

# Caracterización hidroquímico-ambiental de la cueva de Tito Bustillo (Ribadesella, Asturias)

M. Jiménez Sánchez<sup>(1)</sup>, S. Anadón Ruiz<sup>(1)</sup>, N. Canto Toimil<sup>(1)</sup>, M. Meléndez Asensio<sup>(2)</sup> y N. González Pérez<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. c/ Arias de Velasco s/n. 33005 Oviedo

<sup>(2)</sup> Instituto Geológico y Minero de España. c/ Matemático Pedrayes, 25. 33005 Oviedo

<sup>(3)</sup> Laboratorio de Salud Pública. Área Sanitaria VI. Hospital Grande Covián. Arriendas, Asturias

## RESUMEN

En la Cueva de Tito Bustillo, localizada en el Macizo de Ardines (Ribadesella, Asturias, norte de España) se ha realizado un seguimiento temporal de parámetros hidroquímicos en 16 puntos de muestreo entre marzo y noviembre de 1999. Los valores de los compuestos nitrogenados (nitritos y amonio), oxidabilidad y los resultados de los tres análisis microbiológicos sugieren la existencia de procesos de contaminación. Esto indica un riesgo de deterioro de la calidad de las aguas que es coherente con las conclusiones de los trabajos previamente realizados en la zona, con los usos del territorio (agropecuario, turístico y residencial) y con el desarrollo del karst. El estudio detallado de los parámetros hidroquímicos en uno de los muestreos (3 de noviembre de 1999) ha permitido obtener una valoración preliminar de las relaciones entre hidroquímica y medio geológico, con relaciones iónicas que pueden ser correlacionadas con los materiales calcáreos atravesados por las aguas de goteo y facies predominantemente carbonatadas. Para este mismo muestreo, el análisis de componentes principales realizado indica una buena correspondencia en la agrupación de aguas de goteo, de lluvia y del río San Miguel, mostrando la ausencia de conexión entre éstas y un punto de muestreo cuyo origen queda por establecer.

**Palabras clave:** análisis de componentes principales, cueva, hidroquímica, karst

## ABSTRACT

A research on the temporal evolution of chemical parameters over 16 water sampling points was developed in Tito Bustillo Cave (Ardines Massif, Ribadesella, Asturias, northern Spain) between March and November 1999. The results for nitrogen compounds, chemical oxygen demand and 3 microbiological analysis suggest water contamination. This indicates a risk of devaluation of water quality, which is consistent with results of previous works in the area, land uses (farming, tourist and residential uses) and karst development. A detailed study of parameters from 3 November allowed a preliminary evaluation of relations between hydrochemistry and geologic environment, showing ionic relations consistent with water flow through limestone rocks and carbonate facies prevailing. Also, the principal component analysis show a good correspondence between groups of drip, rain and fluvial waters, suggesting the absence of hydrological connexion of a sampling point of unknown origin.

**Key words:** cave, hydrochemistry analysis, karst, principal components analysis

## 1. INTRODUCCIÓN

La Cueva de Tito Bustillo se sitúa el Macizo kárstico de la Sierra de Ardines, en las proximidades de Ribadesella, en la zona oriental de Asturias (fig. 1). Esta cueva fue abierta al público para uso turístico en 1969, lo que motivó la realización de diversas obras de alteración de su morfología inicial. El estudio del impacto ambiental de la utilización turística de la cueva sobre su medio físico fue iniciado por Hoyos *et al.* (1996), con un análisis hidroquímico de la cueva, un seguimiento de diversos parámetros ambientales monitorizados y un estudio preliminar del tipo de alteración de las pinturas. Previamente, se habían realizado ya estudios hidrogeológicos en la cuenca del río San Miguel, que circula subterráneamente en la cueva (Martínez San Miguel,

1990; Otal y Buergo, 1991). Estos estudios concluyen que se trata de aguas bicarbonatadas cálcicas con diversos grados de mineralización y con altos índices de contaminación (componentes nitrogenados y microbiológicos) por infiltración de aguas residuales y lixiviado de abonos orgánicos. Por otra parte, los resultados de los análisis realizados por Hoyos *et al.* (1996) indican la ausencia de contaminación por actividades industriales.

El presente trabajo recoge parte de los resultados de un estudio ambiental realizado con posterioridad en la cueva (Jiménez Sánchez *et al.* 2000). Partiendo de los resultados de los trabajos anteriores, que muestran la incidencia de los usos del suelo (fundamentalmente agropecuario, turístico y residencial), se plantea un análisis y seguimiento de los parámetros hidroquímicos.

