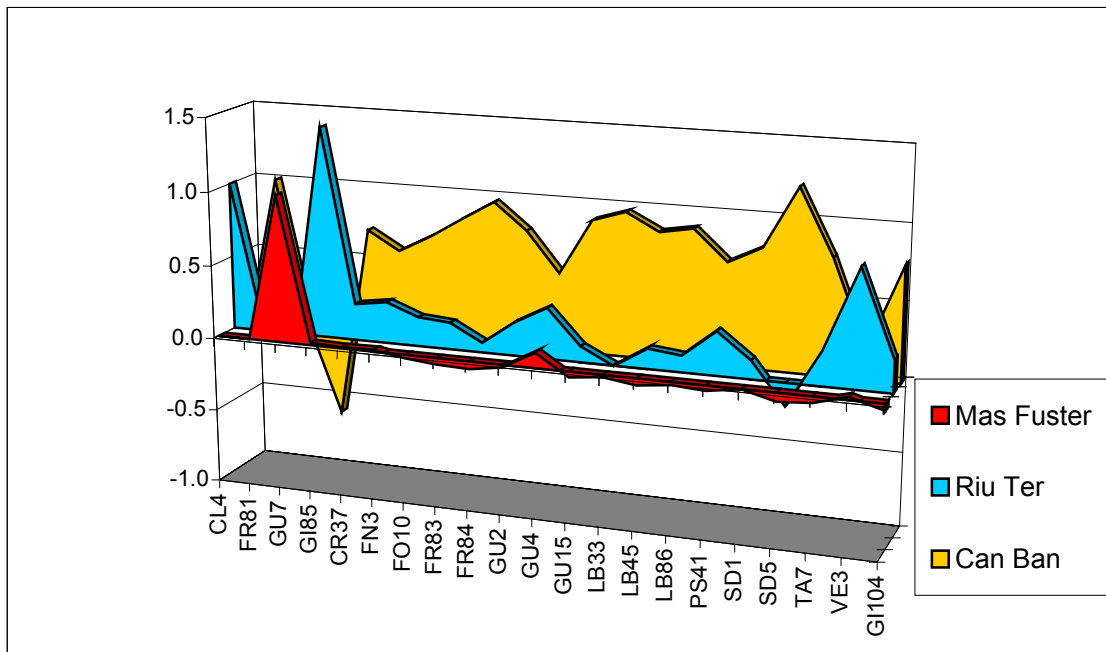


Figura 6.16 Contribucions relatives de cada membre extrem en considerar-hi la influència de tres.

La viabilitat d'incloure el clorur en l'anàlisi de membres extrems es fa palesa en observar que, si aquest paràmetre no s'inclou, augmenta considerablement el percentatge de participació de la intrusió salina, passa d'una mitjana de 7.32% a 22.01%. Aquest darrer valor es considera massa elevat segons el coneixement que es té del medi. També, si no s'empra el clorur s'obté que pous en les formacions eocèniques de La Bisbal la component marina representaria entre un 24% 34%.

En els resultats de l'EMMA (Taula 6.5), s'observa que certs punts mostren valors negatius d'alguns dels components o que el total no suma exactament 1. S'atribueix al fet que el càlcul és una regressió lineal amb un error associat. Els valors negatius són artefactes matemàtics de la regressió. És significatiu que en la regressió de quatre membres els valors negatius són més comuns atès que són els membres GI85 i GU7 els que presenten més valors inferiors a zero. Aquesta observació suggereix que el membre GU85 és superflu en la informació que aporta, malgrat el càlcul mitjançant PCA suggerís l'ús dels quatre membres extrems. També s'interpreta que el pol salí, GU7, tampoc és aplicable a molts pous, fet que es recolza amb criteris geològics i geogràfics.

De les observacions anteriors s'extreu que la simulació amb tres membres ofereix resultats més realístics que amb quatre membres. No obstant, s'observen particularitats que es detallen a continuació:

- El membre que indica la participació del riu Ter, CL4, de mitjana resulta que contribueix més a les formacions quaternàries (un 27.7%) que en les paleògenes (9.4%). Aquesta diferència es redueix en considerar quatre components atès que en les formacions paleògenes el valor mitjà de participació del riu Ter augmenta fins al 12.5% mentre que en les formacions al·luvials quasi no varia. Aquestes fraccions en les formacions paleògenes que es relacionen al riu Ter són geològicament i geogràfica il·lògiques i s'atribueixen a algunes consideracions assumides en aplicar el mètode. Per exemple, no s'hi tenen en compte els processos lents d'interacció amb el medi els quals poden influir en les mostres amb majors temps de residència. Considerant les mostres individualment, es constaten majors diferències:
 - En els materials paleògens, considerant quatre membres, s'obtenen cinc valors negatius, mentre que es redueix a dos en utilitzar tres membres extrems. Destacar-hi la mostra GI104 (ubicada a la població de Madremanya) la qual registra un

mínim de -44.6%, de CL4, en la simulació de quatre membres i 21% en la de tres membres. La ubicació geogràfica de la mostra suggereix que ambdós resultats són incoherents i apunta la influència de particularitats relacionades amb les suposicions del mètode. També, elements com l'Sr poden no comportar-se conservativament en entorns carbonatats.

- Les mostres en sèries paleògenes que no presenten valors negatius en el membre CL4, registren percentatges d'entre 26.2 i 39.1% en la simulació de quatre membres i d'entre 6.6 i 29.3% en la de tres membres extrems. Les característiques geològiques indiquen que la segona simulació dona valors més realistes si bé són encara il·lògics. En aquests materials, no obstant, no té sentit geològicament i geogràfica considerar-hi la participació d'aquest membre extrem.
- En els materials al·luvials, en els quals la participació del riu Ter és més notable, només es registren valors negatius a FO10 (-13.1% utilitzant quatre membres extrems). Les dues simulacions donen resultats molt diferents en aquesta formació. En la de tres membres extrems, els percentatges varien entre 10.5% (a SD1) i 60.5% (a GU4); mentre que en la simulació de quatre membres extrems varien entre 10.6% (a GU15) i 78.8% (a VE3). Aquesta característica reflecteix el fet que la participació del riu Ter es produeix localment com a conseqüència de cons de bombament que forcen la participació del riu a l'aquífer.
- Com s'ha citat anteriorment, el membre amb característiques salines (GU7) dona molts valors negatius. Són, en la majoria dels casos, molt propers a zero, d'entre 5.8% i 1.0% als materials paleògens i -4.5% i 10.6% als al·luvials. Les mostres amb major participació marina són GU4 i VE3. S'ha indicat, en base als isòtops estables, que aquesta darrera captació presenta unes composicions especials que poden relacionar-se amb activitats antròpiques com infiltracions des dels canals de rec. Els valors negatius indiquen que la component marina no és aplicable en molts pous i, addicionalment, poden atribuir-se al fet que, una mínima part de la composició d'aquest punt procedeix del riu Ter.
- El membre que indica la procedència d'un flux des de les Gavarres (FR81) és el que presenta els percentatges de participació més elevats. De mitjana, varia poc entre la simulació de 3 i 4 components. En general, els materials paleògens presenten els valors més elevats. En

aquestes formacions, els mínims percentatges es constaten a FN3 i PS41 i cal ressaltar també que, les mostres GI104, LB33 i SD5 presenten percentatges majors al 100%. D'aquests, només SD5, en l'al·luvial profund del Ter supera el 100% en les dues simulacions. La mitjana de participació del membre FR81 en les formacions quaternàries és més baixa a conseqüència dels valors de VE3, d'entre un 19.8% i 28.1%, segons la simulació. Ja s'ha citat anteriorment la possible influència d'un membre d'origen antròpic en aquesta mostra.

Els percentatges descrits són coherents, en termes generals, amb la hidrodinàmica descrita per aquest sistema en el qual les Gavarres actuen com a àrea de recàrrega i en les formacions sedimentàries es produeix un flux procedent del mateix massís, majoritàriament vertical ascendent. A les formacions paleògenes, no obstant, la aplicabilitat del mètode es veu més limitada, probablement per la influència de les reaccions carbonatades sobre algun element considerat, com ara l'estronci, i per la necessitat d'incloure-hi un altre membre extrem. A l'aquífer al·luvial els percentatges estimats són coherents amb l'entorn hidrogeològic i els valors obtinguts es consideren representatius de les aportacions. S'atribueix a una major idoneïtat dels elements escollits en aquest sector. La participació del riu Ter es produeix localment com a conseqüència d'elevats cabals d'extracció els quals també indueixen la formació de cons salins.

