



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS EN SUELOS DE ZACATECAS

Autor: Aida López Manrique

Tutor/es: Rafael Pardo Almudí

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de Fin de Grado es la caracterización y determinación de elementos tóxicos en muestras de suelo obtenidas del estado de Zacatecas, México. Todas las muestras pertenecen a zonas no alteradas, sin haber sido utilizadas para actividades agrícolas ni ganaderas y alejadas de zonas industriales contaminantes. Dichas muestras, hasta un total de 31, fueron proporcionadas por D. Edmundo Escareño Juárez.

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), encontrando sílice y feldspatos, y en algunas ocasiones calcita, como fases cristalinas mayoritarias.

Los elementos estudiados fueron Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, As y Pb. Sus contenidos totales se determinaron por Fluorescencia de Rayos X (FRX), encontrando las siguientes concentraciones en mg/kg, Cr: 5-370, Ni: 9-167, Cu: 5-1296, Zn: 54-702, As: 3-239 y Pb: 13-559.

Los contenidos movilizables se determinaron mediante la norma EPA-305a, que se basa en una digestión ayudada con microondas, con ácidos nítrico y clorhídrico, y la posterior determinación en los extractos mediante ICP-MS. El procedimiento se validó con el correspondiente Material de Referencia Certificado. Los resultados obtenidos fueron: Cr: 6-121 mg/kg, Cd: 0-7.9 mg/kg, Ni: 3-81 mg/kg, Cu: 4-882 mg/kg, Zn: 22-547 mg/kg, As: 2-238 mg/kg y Pb: 7-419mg/kg. Algunas muestras presentaron niveles de As y Pb superiores a los permitidos para uso agrícola/residencial/comercial según la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAR/SSA1-2004.

Los porcentajes de elementos movilizables para Cr, Cu, Zn, As y Pb se encuentran entre 70 y 90%, mientras que para el Ni los porcentajes son inferiores al 50%.

Los resultados obtenidos por FRX e ICP-MS se estudiaron Análisis de Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC), con objeto de encontrar diferencias y similitudes de comportamiento entre elementos y muestras. En el caso de los elementos se observó que Cr y Ni presentan un comportamiento similar, al igual que Cd y Pb, quedando separados del Cu, Zn y As. La claridad de la relación entre estos tres se observa más claramente en el caso del AC que en el del ACP.

Respecto a las muestras no se observan diferencias claras, aunque una de ellas (Nuevo León) sí que parece comportarse de forma diferente al resto.

ABSTRACT

The objective of this Final Degree project is the characterisation and determination of toxic elements in soil samples obtained from the Zacatecas state, Mexico. Every samples belong to undisturbed zones, without having been used for agriculture or livestock activities and far from contaminating industrial zones. Said samples up to a total of 31 samples were provided by D. Edmundo Escareño Juarez.

Said samples were characterized bay X-ray Diffraction (XRD), finding silica and feldspars and on some occasion calcite, as crystal phase majority.

Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, As and Pb were the studies elements. Their total contents were determinate by X-ray Fluorescence (XRF), obtaining the following quantities in mg/kg of: Cr: 5-370, Ni: 9-167, Cu: 5-1296, Zn: 54-702, As: 3-239 y Pb: 13-559.

The mobilizable contents were determinate following the EPA-305a norm, which is based in a digestion helped with microwave, with nitric and hydrochloric acids, and the subsequence determination in the extract by ICP-MS. The procedure was validated with the correspondent Certified Reference Material. The results obtain were: Cr: 6-121 mg/kg, Cd: 0-7.9 mg/kg, Ni: 3-81 mg/kg, Cu: 4-882 mg/kg, Zn: 22-547 mg/kg, As: 2-238 mg/kg y Pb: 7-419mg/kg. Some samples present in As and Pb higher levels than those allowed for agriculture/resident/commercial use according to the official Mexican norm NOM-147-SEMARNER/SSA12004.

The percentage of mobilizable elements for Cr, Cu, Zn, As and Pb are between 70-90%, while for the Ni the percentages are lower than 50%.

The results obtained by FRX and ICP-MS were studied by Analysis of Principal Components (APC) and Analysis of Conglomerates (AC), with the object to find and similarities of behaviour between elements and samples. In the elements case, it was observed that Cr and Ni exhibit a similar behaviour, like Cd and Pb, being separated from Cu, Zn and As. The clarity of the relationship between these three is more clearly in the case of AC than in that of APC.

Regarding the different sampling, no clear differences are observed, although one of them (Nuevo Leon) does seem to behave differently from the rest.

ÍNDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS METALES PESADOS	3
1.2. METALES PESADOS EN SUELOS	5
1.3. MOVILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE LOS METALES PESADOS	6
1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS	7
1.4.1. Rayos X	7
1.4.2. Difracción de Rayos X	7
1.4.3. Fluorescencia de Rayos X	8
1.4.4. Espectroscopia de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)	9
1.5. TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS MULTIVARIANTES	11
1.5.1. Análisis en Componentes Principales	12
1.5.2. Análisis de Conglomerados	13
CAÍTULO 2. OBJETIVOS	15
CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1. ZONA DE MUESTREO	21
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
3.2.1. Preparación de la muestra	23
3.2.2. Procedimiento de análisis	25
3.3. DETERMINACIÓN DE CONTENIDOS TOTALES	26
3.3.1. Preparación de Muestra	26
3.3.2. Procedimiento de análisis	28
3.4. DETERMINACIÓN DE CONTENIDOS PSEUDOTOTALES	29
3.4.1. Digestión de las muestras	29
3.4.2. Determinación por ICP-MS	33
3.5. HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS	38
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41
4.2. ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS TOTALES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X	43
4.2.1. COMPONENTES MAYORITARIOS	43
4.2.1.1. Análisis Estadístico Univariante	44
4.2.1.2. Análisis en Componentes Principales (ACP)	45
4.2.1.3. Análisis de Conglomerados (AC)	51

4.2.2.	DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS POR FRX	53
4.2.2.1.	Análisis Estadístico Univariante.....	54
4.2.2.2.	Análisis en Componentes Principales (ACP)	55
4.2.2.3.	Análisis de Conglomerados (AC)	61
4.3.	ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS PSEUDOTOTALES POR ESPECTROMETRÍA DE PLASMA. ...	63
4.3.1.	Análisis Estadístico Univariante.	64
4.3.2.	Evaluación de la peligrosidad.....	65
4.3.3.	Análisis en Componentes Principales (ACP)	66
4.3.4.	Análisis de Conglomerados (AC).....	71
4.4.	CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES EXTRAÍBLES	73
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		75
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....		79
CAPITULO 7. ANEXOS.....		83
ANEXO 1: Resultados completos de la caracterización por DRX		85

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS METALES PESADOS.

Habitualmente se suele definir como metal pesado todo aquel elemento que tenga un peso atómico y densidad como mínimo 5 veces superior a la del agua, de tal manera que no solo se incluyen metales, sino también otra serie de elementos como arsénico o selenio, convirtiéndose así en un término ambiguo ya que asume que peso o densidad están relacionados con la toxicidad (Tchounwou *et al.*, 2012). Todos esos elementos se extraen de la corteza terrestre en cantidades razonables, están en contacto con el ser humano, son tóxicos y causan perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos. (Chaney, 2010).

Sin embargo, la terminología no es exacta y la IUPAC desaconseja su uso, ya que además de aplicarse a no metales u otros elementos, habitualmente el término metal implica un material sólido, cuando los problemas toxicológicos suelen ser debidos a una forma iónica u otra especie química.(IUPAC, 2018)

A pesar de la ambigüedad del término, nos referiremos a los elementos analizados en este trabajo como metales pesados, dado su uso habitual como término ambiental aplicado en estudios de contaminación.