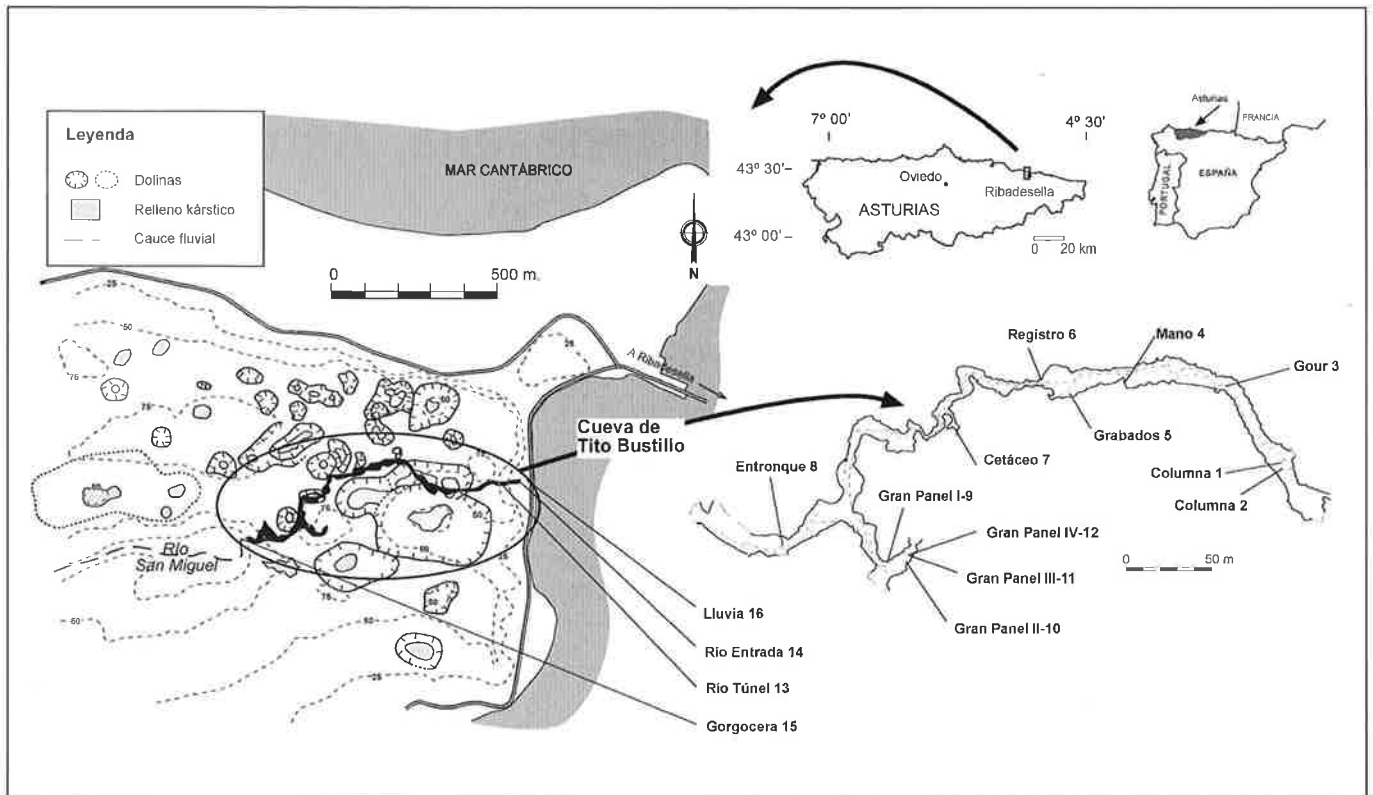


Figura 1. Situación geográfica de la zona de estudio, mapa geomorfológico del sector oriental del Macizo de Ardines y ubicación y nomenclatura de los puntos de muestreo

Con ello se pretende continuar la evaluación de la influencia de los usos del territorio en los procesos de degradación ambiental de la misma.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es el estudio de la contaminación de las aguas en la Cueva de Tito Bustillo, lo que supone: el seguimiento temporal de parámetros hidroquímicos indicativos de contaminación, la caracterización hidroquímica de las aguas de goteo, superficiales y de lluvia, y el establecimiento de la relación existente entre los distintos parámetros hidroquímicos, el medio geológico y los usos del territorio.

## 3. CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO

Las características estratigráficas y tectónicas del Macizo de Ardines han sido descritas en diversos trabajos regionales y locales, siendo los más recientes los de Navarro y Leyva (1986), Marquínez (1987), Martínez García-Ramos *et al.* (1995) y Alonso *et al.* (1999). Este macizo se encuentra desarrollado sobre rocas de la Caliza de la Escalada, de edad carbonífera, que aparecen en contacto normal o tectónico con rocas detríticas también carboníferas. Al Sur, el macizo está limitado por un cabal-

gamiento de dirección E-O a ENE-OSO, desplazado a su vez por una falla.

Respecto a la geomorfología de la zona (Hoyos, 1979; Hoyos *et al.*, 1996; Jiménez Sánchez *et al.*, 2000), el macizo de Ardines está culminado por una antigua superficie de abrasión marina (Rasa) que en este sector se sitúa entre los 70 y 80 m de altitud y se encuentra karstificada, con un gran desarrollo de dolinas y lapiazes y un endokarst del que forma parte la cueva de Tito Bustillo y otras como La Cueva. Es de destacar además el valle ciego del río San Miguel, que con una cuenca superficial de 9,6 km<sup>2</sup>, circula subterráneamente en los pisos inferiores de la cueva tras infiltrarse en los tres puntos que constituyen el sumidero de la Gorgocera. Actualmente, en la parte alta de la cuenca de este río, tiene lugar la construcción de uno de los tramos de la Autovía del Cantábrico.

El funcionamiento hidrológico tiene lugar mediante recarga por precipitación en la parte alta del macizo de Ardines así como por parte del río San Miguel, que muestra crecidas que inundan periódicamente el interior de la Cueva; se han citado episodios como el del 2 de agosto de 1988, en el que el río se desbordó en la sala del Gran Panel, con un caudal estimado en 2,8 m<sup>3</sup>/s y una cota de embalsado de 17 m sobre el sumidero de la Gorgocera (Martínez San Miguel, 1990). En la cueva

la circulación del agua es de tipo parietal y mediante goteos, asociados a la existencia de fisuras y fracturas. Existe además una probable conexión hidrológica con agua salobre procedente de la ría de Ribadesella. Finalmente, el túnel artificial por el que hoy acceden los visitantes, en el sector oeste, muestra la existencia de un nivel de agua constante de origen no establecido y que es preciso investigar en un futuro.