Finalment, assenyalar que aquest mètode de mescla de components extrems si bé dóna uns resultats vàlids des d'un punt de vista qualitatiu, han de considerar-se orientatius i cal evitar interpretar-los rigorosament. També permeten comprovar la validesa dels supòsits en cada un dels sectors i integrar paràmetres diferents en la descripció de la hidrodinàmica general. L'aplicabilitat del mètode depèn, en gran part, de la possibilitat de definir correctament els membres originaris en la mescla i emprar components representatius de cada un d'ells.

Finalment, s'ha procedit a comprovar la validesa dels membres extrems utilitzats, comparant els valors reals i els predits amb el model de mescla. Si les prediccions són molt diferents de les reals en un o més d'un element probablement algun membre extrem no restarà ben caracteritzat (Hooper *et al.*, 1990). Aquesta baixa correlació pot no quedarà palesa en els gràfics en dues dimensions confeccionats, pel fet que a l'anàlisi EMMA es consideren tots els elements simultàniament. En les figures 6.17 i 6.18 es presenta la comparació entre els valors observats i els calculats per les dues simulacions.

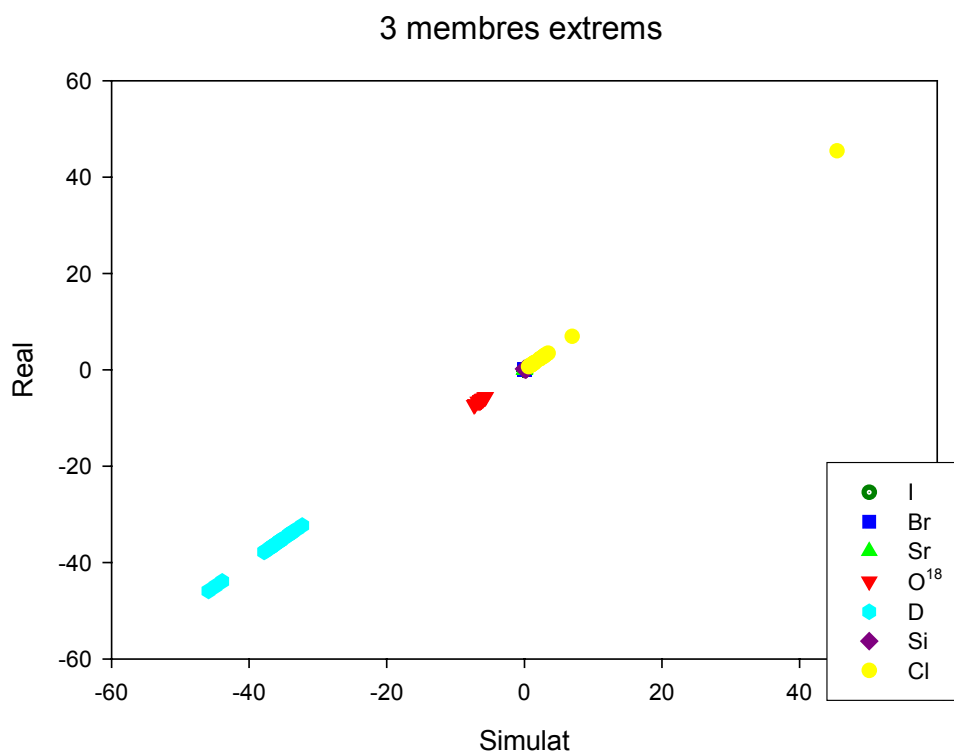


Figura 6.17. Comparació entre els valors obtinguts i els reals en el cas de considerar 3 membres extrems