Este tipo de elementos se encuentran como trazas en muchas matrices medioambientales, pero diversos factores tanto naturales (erupciones volcánicas y meteorización), como antropogénicos (procesos industriales de refinamiento, producción de plásticos y textiles, agricultura, etc.) aumentan su concentración, siendo el factor humano el que más contribuye.

Su biodisponibilidad y toxicidad son función del papel que han jugado en la evolución de los seres vivos. Dado que no son biodegradables, lo que finalmente tiene lugar es su recirculación a través de ciclos biogeoquímicos globales entre los organismos y el medio ambiente. Los principios básicos que controlan el comportamiento de los nutrientes también son aplicables al comportamiento de los elementos tóxicos en el medio ambiente, de tal manera que su efecto depende de cómo sean adquiridos por el organismo, su tiempo de retención y el papel jugado mientras están retenidos. Al no ser biodegradables, el principal problema es que se acumulan en concentraciones muy altas en los organismos vivos, de tal manera que con cada paso en la cadena alimentaria dicha concentración va en aumento, causando problemas graves.

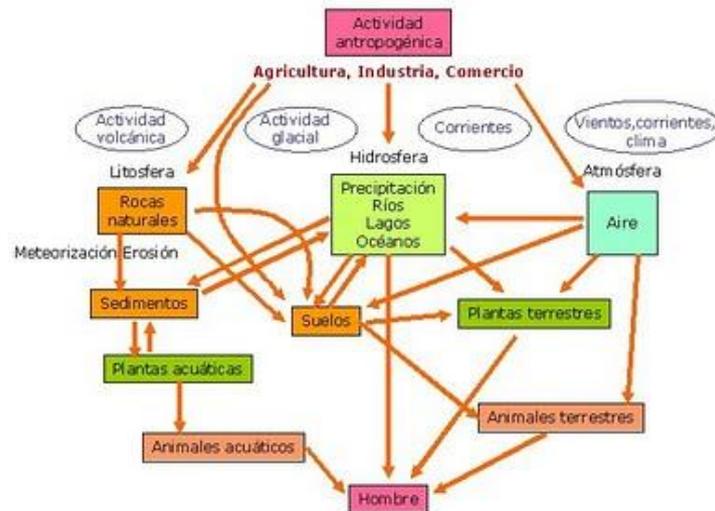


Figura 1-Ciclo biogeoquímico de los elementos.

La disponibilidad de un metal se basa en la posibilidad de circular entre reservorios biogeoquímicos, de tal manera que el inicio del ciclo sería la movilización. Los metales pueden moverse cuando cambia el carácter geoquímico del entorno, siendo por causas naturales o antropogénicas.

A lo largo de las últimas décadas el desarrollo de las actividades humanas ha producido un aumento en la concentración de estos elementos en el ciclo biogeoquímico, un ejemplo se encuentra en la emisión de metales como As, Pb, Cd o Cr que se pueden encontrar en la superficie de pequeñas partículas que son arrastradas al agua atmosférico, modificando su pH y provocando que una mayor cantidad de metales puedan ser solubilizados por esta; junto con esto, se podría extender a la formación de sedimentos a partir de dichas aguas, donde las concentraciones suelen ser ya de por si mayores, pasando de estos a la cadena alimentaria o a los suelos.

Diversos estudios han concluido que elementos como Pb, Cr, Cd, Zn o Cu se acumulan en concentraciones mayores que en el último siglo, representando la cantidad debida a la actividad antropogénica un tercio del rango natural de emisión, llegando en algunos casos a superar el rango natural.

Por todo ello, se han desarrollado legislaciones para tener un control sobre las concentraciones presentes en aguas, suelos, plantas, etc. que permitan una mejor gestión ambiental.

1.2. METALES PESADOS EN SUELOS.

La superficie de la tierra es un lugar dinámico: los suelos contienen componentes solubles en los ríos, además pueden ser erosionados y transportar a través de las masas de tierra componentes solubles y partículas que se depositan en cuencas sedimentarias marinas donde las altas presiones y temperatura pueden convertirlos en rocas, que son de nuevo elevadas a la superficie por los procesos tectónicos.

Por otra parte, el suelo suele ser un material poroso, de tal manera que el agua al caer sobre la superficie de la tierra puede filtrarse llegando hasta el nivel freático y correr hasta unirse a arroyos, ríos y estuarios.

Las transformaciones materiales y las interacciones que suceden entre el suelo, sedimentos, roca, agua y atmosfera es uno de los ciclos biogeoquímicos más importantes.

En los suelos se pueden distinguir dos componentes, una parte orgánica y otra inorgánica, también se clasifican según sean primarios o secundarios. Los minerales primarios de gran tamaño proceden de los materiales originales del suelo y se encuentran como rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, mientras que los secundarios más pequeños y altamente reactivos suelen estar formados por silicatos, minerales amorfos, carbonatos, sulfatos, óxidos, etc.

La actividad de los seres humanos se centra en muchas ocasiones en el uso de metales, modificando los ciclos biogeoquímicos al alterar la velocidad de transporte de los metales entre los reservorios y la forma en la que se encuentra, la cual además tiene una gran relación con la movilidad.

1.3. MOVILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE LOS METALES PESADOS.

La disponibilidad de un elemento está relacionada con su abundancia relativa y con la estabilidad de las sustancias, incluyendo minerales, de los que forma parte. Los metales pueden ser movilizados, es decir, pueden ser transportados de su zona de depósito al cambiar el carácter geoquímico del ambiente (Jacobson *et al.*, 2006), ya que se producirán modificaciones en los procesos fisicoquímicos, absorción/desorción, oxido-reducción, etc., que dirigen esa movilidad.

Para estimar el efecto de los elementos presentes en muestras sólidas como suelos o sedimentos, es necesario diferenciar entre la concentración total, correspondiente a todo elemento presente en la muestra; y la concentración movilizable, que corresponde a la cantidad de elemento que puede transportarse a lo largo del ciclo biogeoquímico.

La concentración total puede determinarse mediante técnicas como Fluorescencia de Rayos X (FRX), técnicas espectrofotométricas como Emisión de Plasma o Absorción Atómica, o por Activación Neutrónica (AN). Tanto la FRX como la AN pueden aplicarse a muestras sólidas, sin necesitar un tratamiento de muestra complejo. La principal diferencia entre ambas técnicas consiste en la instrumentación, siendo más compleja en el caso de la activación neutrónica, por lo que se suele aplicar la Fluorescencia de Rayos X al ser más asequible, aunque proporcione resultados menos precisos. La determinación mediante técnicas espectrofotométricas requiere una puesta en disolución de la muestra, lo que implica una mayor complejidad experimental y un aumento de la incertidumbre del resultado.

Las concentraciones movilizables representan los contenidos máximos capaces de pasar a los ciclos biogeoquímicos y evalúan el peligro potencial máximo a largo plazo o en condiciones ambientales extremas (Rao, Sahuquillo and Lopez Sanchez, 2008). Se obtienen mediante tratamientos químicos en condiciones extremas, normalmente con ácidos como el ácido nítrico y clorhídrico (agua regia) y altas temperaturas. Este puede realizarse también por etapas, separando las distintas fracciones del suelo. Debido a que el tratamiento no disuelve totalmente la muestra (Sacchi, Mallen and Facchinelli, 2001), estas concentraciones se denominan también “pseudototales”.

1.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

1.4.1. Rayos X

Los rayos X se producen cuando una partícula eléctricamente cargada y excitada con suficiente energía es rápidamente decelerada. La producción de rayos X primarios se obtiene a partir de un tubo de rayos X aplicando una diferencia de potencial, la emisión se produce en todas las direcciones y de forma poco efectiva ya que la mayor parte se pierde en forma de calor.