#### 4. MÉTODO DE TRABAJO

En primer lugar, para valorar el posible impacto de los usos del territorio en la Cueva de Tito Bustillo se han elegido parámetros indicativos de contaminación por aguas residuales (domésticas y de cuadras) o bien por lixiviados de abonos orgánicos. Entre ellos están componentes nitrogenados, cloruros, fosfatos, materia orgánica y microbiológicos. Otros parámetros como temperatura, turbidez, pH y alcalinotérreos complementan el estudio efectuado. Por otra parte, para caracterizar las aguas se han realizado dos campañas específicas, que incluyen además carbonatos, bicarbonatos, alcalinidad, sulfato, sodio y potasio.

En lo que respecta a las aguas de goteo, se han seleccionado doce puntos de muestreo en función de la proximidad a manifestaciones de arte rupestre, ubicados en zonas con escasa visibilidad para el turista. En el río San Miguel, se han escogido dos puntos: uno en su entrada al macizo kárstico (sumidero de la Gorgocera) y otro en su afloramiento a la altura del acceso turístico a la cueva. También se ha muestreado el nivel de agua constante presente en el túnel artificial. Finalmente, se ha situado en el jardín un dispositivo para toma de mues-

tras de agua de lluvia. La ubicación y nomenclatura de estos puntos de recogida de agua se presenta en la fig. 1. Como se puede apreciar, se utiliza un nombre y una cifra, que pueden ser utilizados juntos o independientemente a lo largo de la exposición del trabajo.

En total, se han realizado 18 campañas de muestreos entre el 18 de marzo y el 3 de noviembre de 1999 con una frecuencia quincenal-mensual. Los análisis de calidad de aguas fueron realizados por el laboratorio de Salud Pública de Arriondas, y complementados en algunos casos por el laboratorio Anaqua. De los tres análisis bacteriológicos complementarios, dos se efectuaron en la zona de entrada del río al macizo kárstico y el otro en el punto de goteo Columna-2. Finalmente se llevó a cabo el tratamiento de los datos, con la elaboración de representaciones gráficas mediante hidrogramas químicos y diagramas de Piper, y el análisis estadístico de los mismos, con la realización un Análisis de Componentes Principales mediante el programa Statgraphics.

#### 5. RESULTADOS

##### 5.1. Seguimiento temporal de los parámetros hidroquímicos.

La tabla 1 recoge los valores medios de los resultados obtenidos, mientras que en la fig. 2 se muestra como ejemplo la evolución temporal de los componentes nitrogenados, fosfatos y oxidabilidad en uno de los puntos de goteo y en el curso fluvial a la entrada de la cueva. A continuación, se comentan algunas de las variaciones obtenidas en los distintos parámetros.

	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>Turbidez (UNF)</b>	3,2	0,8	3,2	1	3,6	2,3	1,7	1,3	2,3	<0,5	2,4	>22,7	>29	>26	>23
<b>Amoníaco (mg/l)</b>	0,1	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	<0,02	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4
<b>Nitritos (mg/l)</b>	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,02	0,1	<0,02	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03
<b>Nitratos (mg/l)</b>	5,7	2	1,5	<10	<10	<10	<10	<10	<8,6	<8,7	<10	3,5	9	<10	<10
<b>Conductividad</b>	252	261	207	273	291	208	181	262	422	367	426	>815	>769	417	34
<b>PH</b>	7,3	7,4	7,5	7,4	7,5	7,5	7,7	7,5	7,7	8	7,6	7,6	7,7	8	6,7
<b>Oxidabilidad</b>	1	1,1	1,1	1,5	1	1,2	0,9	1	1	0,4	1,3	3,7	3,7	2,6	2,5
<b>Temperatura (°C)</b>	14,1	14,2	14,1	14,1	14,1	14,2	13,9	13,9	13,9	13,7	13,8	13,8	14,9	15,5	15,4
<b>Dureza (°F)</b>	1,7	1,7	1,7	2,3	2	1,8	1,4	1,8	3,2	5,3	2,2	3,5	5,2	2,1	0,6
<b>Calcio (mg/l)</b>	6,2	6,5	4,8	6,2	5,8	4,8	3,8	6,1	7,7		6	9,2	8,1	4,8	1,3
<b>Magnesio (mg/l)</b>	1,2	2	1,6	3,4	1,7	1,9	1,7	1,8	3,5		3,8	5,7	10	2,5	1
<b>Cloruros (mg/l)</b>	18,2	17,4	20	17,4	17,5	20,7	15,5	26,3	18,5		44	24,8	16,2	24,5	11,8

Tabla 1. Valores medios de los resultados del seguimiento temporal de parámetros hidroquímicos en las 16 muestras estudiadas (conductividad en  $\mu$  Sm/cm y oxidabilidad en mg/l O<sub>2</sub>)