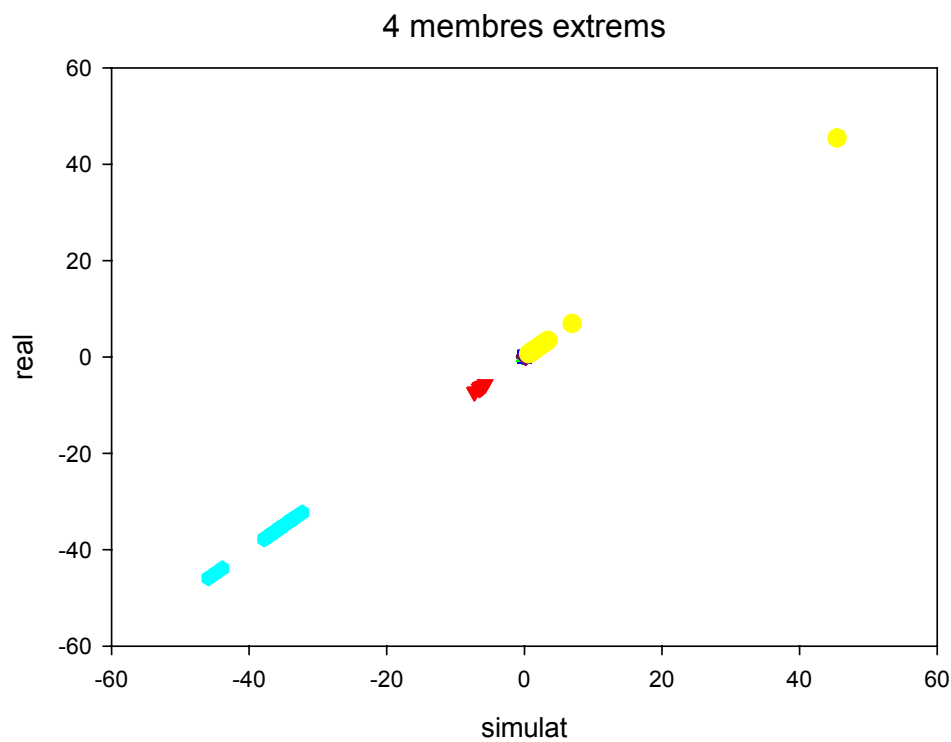


Figura 6.18. Comparació entre els valors simulats i els mesurats en el cas de considerar 4 membres extrems

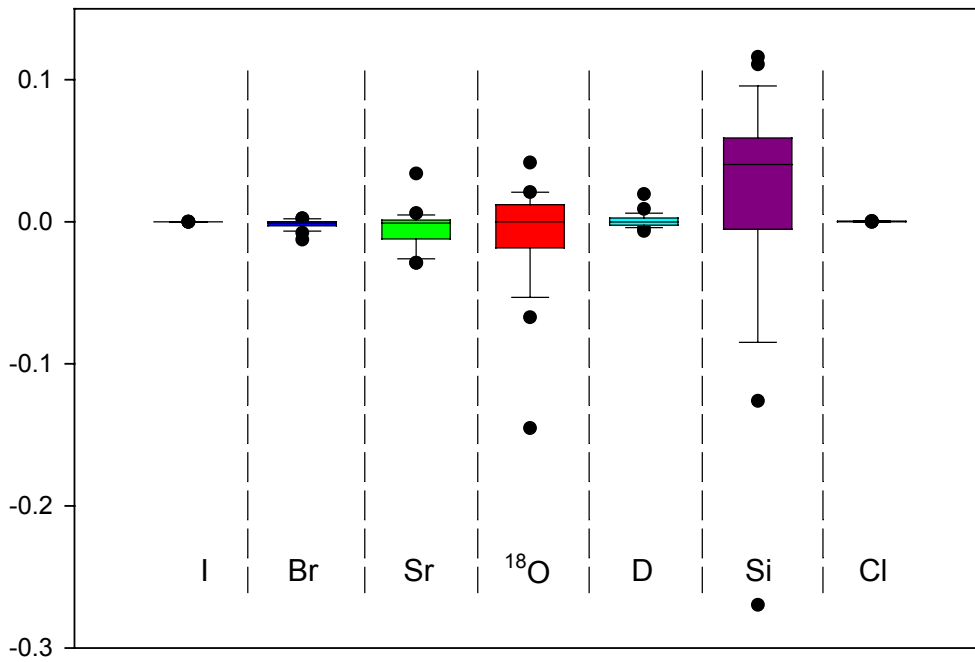
En la Taula 6.6 es presenten les dades de la correlació entre els valors estimats i els reals. S'ha calculat, per a cada paràmetre, la recta de regressió, el coeficient de correlació (r) i el coeficient de determinació (R²) que indica el % de variància dels valors reals explicada amb els valors estimats. Es presenten les dades pel cas d'usar tres membres extrems i quatre.

Taula 6.6 Rectes de regressió i coeficients de correlació i determinació calculats pels resultats obtinguts en les dues simulacions