La intensidad de la onda de rayos X depende no solo del material, sino también del voltaje del tubo, siendo la intensidad cero hasta una determinada longitud de onda a partir de la cual aumenta rápidamente hasta un máximo y a continuación disminuye. En función del voltaje dichas longitudes de onda se van desplazando, proporcionando un continuo de rayos X. Cuando el voltaje está próximo a un determinado valor crítico característico para cada material, aparece un pico estrecho a una determinada longitud de onda que se superpone al espectro continuo; esto es lo que se conoce como líneas características, propias del material. (Rodríguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Cullity, 2001)

1.4.2. Difracción de Rayos X

Un cristal puede aproximarse como una agrupación ordenada y periódica de átomos, cuando son alcanzados por un haz de rayos X, estos son difundidos y dispersados por todos los átomos que se encontraban en el haz incidente debido a la atmósfera electrónica que presentan. Este fenómeno provoca un haz con interferencias constructivas y destructivas según la dirección; el fenómeno de interferencia constructiva es lo que se conoce como difracción.

Las direcciones en las cuales se producen dichas interferencias constructivas están condicionadas por la geometría de la red, mientras que las intensidades dependen del tipo y la forma de agrupación que tengan los átomos del cristal.

La difracción únicamente se produce cuando la longitud de onda de la radiación incidente cumple la ley de Bragg, es decir, cuando la longitud de onda de la radiación incidente es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos paralelos del cristal.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

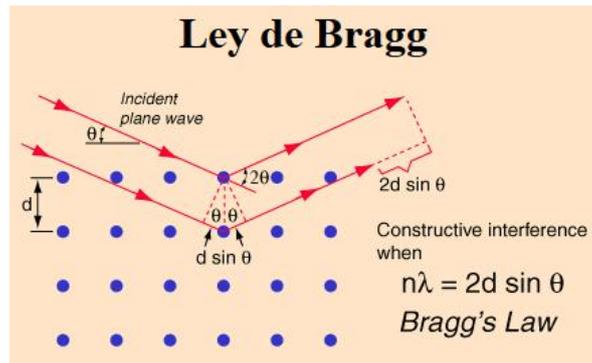


Figura 2-Ley de Bragg

Una determinada sustancia siempre provoca un patrón característico de difracción independientemente de si está pura o formada por una mezcla. Esto permite determinar la presencia de una sustancia en la muestra mediante el ángulo entre los rayos incidente y dispersado, y cuantificarla según la intensidad del patrón de difracción, la cual depende de la concentración; cuando se tiene una mezcla de fases el patrón de difracción de una de las fases dependerá de su concentración en la mezcla. El principal problema es que la relación entre intensidad y concentración no es lineal, si no que depende del coeficiente de absorción de la mezcla.

Dentro de los métodos para aplicar la difracción nos encontramos con múltiples variantes, en el caso que nos ocupa se utilizaría el método del polvo cristalino. Este método consiste en la pulverización de la muestra para obtener un material policristalino formado por pequeños cristales distribuidos al azar. Permite una preparación de muestra sencilla y todo el registro de la difracción se obtiene con un único experimento. (Rodríguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Cullity, 2001)

1.4.3. Fluorescencia de Rayos X

Consiste en la expulsión, mediante una radiación de alta energía, de un electrón interno, habitualmente mediante el uso de rayos X primarios de energía superior a la de absorción. Un electrón de las capas superiores caerá al hueco produciendo la emisión de unos rayos X secundarios de menor energía, característicos del átomo y de la capa electrónica y con una longitud de onda definida. Es por esto por lo que se considera una espectroscopia de emisión, pero de fluorescencia al ser de menor energía. Al haber múltiples capas se pueden producir múltiples líneas, proporcionando bandas de forma que se pueden considerar monocromáticos, además de permitir irradiar distintos elementos.

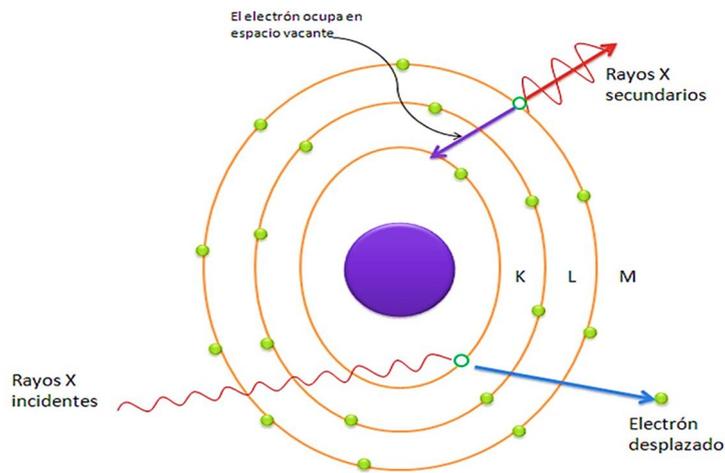


Figura 3-Fluorescencia de Rayos X

Es utilizado para análisis cuantitativo y cualitativo pudiendo medirse la intensidad de las líneas emitidas o la longitud de onda respectivamente. Además, es un método no destructivo, con buena repetibilidad y reproducibilidad y altamente preciso. Es sensible para la detección de componentes minoritarios en concentraciones de partes por cien mil con gran exactitud.

En muestras solidas presenta una serie de limitaciones al producirse dispersión, lo cual se soluciona al pulverizarla y homogeneizarla por molienda, además, al producirse la emisión desde el interior contiene componentes de absorción y difracción que pueden aparecer como fondo. Los límites de detección no son buenos por lo que no es útil para elementos ligeros, aunque se puede mejorar con diversas técnicas. (Rodriguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Haschke, 2014)

1.4.4. Espectroscopia de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)

Los aparatos de ICP se basan en la generación de un plasma habitualmente de Ar capaz de alcanzar los 10.000k en la zona central, generando un menor número de interferencias. La muestra diluida entra por succión, se nebuliza y arrastra hasta la antorcha donde se descompone debido a la alta energía.

Existen múltiples equipos que generan plasma, pero el ICP lo realiza mediante una bobina, provocando la autoinducción.

El sistema de detección aplicado es un detector de masas. Estos detectores se basan en la separación de los iones en función de su relación masa carga aplicando una serie de analizadores; en el caso del equipo utilizado, un analizador de octapolo.

Los analizadores octapolo consisten en una serie de tubos a los que se aplica un potencial oscilante y un potencial fijo, de esta forma los iones con la relación masa/carga adecuada oscilarán a la misma frecuencia entrando en resonancia con el potencial aplicado y atravesando el octapolo hasta el detector.

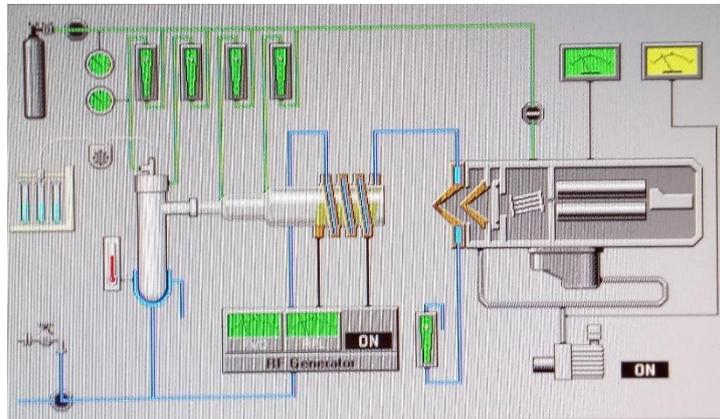


Figura 4-Esquema partes ICP-MS

El detector del equipo consiste en un dínodo discreto, el cual se considera un multiplicador de electrones constituidos por una carcasa de dínodos que funcionan similar a un fotomultiplicador, donde cada dínodo presenta un potencial creciente. El impacto del ion provoca la emisión de un número mayor de electrones secundarios, generando una amplificación. El primer dínodo presenta un potencial negativo para atraer iones positivos y evitar el ruido de otras partículas.