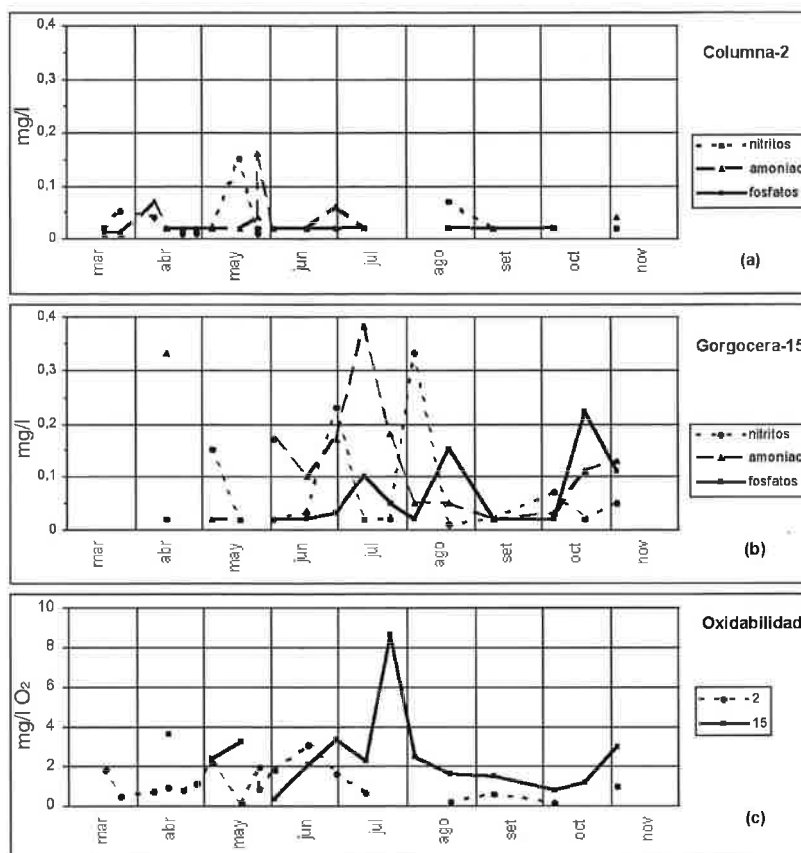


Figura 2. a) Evolución temporal de los nitritos, amoniaco y fosfatos en el punto de goteo Columna-2. b) Evolución temporal de los nitritos, amoniaco y fosfatos en el punto de muestreo del sumidero (Gorgocera-15). c) Evolución temporal de la oxidabilidad en los puntos de muestreo Columna-2 y Gorgocera-15

En cuanto a la turbidez, todas las muestras recogidas dentro de la cueva (excepto el 15 de abril y el 4 de agosto, donde se registra un máximo de 12 UNF) presentan valores inferiores a 6, mientras que las aguas superficiales y la recogida en el túnel presentan valores que llegan a ser de 166.3 UNF.

En cuanto a los componentes nitrogenados, se encuentran siempre por debajo de 10 mg/l. Para el caso del amonio, la mayor parte de las muestras recogidas en los puntos de goteo del interior de la cueva tienen valores inferiores a 0,05 mg/l, siendo la única excepción la muestra 12, que alcanza un máximo de 0,59 mg/l el 15 de abril de 1999 (5.5% del total de muestreos); las muestras del río, 13 y 14 alcanzan valores de 0,66 mg/l respectivamente el 30 de junio y 17 de junio, superados el 4 de agosto por 0,93 mg/l en la 13. En lo que respecta a los nitritos, en cinco ocasiones (27.8% del total) en cada uno de los dos grupos de aguas se supera el valor de 0,1 mg/l. En los puntos de goteo del interior de la cueva, los valores oscilan entre 0,12 y 0,28 mg/l (22 abril, 18 de mayo, 17, 30 junio y 4 de agosto), mientras que en los restantes puntos, en el río San Miguel el límite se rebasa en tres ocasiones (5 de mayo, 30 de junio y 4 de agosto), con valores entre 0,15 y 0,33 mg/l; finalmente, la muestra 13 presenta dos picos: 5 de mayo (0,19 mg/l) y 17 de junio (0,22 mg/l).

En cuanto a la oxidabilidad, la mayor parte de los puntos de goteo presentan valores inferiores a 2 mg/l O<sub>2</sub>, superando el valor de 5 mg/l O<sub>2</sub> tan sólo es superado el 5.5 % de las veces: el 15 de abril en el punto de muestreo Gran Panel IV-12, con 5,17 mg/l O<sub>2</sub>. En el resto de los puntos de muestreo, se destacan diversos picos: el 24 de julio para la muestra 15 (8,17 mg/l O<sub>2</sub>), el 4 de agosto para la muestra 14, (8,01 mg/l O<sub>2</sub>) y finalmente, un valor de 6,96 mg/l O<sub>2</sub> el 3 de noviembre para la muestra 13, que constituyen el 16,7% del total. El rango de variación de los cloruros es muy amplio, oscilando entre 1 mg/l el 6 de octubre de 1999 para la totalidad de las muestras de goteo y 532,5 mg/l en la muestra 11. En los restantes puntos, los valores oscilan entre inferiores a 1 mg/l (Río Entrada-14 el 25 de marzo de 1999) y 124,25 (Río Túnel-13, 20 de octubre de 1999). El contenido de los fosfatos en todas las aguas es inferior a 0,2 mg/l. Finalmente, los resultados de los análisis bacteriológicos se muestran en la tabla 2, acompañados de las unidades de medida y la fecha correspondiente.

## 5.2. Caracterización de las aguas: relación con el medio geológico.

Para la caracterización de las aguas se han utilizado los valores correspondientes a la campaña del 3 de noviem-

Muestra	Columna-2	Gorgocera-15			Entrada-14
	1321	1249	1240	1261	1248
Referencia laboratorio	1321	1249	1240	1261	1248
Fecha	17/09/99	2/06/99 *	9/09/99	15/09/99	2/06/99
Bacterias aerobias a 22°C (ufc/ml)	0,2 X 10 <sup>1</sup>		0	5.5 x 10 <sup>1</sup>	
Bacterias aerobias a 37°C (ufc/ml)	1,89 X 10 <sup>2</sup>		0	2.35 X 10 <sup>2</sup>	
Coliformes totales (ufc/100 ml)	5,2 X 10 <sup>1</sup>	1800	5.2 x 10 <sup>1</sup>	9	1600
Coliformes fecales (ufc/100 ml)	0	1000	0	0	1400
Estreptococos fecales (ufc/100 ml)	9,1 X 10 <sup>1</sup>		0.2 x 10 <sup>1</sup>	7.6 X 10 <sup>2</sup>	
Clostridios sulfitorreductores (ufc/ 20 ml)	0		0	0	

Tabla 2. Resultados de los análisis bacteriológicos efectuados. Los análisis marcados con \* fueron efectuados por el Laboratorio de Salud Pública de Arriandas y los restantes por el laboratorio Anaqua

bre de 1999. En la tabla 3 se indican la facies, mineralización y dureza establecidas basándose en los trabajos de Hem (1970) y Lloyd y Heathcote (1985).