	Recta de regressió	Coef. Correl (r)	Coef. Det (R ²)
3 membres extrems			
I	$y = 0.986102x + 1.4723 \cdot 10^{-5}$	0.752651	0.566484
Br	$y = 0.986061x - 0.001956$	0.978972	0.958387
Sr	$y = 0.889177x + 0.006715$	0.855812	0.732533
¹⁸ O	$y = 0.995356x - 0.019292$	0.995114	0.990252
D	$y = 1.000058x + 0.020819$	0.999999	0.999998
Si	$y = 0.321078x + 0.141102$	0.433070	0.187545
Cl	$y = 1.000000x - 0.000193$	1.000000	1.000000
4 membres extrems			
I	$y = 1.004320x + 1.4784 \cdot 10^{-5}$	0.791693	0.626777
Br	$y = 0.990101x - 0.001731$	0.975773	0.952133
Sr	$y = 0.950070x + 0.006949$	0.923796	0.853398
¹⁸ O	$y = 1.004667x + 0.033179$	0.999975	0.999949
D	$y = 1.000029x + 0.001266$	1.000000	1.000000
Si	$y = 0.961808x - 0.013827$	0.944092	0.891310
Cl	$y = 1.000004 - 0.000199$	1.000000	1.000000

El % de variància explicada varia entre un 18 i un 100% pel cas del model amb tres membres extrems i entre un 64% i un 100% quan es consideren 4 membres. El valor més baix, en el primer model correspon al sílice, mentre que el segon model n'explica un 89% indicant que seria més acurat utilitzar quatre membres extrems. No obstant, la interpretació dels resultats ha posat de manifest que la simulació amb tres membres extrems era més realista en el context geològic i hidrodinàmic.

Residus - Model amb 3 membres extrems



Residus - Model de 4 membres extrems

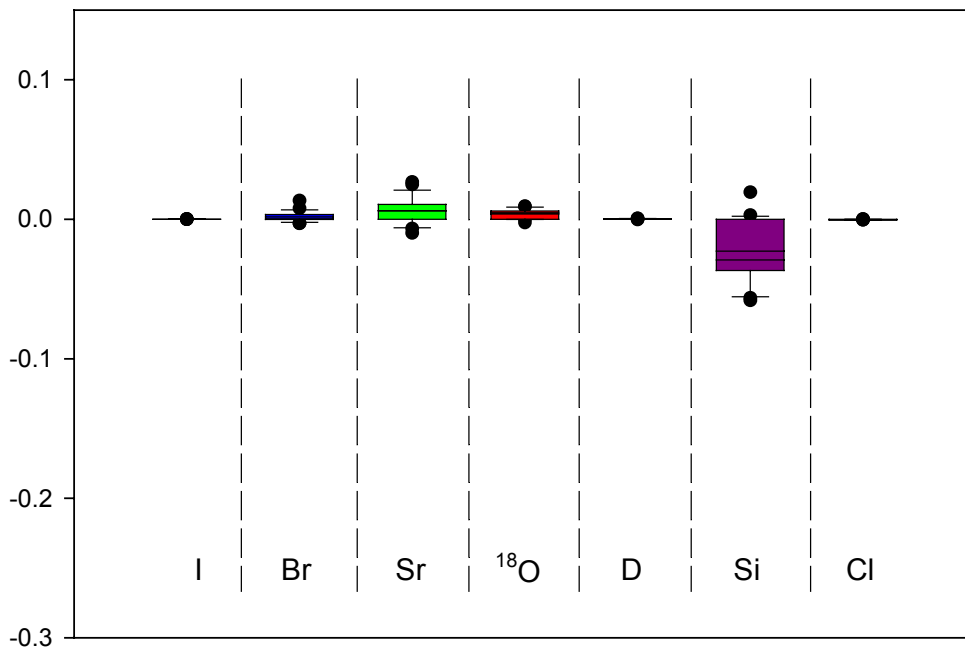


Figura 6.19 Magnitud de la diferència entre els valors observats (residuals) i els estimats per ambdós models

Usant 3 membres extrems, els valors residuals (diferència entre observats i calculats) són en la majoria dels casos més elevats que usant quatre membres extrems i el mateix succeeix per la desviació estàndard i el coeficient de variació. De totes maneres les diferències entre els residus de les dues simulacions són molt petites, de l'ordre de 10^{-4} , pràcticament insignificants el que implica que ambdós mètodes són suficientment representatius.

La comprovació dels resultats significa no obstant, que la regressió multivariables està ben ajustada però això no significa que sigui realista. En aquest cas, el coneixement del medi en la interpretació dels resultats, ha estat el factor que ha permès validar els resultats obtinguts.

Les dues metodologies aplicades mostren que aquestes tècniques permeten constatar petites diferències que no es fan paleses en la descripció qualitativa de les hidrofàcies. En aquest sentit, es corresponen amb processos amb el medi o mescles amb altres components que permeten identificar característiques de diferents sistemes de flux que participen en el model hidrogeològic regional i local.