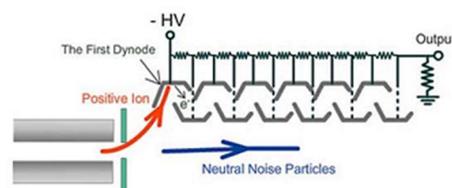


Figura 5-Esquema dínodos discretos

Los aparatos de ICP-MS presentan la problemática de la interfase entre la sección del plasma y del analizador, ya que operan a distintas presiones, para solucionarlo el equipo consta de una serie de conos. El primer cono, cono de muestreo, permite el paso del plasma a una región de menor presión, provocando una rápida expansión y enfriamiento; el segundo cono, cono separador o skimmer, da acceso a una segunda cámara que mantiene la presión de trabajo del analizador de masas.

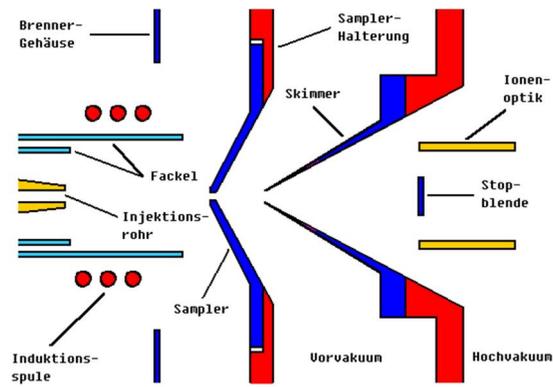


Figura 6-Esquema conos de interfase

Permite el análisis tanto cualitativo como cuantitativo, a través de la valoración de la relación masa/carga y por la intensidad de pico, además de permitir obtener espectros para la mayoría de los elementos sin necesidad de cambiar las condiciones. El principal problema de esta técnica está en la presencia de interferencias isobáricas y de fondo por especies poliatómicas, consiste en la coincidencia de dos picos en la misma masa provocados al producirse combinaciones entre los distintos átomos presentes en el plasma con la misma masa que algún otro elemento. Habitualmente se soluciona introduciendo en el equipo conos, puntos de repulsión, así como una cámara de colisión habitualmente de He, este colisiona con las especies formadas rompiéndolas.

1.5. TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS MULTIVARIANTES

Las técnicas aplicadas en este trabajo proporcionan datos de distintas variables (elementos) sobre distintos objetos (muestras), lo que proporciona una tabla de datos con una gran cantidad de datos numéricos, lo que dificulta distinguir la información más relevante. La tabla tiene la siguiente estructura:

Tabla 1-Ejemplo matriz multivariante

Objeto	Variable			
	1	2	...	p
1	X ₁₁	X ₁₂	X _{1p}
2	X ₂₁	X ₂₂	X _{2p}
...
n	X _{n1}	X _{n2}	X _{np}

Y en ella cada uno de los n objetos está caracterizado por un vector línea x_i compuesto por los elementos x_{ij} correspondientes a los valores de las p variables. Conformando una matriz bidimensional X de dimensiones $n \times p$. La información contenida en ella se visualiza fácilmente mediante el empleo de las denominadas técnicas quimiométricas multivariantes utilizadas este trabajo.

1.5.1. Análisis en Componentes Principales.

El principal objetivo del Análisis en Componentes Principales (ACP) es la reducción de las dimensiones de la matriz original, de tal forma que al disminuir el número de variables la visualización de la información sea más sencilla, permitiendo averiguar si existen relaciones entre las variables (elementos) y los objetos (suelos). Para ello se parte de que no todas las variables contienen información relevante y que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, de tal manera que la reducción de su número no provocaría una pérdida de información.

En el proceso, la matriz de datos X , con dimensiones $(n \times p)$, se transforma en el producto de dos matrices: U de dimensiones $(n \times F)$ que lleva la información de los objetos y B de dimensiones $(F \times p)$, que contiene la información de las variables, además de una matriz E , de dimensiones $n \times p$, que contendrá la información no significativa o ruido:

$$X = U * {}^T B + E$$

Donde cada valor individual es:

$$x_{ij} = \sum_{f=1}^F u_{if} b_{fj} + e_{ij}$$

Siendo u_{if} los valores de las nuevas variables, denominados scores o puntuaciones, y b_{fj} , los loadings o cargas, que son unos coeficientes que muestran la participación de las variables antiguas en las nuevas. Hay múltiples formas de cumplir la ecuación matricial, y se elige aquella solución que cumpla una serie de requisitos, entre ellos que explique la mayor parte de la varianza (es decir, los errores sean mínimos), que las nuevas variables latentes u_{if} sean independientes entre sí y el número de factores F sea tan pequeño como sea posible para disminuir las dimensiones.

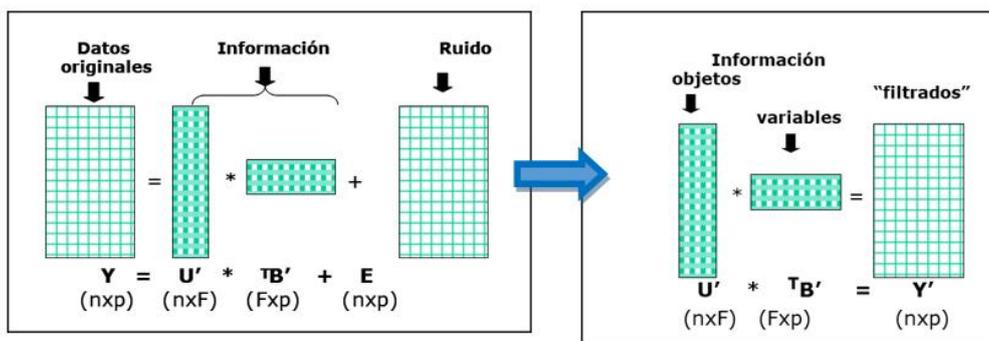


Figura 7-Explicación esquemática del ACP

La interpretación del ACP se suele realizar de forma gráfica mediante los gráficos de puntuaciones y cargas. La representación de las puntuaciones permite encontrar similitudes en el comportamiento de los objetos, mientras que el de cargas permite encontrar similitudes, pero entre las variables originales. De forma genérica aquellas variables próximas entre sí en la representación estarán correlacionadas. También se pueden utilizar gráficos bivariados, que muestran a la vez puntuaciones y cargas, y que se explican de forma análoga en términos de cercanía.

Dado que se produce una disminución de las dimensiones se producirá una pérdida de información, que se puede cuantificar a través del porcentaje de varianza que explican las nuevas variables.

1.5.2. Análisis de Conglomerados.

Esta técnica, también conocida como Análisis Cluster, forma parte de los métodos de reconocimiento de pautas, que son un conjunto de herramientas matemáticas y estadísticas que permiten catalogar objetos en clases en función de la información obtenida con una serie de variables.

El agrupamiento suele realizarse en base a la distancia entre los objetos A y B, la cual debe cumplir una serie de requisitos:

$$d_{AB} \geq 0$$

$$d_{AA} = 0$$

$$d_{AB} = d_{BA}$$

Si $d_{AB} < d_{AC}$ es preferible agrupar A y B antes que A y C

Hay varios modelos matemáticos que cumplen estas condiciones. En el caso de este trabajo la aplicada fue la distancia euclídea o euclidiana:

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (y_{Aj} - y_{Bj})^2}$$

En el caso de las variables se suele aplicar el coeficiente de correlación como medida de la similitud.