Con respecto a las aguas de goteo, presentan mineralización ligera con valores de conductividad que varían de 202  $\mu$ S/cm en la zona más oriental de la cueva hasta 475  $\mu$ S/cm en la galería situada más al sur (Gran Panel). La dureza es media en todas las aguas muestreadas, el pH es siempre superior a 7,5 y las facies son variadas, aunque se puede destacar el carácter bicarbonatado como predominante en todas ellas a excepción de las aguas de las muestras 9 y 10; en la primera, ninguna

especie aniónica supera el 50% (38,8% bicarbonatos y 38,5 % sulfatos) y en la segunda, la especie predominante es el ión  $\text{SO}_4^{2-}$ . En cuatro de los goteos, la facies secundaria es clorurada. También se aprecia que todas las aguas analizadas son cálcicas o calcico-magnésicas. La representación de los análisis en el Diagrama de Piper (fig. 3) muestra gráficamente estas diferencias. La circulación del agua ha tenido lugar preferentemente a través de materiales calcáreos (muestras: 2, 3, 6, 4 y 8) o calcáreo-dolomíticos (muestras 5 y 12), según se desprende de las relaciones iónicas calculadas. Las muestras 9 y 10 presentan un incremento anómalo en la concentración de sulfatos (82 y 152 mg/l respectivamente).

Muestra	Min.	Dur.	Facies	pH	rHCO <sub>3</sub> / rCa	rHCO <sub>3</sub> / rCa +Mg	rSO <sub>4</sub> / rCa	rSO <sub>4</sub> / rCa+Mg	rCa/ rMg	i.c.b.	i.d.d.
Columna - 2	L	M	Aab	8,0	1,06	0,53	0,18	0,09	1,00	-0,03	0,45
Gour - 3	L	M	ACab	8,0	0,82	0,55	0,19	0,12	1,99	0,31	0,60
Mano - 4	L	M	Aa	8,0	0,96	0,78	0,04	0,03	4,51	0,19	0,60
Grabados VI - 5	L	M	Abc	7,8	2,55	0,85	0,06	0,02	0,50	0,03	0,47
Registro - 6	L	M	Acab	8,0	0,82	0,49	0,18	0,11	1,50	0,02	0,44
Entronque - 8	L	M	Acab	8,0	0,98	0,70	0,11	0,08	2,51	0,68	0,85
Gran Panel I - 9	L	M	ABa	7,9	0,57	0,43	0,57	0,43	2,99	0,60	0,89
Gran Panel II - 10	L	M	BAb	7,9	2,05	0,34	3,17	0,53	0,20	0,45	0,82
Gran Panel IV - 12	L	M	Acab	7,8	1,56	0,92	0,37	0,22	1,43	1,40	1,66
Río Túnel - 13	N	M	Abc	7,8	1,39	0,63	0,35	0,16	0,83	-1,18	0,38
Río Entrada - 14	L	M	ACba	7,9	1,23	0,41	0,25	0,08	0,50	0,73	1,01
Gorgocera - 15	L	M	Aa	8,0	2,79	0,54	0,48	0,09	0,24	0,51	0,85
Lluvia - 16	S	B	Cbc	6,9	1,64	0,66	0,26	0,10	0,66	0,79	0,76

Tabla 3. Caracterización y relaciones iónicas de las aguas del muestreo del 3-11-99. Min.= Mineralización: L (ligera); N: notable; S: sin mineralización. Dur.=Dureza: M-media; BL: blanda. Facies: A: bicarbonatada; B: sulfatada; C: clorurada; a: cálcica; b: magnésica; c: sódica

Exceptuando la muestra Columna-2, todas tienen un valor del i.c.b. positivo, es decir que se produce un endurecimiento del agua (Custodio y Llamas, 1983 ).

En cuanto a los restantes puntos de muestreo, en las aguas del río San Miguel, las muestras 14 y 15 representadas en el Diagrama de Piper (fig. 3), en el sector de aguas bicarbonatadas, muestran un carácter más clorurado en la salida de la cueva (14) que en la zona donde se sume el río (15). La mineralización es ligera, la dureza media y el pH básico (> 7,8). El icb positivo indica un endurecimiento del agua y las relaciones iónicas sugieren una mezcla de aguas de distinta naturaleza. La muestra tomada en el nivel de agua del túnel artificial (13), que figura en el Diagrama de Piper separada del resto de las aguas, presenta además valores de las relaciones iónicas algo diferentes y un icb negativo (ablandamiento del agua). La mineralización del agua, en este caso, es notable y, la dureza y el pH son similares a las anteriores. Finalmente, para el agua de lluvia los valores de conductividad y dureza son notablemente inferiores y el pH es prácticamente neutro.

### 5.3. Análisis estadísticos: relación entre parámetros hidroquímicos

La matriz de correlación efectuada (tabla 4) muestra coeficientes superiores a 0,6 entre los siguientes pares: DQO-sodio, bicarbonatos-conductividad, sodio-conductividad, pH-pCO<sub>2</sub>, DQO-potasio, sodio-potasio y

potasio-conductividad. No obstante, teniendo en cuenta el límite de detección del potasio (1 mg/l) los coeficientes de correlación en los que interviene esta especie iónica pueden no resultar significativos. El Análisis de Componentes Principales es un método estadístico ampliamente utilizado para la generación de nuevas variables (componentes) relacionadas con las variables originales, que explican la mayor parte de la varianza de éstas (ver por ejemplo Melloul, A. y Colin, M. 1992; Andreo y Carrasco, 1993). Aquí se han considerado DQO, sulfatos, bicarbonatos, cloruros, calcio, magnesio, potasio y sodio. En la fig. 4 se muestra el resultado de la aplicación de este método. Con dos componentes se explica algo más del 60 % de la varianza. En el componente 1 las variables con más peso son el potasio y la DQO, y en el componente 2 el magnesio, el calcio y los sulfatos. El gráfico en el que representan las muestras en el plano componente 1-componente 2 sugiere una clara agrupación de las muestras del río San Miguel (14 y 15) por un lado y por otro, de las muestras correspondientes a las aguas de goteo, si bien cabe destacar que las muestras 10 y 4 están situadas muy distantes del grupo mayoritario. Asimismo, las muestras 13 y 16 aparecen individualizadas del resto.

## 6. DISCUSIÓN

El seguimiento ambiental efectuado muestra evidencias de deterioro de calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas en la Cueva de Tito Bustillo y en su

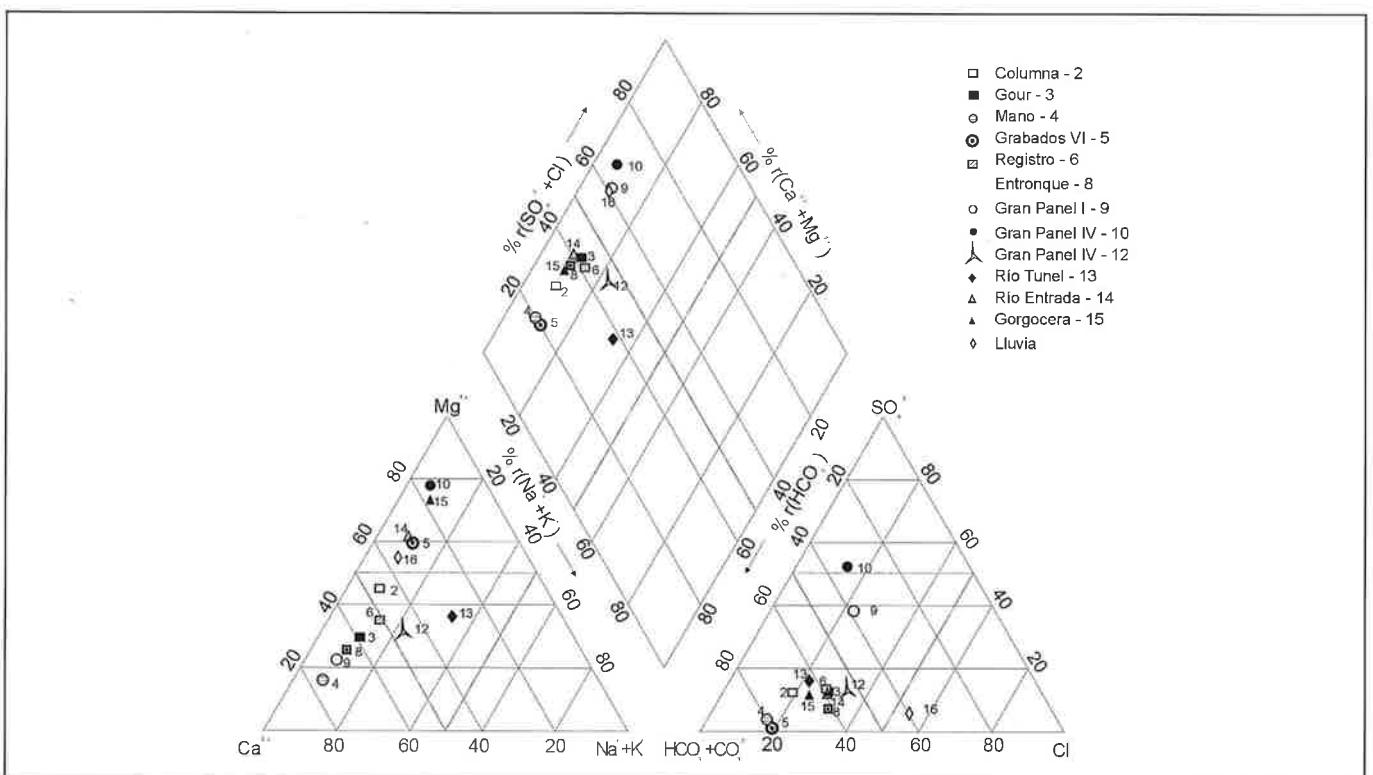


Figura 3. Diagrama de Piper correspondiente al muestreo del 3 de noviembre de 1999