A partir de la tabla de datos se obtiene una matriz de distancias entre objetos, con la que se construye el dendrograma o diagrama en forma de árbol, en el que aparecen las

variables y objetos agrupados de forma jerarquizada en función de su similitud y distancia. Entre los distintos métodos de construcción el empleado en este trabajo fue el de Ward que minimiza la distancia entre los objetos o variables similares y maximiza la distancia entre los que son diferentes, obteniéndose conglomerados más limpios y sencillos de explicar.

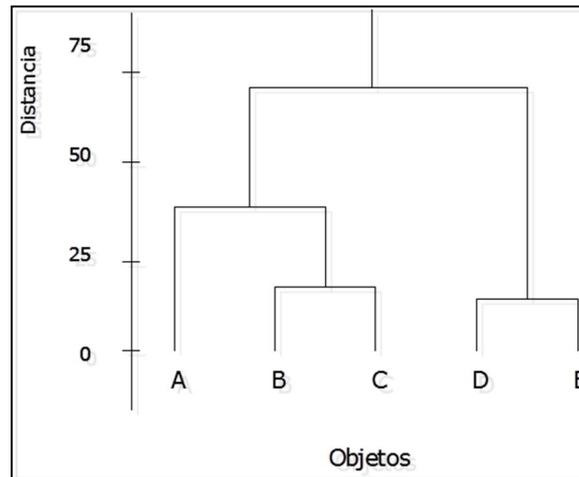


Figura 8-Ejemplo de dendrograma

En el caso del Análisis de Conglomerados se utiliza toda la información de la tabla inicial y la información que se obtiene suele ser análoga y complementaria a la obtenida con el ACP.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

El presente Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo general la determinación de las concentraciones de metales pesados (Cd, As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en muestras de suelos no perturbado, es decir no utilizados para ganadería ni agricultura y alejados de zonas industriales y urbanas, procedentes del estado de Zacatecas, México.

Las muestras fueron proporcionadas por D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de Química Nuclear en la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Los objetivos específicos han sido:

- Caracterizar de forma cristalográfica de las muestras de distintas zonas mediante Difracción de Rayos X.
- Determinar los contenidos totales de diferentes elementos mediante Fluorescencia de Rayos X.
- Determinar los contenidos movilizables o pseudototales de los elementos aplicando la norma US-EPA-3051 de digestión con ácido nítrico y clorhídrico ayudada por microondas, y la posterior media en los extractos mediante espectrometría ICP-MS.
- Evaluar la peligrosidad medioambiental de los suelos mediante comparación con los límites establecidos por la legislación mexicana.
- Encontrar agrupaciones y diferencias entre las zonas de muestreo y los elementos contenidos mediante técnicas quimiométricas multivariantes.

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ZONA DE MUESTREO.

Las muestras provienen del estado de Zacatecas, México. Zacatecas se encuentra situado en la región centro norte de México a una altitud media de 2.100 m.s.n.m. Se encuentra delimitado por el estado de Coahuila al norte, San Luis Potosí al este, Aguascalientes al sureste, Jalisco al sur, Durango al oeste y Nayarit al suroeste. Presenta una superficie de 74.669 km², suponiendo el 3.7% de la superficie del país.

El sistema hidrográfico está formado por dos cuencas principales: la cuenca del pacífico formada por el sistema Chapala-Rio Grande de Santiago, y otra cuenca interior sin salida al océano.

Tres cuartas partes del territorio son zonas áridas y semiáridas donde solo un 14% presenta condiciones para agricultura, un 78% para la ganadería y el 7% son zonas boscosas. El resto del paisaje se caracteriza por la presencia de cañones, sierras y llanos altamente rocosos. Estas sierras presentan grandes yacimientos mineros entre ellos de oro, plata, cobre y zinc en la Sierra de Zacatecas, destacando la cumbre La Bufa por su contenido en riolita de color verde. Presenta también regiones con alto contenido en Pb, Sn, Hg, además de encontrarse con explotaciones de ónix, mármol, fluorita, arcillas, entre otros.(Secretaría de Economía, 2017)

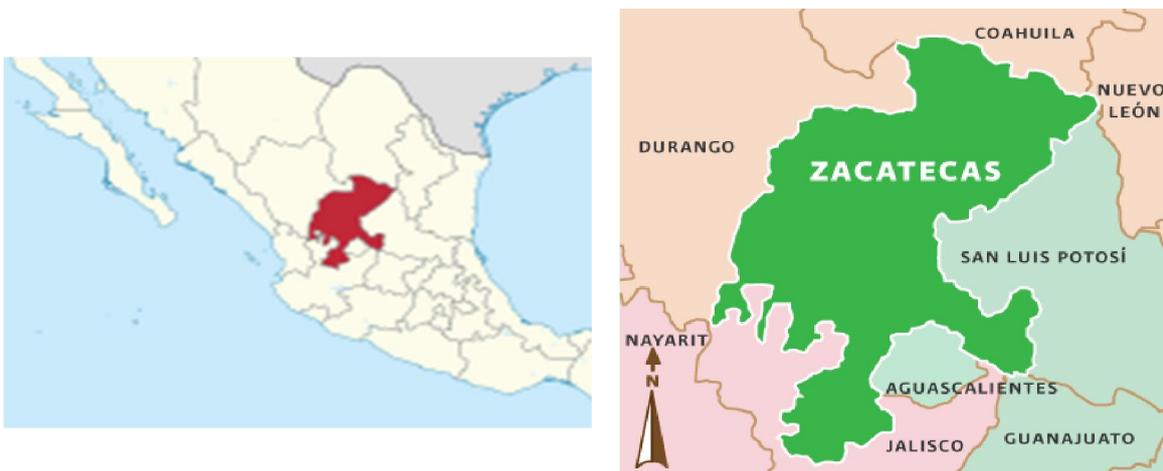


Figura 9-Localización del estado de Zacatecas

Las muestras pertenecen a un único lote, lote 2 (código L2 Mxx) muestreado en 2015, la localización exacta se recoge en la siguiente tabla, perteneciendo a tres regiones Zacatecas, Nuevo León y Aguascalientes:

Tabla 2: Estados de los puntos de muestreo de los suelos del lote 2

Suelo (Lote 2)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas	Suelo (Lote 2)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas
M1	Zacatecas	22°35'00.2"N 102°15'12.2"W	M16	Zacatecas	24°18'00.5"N 101°24'53.7"W
M2	Zacatecas	24°18'53.3"N 101°13'13.4"W	M17	Zacatecas	22°46'24.3"N 102°38'40.7"W
M3	Nuevo León	24°18'01.8"N 100°35'08.9"W	M18	Zacatecas	22°27'21.6"N 102°49'31.8"W
M4	Aguascalientes	22°13'26.4"N 102°31'28.9"W	M18	Zacatecas	22°27'54.0"N 102°19'29.3"W
M5	Zacatecas	22°21'37.1"N 102°27'18.7"W	M20	Zacatecas	22°41'08.1"N 102°07'59.7"W
M6	Zacatecas	22°26'34.8"N 102°12'09.4"W	M21	Zacatecas	22°41'20.2"N 102°13'53.4"W
M7	Zacatecas	22°26'28.7"N 102°24'11.9"W	M22	Zacatecas	22°27'40.0"N 102°20'07.1"W
M8	Aguascalientes	22°03'07.2"N 102°33'39.6"W	M23	Zacatecas	22°42'48.1"N 102°17'16.4"W
M9	Aguascalientes	22°09'51.1"N 102°30'37.8"W	M24	Zacatecas	22°49'37.4"N 102°33'34.2"W
M10	Aguascalientes	22°06'02.9"N 102°30'11.5"W	M25	Zacatecas	22°44'48.0"N 102°23'14.7"W
M11	Zacatecas	22°37'10.8"N 102°47'46.0"W	M26	Zacatecas	22°45'18.2"N 102°25'17.4"W
M12	Zacatecas	22°40'07.9"N 102°43'36.8"W	M27	Zacatecas	22°27'50.8"N 102°20'07.4"W
M13	Zacatecas	22°45'30.7"N 102°39'29.7"W	M28	Zacatecas	24°37'11.9"N 101°27'29.0"W
M14	Zacatecas	22°39'10.6"N 102°57'16.7"W	M29	Zacatecas	24°37'19.0"N 101°24'49.0"W
M15	Zacatecas	22°47'07.1"N 102°36'38.3"W	M30	Zacatecas	22°41'48.2"N 102°18'51.8"W