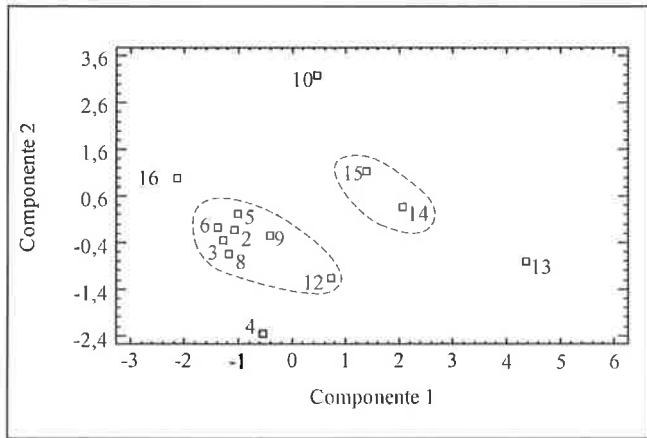


Figura 4. Representación gráfica del ACP

entorno. Así sucede con los valores descritos de turbidez, compuestos nitrogenados (contenidos de nitritos superiores a 0,1 mg/l relativamente frecuentes y ocasionalmente, como sucede el 15 de abril de 1999 con la muestra Gran Panel IV-12, mayores de 0,5 mg/l de amoníaco) y la presencia puntual de valores de oxidabilidad que exceden 5 mg/l O<sub>2</sub> en este mismo punto y en el río San Miguel. Aunque sólo se han realizado análisis puntuales, la existencia de relaciones coliformes fecales / estreptococos fecales inferiores a 0,7 sugiere un origen animal para este tipo de contaminación (según el criterio de Millipore 1998). Estos resultados muestran una buena correspondencia con los trabajos previos de Martínez San Miguel (1990) y Otal y Buergo (1991) para las aguas superficiales de la cuenca del río San Miguel,

así como con el de Hoyos *et al.* (1996). En este último, a partir de una mezcla teórica de las aguas del río San Miguel con las de goteo, sugerían un alto valor de nitritos y su relación con la proliferación de microorganismos. Asimismo, estos resultados son coherentes con los usos del territorio (presencia de cuadras, ausencia de saneamientos adecuados), así como con la alta vulnerabilidad del acuífero frente a la contaminación. Por otra parte, la presencia de concentraciones de sulfatos anormalmente elevados en el muestreo del 3 de noviembre, en algunos puntos de goteo como Gran Panel-10 puede ser indicativo de algún tipo de contaminación cuyo origen sería preciso evaluar.

En lo que respecta a la caracterización de las aguas y a su relación con el medio geológico, se puede destacar la variación en la composición química en el Río San Miguel a facies más clorurada, con un aumento en porcentaje del calcio respecto al magnesio, entre los puntos de entrada y de salida del macizo kárstico. Las concentraciones relativamente elevadas de cloruros tanto en las aguas del Río San Miguel como en las aguas de goteo podrían estar relacionadas con concentraciones de cloruros elevadas en el agua de lluvia, a lo que también podría contribuir una contaminación por aguas residuales de animales y del hombre (Catalán Lafuente, 1981). Por otra parte, las relaciones iónicas calculadas permiten sugerir que en los puntos de goteo, la circulación del agua ha tenido lugar preferentemente a través de materiales calcáreos o calcáreo-dolomíticos, que podrían estar asociadas a fenómenos de dolomitización. Finalmente, el ACP muestra una agrupación de aguas que responde a los caracteres genéticos de las mismas: aguas de goteo y de lluvia bien discriminadas de las

	DQO	T	Sulfato	Bicarbonato	Sodio	Potasio	Conduc.	pH	Calcio	Magnesio	Cloruro	PCO <sub>2</sub>
DQO	<b>1,00</b>	-0,07	-0,06	0,34	0,74	0,93	0,51	-0,06	0,05	0,40	0,20	0,24
Temperatura	-0,07	<b>1,00</b>	0,26	-0,07	0,01	0,07	0,20	0,33	-0,30	0,32	0,17	-0,36
Sulfato	-0,06	0,26	<b>1,00</b>	-0,05	0,04	0,19	0,51	0,17	-0,05	0,54	0,16	-0,25
Bicarbonato	0,34	-0,07	-0,05	<b>1,00</b>	0,42	0,30	0,73	0,47	0,44	0,27	0,29	-0,02
Sodio	0,74	0,01	0,04	0,42	<b>1,00</b>	0,69	0,68	0,02	0,15	0,11	0,34	0,25
Potasio	0,93	0,07	0,19	0,30	0,69	<b>1,00</b>	0,60	0,01	-0,02	0,54	0,18	0,12
Conductividad	0,51	0,20	0,51	0,73	0,68	0,60	<b>1,00</b>	0,40	0,28	0,53	0,41	-0,08
pH	-0,06	0,33	0,17	0,47	0,02	0,01	0,40	<b>1,00</b>	0,53	0,20	-0,17	-0,89
Calcio	0,05	-0,30	-0,05	0,44	0,15	-0,02	0,28	0,53	<b>1,00</b>	-0,38	0,03	-0,42
Magnesio	0,40	0,32	0,54	0,27	0,11	0,54	0,53	0,20	-0,38	<b>1,00</b>	0,09	-0,12
Cloruro	0,20	0,17	0,16	0,29	0,34	0,18	0,41	-0,17	0,03	0,09	<b>1,00</b>	0,38
PCO <sub>2</sub>	0,24	-0,36	-0,25	-0,02	0,25	0,12	-0,08	-0,89	-0,42	-0,12	0,38	<b>1,00</b>

Tabla 4. Matriz de correlación de las variables

aguas del río excepto en el caso de las muestras 10 y 4; en ambas muestras, el valor del componente 2 es notablemente diferente del resto, por lo que dicho componente puede resultar significativo de cara a estudios posteriores. También se aprecia una buena discriminación de la muestra 13, lo que sugiere la ausencia de conexión hidrológica con el río San Miguel.

## 7. CONCLUSIONES

Desde el punto de vista ambiental, el seguimiento efectuado ha permitido detectar evidencias que denotan el riesgo de deterioro de calidad de las aguas en la Cueva de Tito Bustillo en lo que respecta a compuestos nitrogenados (habitualmente nitritos, ocasionalmente amoníaco), materia orgánica y microorganismos. Los resultados son coherentes con los trabajos previamente realizados en la zona, así como con los usos del territorio y con el importante desarrollo del endokarst y exokarst, que sugiere una alta vulnerabilidad del macizo frente a la contaminación.

Con respecto a la relación entre las aguas y el medio geológico, los valores de las relaciones iónicas son coherentes con el tipo de materiales calcáreos atravesados por las aguas de goteo y permiten sugerir la existencia en ocasiones de zonas dolomitizadas en la caliza. Por otra parte, el ACP muestra una buena correspondencia en lo que respecta a la agrupación de aguas de goteo, aguas de lluvia y aguas del río San Miguel, sugiriendo la ausencia de conexión entre éstas y el nivel de agua existente en el túnel artificial.

La profundización en el conocimiento de la dinámica hidrológica del Macizo de Ardines, incluyendo el seguimiento temporal periódico de parámetros ambientales y su relación con el uso del suelo, junto con la realización de nuevos estudios espeleológicos, geológicos e hidroquímicos, debe ser un aspecto esencial en el control de los factores ambientales responsables del deterioro de los motivos pictóricos presentes en la Cueva de Tito Bustillo. Queda por evaluar el impacto de la Autovía del Cantábrico, actualmente en fase de construcción en la parte alta de la cuenca del río San Miguel.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado dentro de las actividades del Grupo de Trabajo Español del Proyecto ICGP-448 "Correlación mundial de los ecosistemas kársticos" del Programa Internacional de Correlación Geológica, financiado por la UNESCO. Los datos forman parte de la memoria del contrato CN-98-216-B1, establecido entre la Universidad de Oviedo y la Consejería de Cultura del Principado de Asturias, organismo al que deseamos hacer constar nuestro reconocimiento.

Agradecemos a D. Jorge Camino, Arqueólogo de la Consejería de Cultura, su inestimable apoyo a lo largo de la realización del trabajo, así como al personal de la Cueva de Tito Bustillo sus atenciones durante las tareas de campo. Por otra parte, deseamos hacer constar nuestro agradecimiento a: D<sup>a</sup> Margarita Miranda Llana (Unidad de Salud Pública, Área Sanitaria V; Consejería de Salud y Servicios Sanitarios) por las gestiones efectuadas para la realización de los análisis químicos en el Laboratorio de Arriondas, al personal de dicho laboratorio, por su participación entusiasta y desinteresada en el estudio y a Luis Cabo, Carlos López, Jorge Gallastegui, Carlos Ulecia, Heather Stoll, Pedro Farias y Joaquín García-Sansegundo, por su amable colaboración en los trabajos de campo.

## REFERENCIAS

- Alonso Alonso, J. L., García-Ramos, J.C. y Gutiérrez Claverol, M. (1999) Control estructural de la cavidad kárstica "La Cuevona" (Ribadesella, Asturias). En: Andreo, B., Carrasco, F. y Durán, J. J. (Eds.): *Contribución del estudio científico de las cavidades kársticas al conocimiento geológico*, pp. 65-76. Patronato de la Cueva de Nerja. Instituto de Investigación.
- Andreo, B. y Carrasco, F. (1993) Estudio geoquímico de las aguas de infiltración en la Cueva de Nerja. En: Carrasco Cantos (Ed.) 300-328
- Catalán Lafuente, J. (1981) *Química del agua*. 423 pp. Talleres Alonso.
- Custodio, E. y Llamas, M. R. (1983) *Hidrología subterránea*. Editorial Omega.
- Hem, J. (1970) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. US Geological Survey, paper 1473.
- Hoyos Gómez, M. (1979) *El karst en Asturias durante el Pleistoceno Superior y Holoceno*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid.
- Hoyos Gómez, M., Soler Javaloyes, V., Cañaveras Jiménez, J. C., Sánchez Moral, S. y Sanz Rubio, E. (1996) *Memoria final sobre las características geológico-kársticas y microambientales de la Cueva de Tito Bustillo, Ribadesella*. Informe inédito. Consejería de Cultura del Principado de Asturias.
- Jiménez Sánchez, M., Anadón Ruiz, S., Canto Toimil, N., Farias Arquer, P., García Sansegundo, J. y González Pérez, N. (2000) *Estudio geomorfológico y ambiental de la Cueva de Tito Bustillo (Ribadesella)*. Informe inédito. 87 pp. Consejería de Cultura del Principado de Asturias. Universidad de Oviedo.
- Lloyd, J.W. y Heathcote, J.A. (1985) *Natural inorganic hydrogeochemistry in relation to groundwater*. Clarendon Press. Oxford.
- Melloul, A. y Colin, M. (1992) The "principal components" statistical methods as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor



identification. Application to the coastal Plain Aquifer of Israel. *Hydrogeology Journal*, nº 40, pp. 49-73.

Millipore Corporation (1998) Laboratory and Field Procedures, AB323. Millipore Corporation, Bedford, Massachussets.

Marquínez, J. (1987) Estudio geológico del sector SE de los Picos de Europa (Cordillera Cantábrica, NO de España). *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 10:295-308.

Martínez García-Ramos, J. C., Alonso Alonso, J. L. y Gutiérrez Claverol, M. (1995) *Informe geológico sobre la Cuevona de Ribadesella*. Informe inédito. Consejería de Cultura del Principado de Asturias.

Martínez San Miguel, E. (1990) *Prevención de inundaciones en la Cueva de Tito Bustillo*. Proyecto Fin de Carrera. Inédito. Departamento de Explotación y Prospección de Minas.

Navarro, D. y Leyva, F. (1986) *Memoria del Mapa Geológico de España escala 1:50.000 Ribadesella, hoja 31*. IGME.

Otal, M. A. y Buergo, M. A. (1991) *Estudio de la contaminación de río San Miguel (Ribadesella, Asturias)*. Informe inédito. Consejería de Cultura y Deportes del Principado de Asturias.