Todas las muestras proceden de suelos no perturbados, es decir, no han sido utilizados ni para ganadería, agricultura ni industria. Con el estudio desarrollado en el trabajo se trata de determinar el estado de contaminación de dichos suelos y esclarecer el posible uso de cada zona según la legislación vigente.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización de las muestras se realiza mediante la técnica de difracción de rayos X descrita en el apartado 1.

3.2.1. Preparación de la muestra

Para realizar el análisis es necesario que las muestras sean totalmente homogéneas, para ello en el caso de nuestras muestras al ser solidas requieren de un tratamiento previo de molienda.

MOLIENDA:

Material:

- Molino de discos vibratorios
- Discos de tungsteno

Procedimiento:

Este proceso se puede llevar a cabo mediante dos técnicas.

La primera sería un procedimiento manual en el cual se colocaría la muestra en un mortero de ágata y se aplicaría presión y se removería la muestra hasta considerar que está lo suficientemente fina y homogénea.

El segundo método, el cual fue aplicado en estas muestras, consiste en la utilización de un molino de disco.

Este consta de una serie de discos concéntricos de tamaño creciente de carburo de tungsteno, un material que les proporciona una gran dureza.



Figura 10-Discos de tungsteno

Se introduce la muestra entre los discos, se cierra, y se coloca en el plato vibratorio mediante un gancho a presión. Esta va a provocar la rotación de los discos, generando múltiples choques, aumento de presión y fricción con la correspondiente molienda y homogeneización de la muestra localizada entre ambos de forma rápida, reproducible

y minimizando las pérdidas. Con este método se puede llegar a obtener granos de hasta $20\mu\text{m}$. El equipo utilizado fue un molino de discos vibratorios RETSCH ubicado en el LTI de la UVa.



Figura 11-Molino de discos vibratorios RETSCH

La molienda suele durar unos 30 segundos a 1200rpm. Cuando la molienda finaliza se trasvasa a un vidrio de reloj y se introduce a la estufa durante dos horas para eliminar la humedad.

Una vez realizada la molienda se continua con la preparación de la muestra para la técnica analítica.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Material:

- Balanza analítica
- Espátula de aluminio.
- Porta muestras.

Procedimiento:

La difracción de rayos X no requiere tratamiento previo de muestra más allá de la molienda y homogeneización. La muestra molida se lleva al porta asegurándonos de que la superficie queda plana. Para ello se toma 1g de la muestra molida y se coloca en el portamuestras. Para asegurar la superficie plana y uniforme se retira el sobrante y se aplanan la superficie con un instrumento plano. Una vez realizada la operación se introduce al equipo.



Figura 12-Portamuestras

3.2.2. Procedimiento de análisis

El equipo utilizado para la difracción fue un DRX BRUKER D8 DISCOVER localizado en el LTI de la UVa, presenta un tubo de rayos X refrigerado mediante agua consistente en un tubo cerámico de Cu, este ánodo trabaja a una potencia de 2.2 KW, proporcionando un haz a 1.54 Å. Dicho haz presenta tres componentes principales, λ_1 , λ_2 y β . λ_1 y λ_2 no pueden ser separadas, pero no interfieren entre sí, por lo que el haz no es monocromático; en cambio β si puede separarse de las otras dos mediante unos filtros de Ni, conocidos como filtros anti-scattering. A la salida del haz presenta una ventana de vidrio.



Figura 13-DRX BRUKER D8 DISCOVER

La óptica utilizada varía en función de la muestra, pero siempre se optimiza para que el haz tenga una anchura de 12mm.

Habitualmente mediante una diferencia de potencial se produce la emisión de los rayos X primarios desde el tubo de rayos X. Este haz pasa por unas ranuras de Sóller, a continuación, llega a las ranuras de divergencia, e inciden en la muestra, la cual tendrá un espacio interplanar si es cristalina. El haz se verá reflejado con un ángulo θ , del cual dependerá la intensidad, atraviesa la ranura anti-scattering y llega al detector. Este detector es de tipo LYNXEYE de BRUKER dispersivo de energía, se va moviendo a medida que se modifica el ángulo de incidencia.

Los parámetros que se aplicaron al equipo para operar fueron los siguientes, quedando el tiempo total de medida en 28 min aprox:

Tubo catódico de Cu

- Voltaje: 40 kV
- Intensidad de corriente: 30 mA

Barrido de ángulos 2θ

- Intervalo de medida: desde 5° a 70°
- Tamaño de paso entre medidas: 0.02°
- Tiempo por paso: 0.5 s
- Pasos totales: 31

3.3. DETERMINACIÓN DE CONTENIDOS TOTALES

Para la determinación de contenidos totales se empleó la técnica analítica de FRX.

3.3.1. Preparación de Muestra

Al igual que en el caso de la difracción de rayos X es necesario la molienda de las muestras; una vez realizada, se continua con el procedimiento aquí descrito:

Material:

- Balanza analítica.
- Espátula de aluminio.
- Vidrio de reloj.
- Mortero de ágata.
- Aglomerante Albacite disuelto en acetona.
- Prensa hidráulica Nannetti.

Para esta técnica existen dos posibles preparaciones, en forma de perla o mediante pastilla. En el caso de las muestras analizadas se optó por la preparación en forma de pastilla.

Procedimiento:

Se cogieron unos 10g de muestra sobre un vidrio de reloj y se introducen en la estufa durante 2h a 100°C para eliminar la humedad en caso de no haber realizado previamente esta operación.

Pasado este tiempo, se vierte la muestra en un mortero de ágata y se añade 1g de aglomerante. El aglomerante puede ser cera o un polímero disuelto en un disolvente volátil, en nuestro caso se optó por 3ml de Albacite disuelto en acetona. Se lleva a cabo

la homogeneización de forma manual removiendo el contenido del mortero evitando la formación de grumos y laminas.



Figura 14-Homogeneización

Una vez se observe la evaporación completa de la acetona y una completa homogeneización se traspasa al recipiente que se haya utilizado previamente en la pesada para evitar contaminación, y se lleva a la prensa hidráulica.

Durante la preparación de estas muestras la prensa utilizada fue una prensa hidráulica Nannetti localizada en el LTI de la UVa. Se vierte la muestra con el aglomerante en el hueco central y se asienta utilizando un cilindro. A continuación, se baja el pistón aplicando una presión de 90 bar durante unos segundos.



Figura 15-Prensa hidráulica Nannetti

La pastilla obtenida, se marca y se lleva al equipo para analizar.

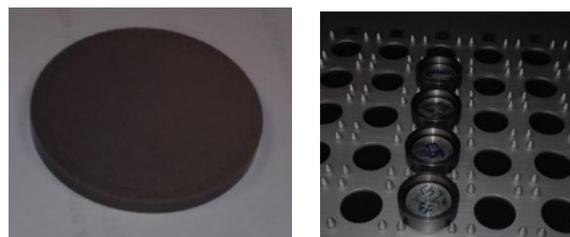


Figura 16-Pastilla y portamuestras para FRX

3.3.2. Procedimiento de análisis.

El equipo utilizado para la fluorescencia de rayos X fue FRX X BRUKER S8 TIGER situado en el LTI de la UVa. Este equipo presenta un tubo catódico de Rh como generador de rayos X, que opera a 4 kW. El haz incide sobre la muestra y atraviesa una máscara, a continuación, un colimador y llega a una serie de cristales de reflexión. Se trata de un equipo dispersivo de longitudes de onda, de tal manera que presenta múltiples cristales analizadores, LiF 200, LiF 220, PET, XS-55; en función de cual se utiliza se discrimina entre distintas longitudes de onda. Tras pasar por esta serie de cristales, atraviesa otro colimador y el haz llega al detector.

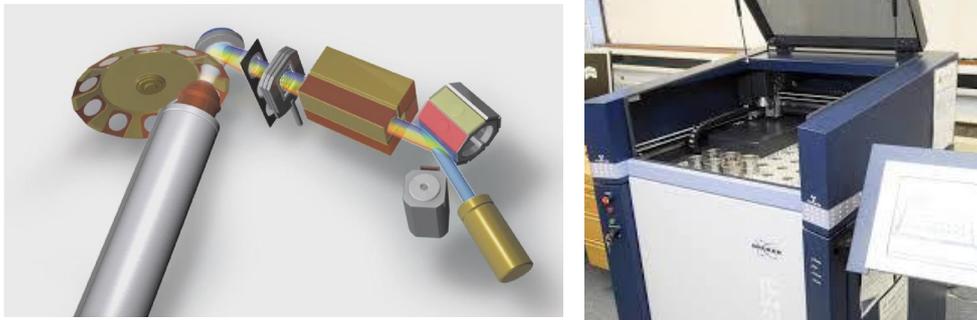


Figura 17-Esquema equipo fluorescencia rayos X y equipo FRX X BRUKER S8 TIGER



Figura 18-Carga pastillas de muestra

Este equipo presenta dos detectores, un detector de centelleo, para la radiación emitida por metales pesados y un detector de flujo para la radiación emitida por metales ligeros.

Esto permite trabajar en un amplio rango de elementos, desde el F hasta el U. Presenta un límite de detección superior a las 10 ppm por lo que se puede utilizar para cuantificar, aunque para ello se requiere un calibrado con patrones.

3.4. DETERMINACIÓN DE CONTENIDOS PSEUDOTOTALES

Para la determinación del contenido pseudototal de metales en las muestras se realizó una digestión ácida de las muestras en un horno microondas siguiendo el procedimiento descrito en la norma EPA-3051a, para realizar el posterior análisis mediante ICP-MS

Dicho método es aplicable para la extracción o disolución de sedimentos, lodos, suelos y aceites de elementos como el Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Tl, V y Zn; siendo un método de extracción multielemental rápido que logra la extracción total en suelos y sedimentos.

Permite la utilización de ácido clorhídrico para lograr una mejor extracción de ciertos analitos como Sb, Fe, Al y Ag al permitir su estabilización.

La digestión realizada mediante este procedimiento puede llevarse a un análisis de absorción atómica de llama o mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivo acoplado; o espectroscopia de masas con plasma inducido acoplado; aunque la utilización de ácido clorhídrico puede afectar al límite de cuantificación o generar interferencias según la técnica de análisis empleada.

3.4.1. Digestión de las muestras.

El procedimiento consiste en llevar a las muestras a altas temperaturas en un medio oxidante ácido que permita descomponer la matriz, liberando los analitos de interés. Estos además se ven solubilizados, pudiendo obtener una fracción movilizable de los metales de interés medio ambiental. La matriz de trabajo es una matriz simple que puede ser digerida con medios ácidos fuertes, en caso de ser más compleja se requerirían condiciones de temperatura más alta y por tanto ácidos o mezclas de ácidos que aumenten la temperatura de ebullición.

La utilización del microondas se basa en las interacciones entre las microondas y las partículas presentes que provocan la rotación de dipolos y el correspondiente aumento de temperatura, generando que el proceso se acelere. Su principal ventaja se encuentra en el control de la presión y temperatura, así como reducir los tiempos de digestión. Además, el equipo empleado (descrito a continuación) introduce la agitación mediante el movimiento semi-rotatorio del carrusel.

Los ácidos empleados deben ser de calidad P.A. para evitar la contaminación de la muestra ya que estos presentan concentraciones mínimas en metales.

El material y los reactivos utilizados fueron:

- Material general de laboratorio:
 - Espátula metálica.
 - Balanza analítica con 4 decimales.
 - Filtros de nylon de 0.45 μ m Syringe Filter
 - Jeringas.
 - Botes de polietileno.
 - Desionizador.
- Material de vidrio:
 - Embudo cónico.
 - Matraces de 50ml.
 - Vasos de precipitados.
 - Pipetas de 10 y 2 ml.
- Horno microondas ETHOS PLUS MILESTONE localizado en el departamento de química analítica de la facultad de ciencias. Combina el calentamiento por radiación microondas y la agitación de la muestra mediante semi-rotación. Está compuesto por:
 - 6 tubos digestores de teflón (TFM) con sus correspondientes tapas, encamisados (HTC), aros de sujeción, placas adaptadoras.
 - Termopar para control de temperatura. Este se introduce a través de la tapa del tubo de control.
 - Rotor segmentado de media presión MPR-600/12S. Rotor segmentado HPR-1000/10S de alta presión.
 - Carrusel con 6 posiciones.
 - Llave dinamométrica calibrada y adaptador de llave dinamométrica.



Figura 19-Llave dinamométrica, carrusel rotatorio y vasos de digestión

- Reactivos:
 - Ácido nítrico concentrado 65% calidad P.A. Scharlau.
 - Ácido clorhídrico concentrado 37% calidad P.A. Scharlau.
 - Agua desionizada calidad MiliQ.
 - Patrón de referencia certificado Lot No. D054-540.

Procedimiento:

Se pesan 0.25g de muestra directamente en los tubos digestores mediante una balanza analítica anotando el peso exacto utilizado. A continuación, en una campana extractora se realiza la adición de los ácidos; para ello se pipetea 4.5ml de HNO₃ al 65% y 1.5ml de HCl al 37%, ambos de calidad P.A; utilizando pipetas de 10ml y 2 ml respectivamente. La adición se realiza por las paredes del tubo digestor procurando arrastrar la mayor parte de la muestra que haya podido quedar por las paredes, aunque estos restos se verán igualmente digeridos gracias a los vapores durante la digestión. Una vez añadidos los ácidos, se tapan los tubos con sus correspondientes tapas, siendo necesario colocar la tapa específica del sensor térmico en una muestra, siendo este el tubo de control. Se llevan los tubos a los encamisados de cerámica, se asegura la tapa con el aro sujetor y se colocan las placas adaptadoras. Esto se coloca en el carrusel del microondas y se cierran a presión con una llave dinamométrica, con cuidado de no exceder la rosca. Una vez cerrados, se introducen en el DIGESTOR DE MICROONDAS ETHOS PLUS MILESTONE.



Figura 20-Horno Microondas ETHOS PLUS MILESTONE

El carrusel estará formado por 5 muestras con los ácidos adicionados y un blanco que contenga únicamente los ácidos de digestión.

El proceso de digestión se controla mediante un ordenador conectado al horno microondas. Este contiene el programa de digestión que consiste en una rampa de temperaturas que comienza desde la temperatura ambiente hasta alcanzar $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$; siendo necesarios unos 5 minutos y 30 segundos, durante este periodo de tiempo la potencia de radiación microondas se ve aumentada hasta llegar a la potencia

necesaria para obtener la temperatura deseada. La siguiente etapa consiste en una conservación de dicha temperatura durante 4 minutos y 30 segundos, para ello la radiación microondas mantiene la potencia constante. Por último, pasado este periodo de tiempo, se apaga la radiación microondas y se deja descender la temperatura hasta completar el programa, siendo este de una duración aproximada de 1 hora y 10 minutos. Tras este periodo de tiempo se considera que la digestión ha finalizado.

A continuación, se extrae el carrusel del horno microondas y se abre mediante una llave dinamométrica con cuidado y en campana extractora, ya que aún pueden tener algo de presión en su interior y expulsarse pequeñas gotas de ácido. Se retiran las placas adaptadoras, el aro sujetor y los cilindros cerámicos. Después se retiran las tapas y se arrastran las gotas condensadas sobre estas con agua desionizada mQ, después se dejan abiertos durante unos minutos para que se eliminen los vapores de óxido nitroso producidos durante la digestión.

Posteriormente se realiza el trasvase del producto de digestión a unos matraces de 50ml, para ello se utiliza un embudo cónico pequeño. Se vuelca el contenido de los tubos digestores sobre el embudo y se arrastra mediante varios lavados los restos que haya podido quedar tanto en el tubo como en el embudo con agua mQ. A continuación, se enrasa con esa misma agua.

Las muestras contienen partículas en suspensión incluso tras la digestión, por ello es necesario llevar a cabo un proceso de filtrado previo a la realización del análisis. Para ello, se trasvasa el contenido de los matraces a un vaso de precipitados y se deja sedimentar las partículas en suspensión durante unos minutos. A continuación, mediante una jeringa de plástico se realiza el proceso de filtrado utilizando filtros de 0.45 μ m de nylon sobre tubos de polietileno correctamente etiquetados. Inicialmente el filtrado se realizó con filtros de teflón de 0.45 μ m, pero se observó que el proceso era más lento y costoso que con los de nylon, por lo que se prefirió trabajar con estos otros.

Entre muestra y muestra es necesario realizar el lavado de la jeringa un mínimo de 3 veces con agua mQ para evitar contaminación si se emplea una misma jeringa para

varias muestras. Además, es necesario homogeneizarla antes de llevar a cabo el filtrado.

Una vez filtrado sobre los tubos de polietileno, estos se conservan en frío a unos 4°C hasta su análisis para evitar la degradación.

Este proceso se realiza por duplicado para cada una de las muestras, además de realizar un patrón de referencia certificado y la realización de una muestra por quintuplicado para analizar la repetibilidad del método.

3.4.2. Determinación por ICP-MS

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro ICP-MS Agilent 7500c (Octopole Reaction System) localizado en el LTI de la UVA, el cual presenta las especificaciones comentadas en apartados anteriores.

Las condiciones operativas han sido:

- Parámetros del plasma:
 - Potencia de Radiofrecuencias: 1500 w
 - Voltaje de Radiofrecuencias: 1.68 V
 - Distancia del cono muestreador: 7.3 mm
 - Gas portador: 1.25 L/min
 - Bomba nebulizadora: 0.15 rpm
- Celda de reacción (Octopolo):
 - H₂ gas: 0 ml/min
 - He gas: 3.5 ml/min

En el caso de este trabajo los isótopos medidos por el ICP-MS fueron:

Tabla 3-Isótopos medidos por ICP-MS

Elemento	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Isótopo	53	60	63	66	75	111	208

PREPARACIÓN DE PATRONES:

Material:

- ICP multielemental calibration standard solution de 26 elementos en HNO₃ 5%, código UN-3264, Scharlau. Contiene: Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Na, Sr, Tl, Ti, V, Zn; todos ellos en concentración aproximada de 1ppb.
- HNO₃ calidad Suprapure.
- Balanza analítica.
- Tubos de ensayo de 10ml de plástico.

- Tubos de ensayo de 20ml de plástico.
- Micropipetas de 1 y 5 ml.
- Adaptador de tubo de ensayo.

Procedimiento:

Las concentraciones escogidas para realizar la línea de calibrado se determinaron mediante una prueba de medida de tres muestras escogidas al azar previa a la medición con el ICP-MS para conocer de forma aproximada el rango de valores entre los que se pueden encontrar las concentraciones de analito. Los resultados que se obtuvieron llevaron a la conclusión de que la línea de calibrado requería concentraciones entre 1000ppb y 0.6ppb, obteniendo un total de 14 puntos de calibración.

A partir de una disolución preparada de 100ppm del material de calibración se preparan otras disoluciones de menor concentración por dilución.

Se pipetea sobre los tubos los ml escogidos para obtener la concentración necesaria, y se diluyen hasta 10ml por pesada para mayor precisión. Los tubos de concentraciones 250 y 50 ppb se diluyen hasta 20ml, ya que son los patrones a partir de los cuales se pipetea los de menor concentración por comodidad a la hora de pipetear el volumen y por la reducción del error.

SELECCIÓN MÉTODO DE ANÁLISIS

El equipo ICP utilizado permite realizar la medida de los elementos de dos formas, por un lado, proporciona las concentraciones a partir de las líneas de calibrado como cuentas por segundo, y por otro, proporciona las concentraciones a partir del ratio mediante un estándar interno. Según la IUPAC un estándar o patrón interno se considera como un compuesto añadido a la muestra en una concentración conocida con el fin de facilitar la identificación cualitativa y/o la determinación cuantitativa de los componentes de la muestra (Nič *et al.*, 2009).

La diferencia entre la medida del patrón interno adicionado de forma automática y el indicado por el equipo permite corregir la medida de la muestra, obteniendo como resultado el ratio.

El patrón más adecuado se escoge entre aquellos elementos cuyo peso atómico y potencial de ionización sea más próximo al elemento a medir. Entre los distintos elementos considerados se encontraban el Ge, Rh, In y Lu; siendo desechado el Ge al presentar una alta variabilidad durante el análisis de las muestras y escogiendo en cada caso el más adecuado de entre los demás.

A los resultados obtenidos por ambos métodos se les realizó una prueba de significación con el fin de seleccionar los más adecuados. La prueba aplicada fue una comparación de medidas apareadas tanto paramétrica como no paramétrica, incluyendo una prueba de normalidad para comprobar si las diferencias entre ambas metodologías seguían una distribución normal. Los resultados se recogen en la siguiente tabla donde se muestran el p a posteriori obtenido durante las pruebas y la conclusión expresada como: “no”, si los resultados no son comparables, y “sí”, en el caso de que lo fueran.

Tabla 4-Pruebas de comparación para el primer día

	Prueba de normalidad		Prueba paramétrica		Prueba no paramétrica	
	P a posteriori	Conclusión	P a posteriori	Conclusión	P a posteriori	Conclusión
Cr	0.0021	no	0.00009	no	0.00001	no
Ni	0.0001	no	0.00521	no	0.00003	no
Cu	0.0000	no	0.01862	no	0.00001	no
Zn	0.0020	no	0.00002	no	0.00000	no
As	0.0000	no	0.02807	no	0.00007	no
Cd	0.0000	no	0.81800	si	0.00006	no
Pb	0.0000	no	0.00959	no	0.00162	no

Tal y como se puede observar en la tabla adjunta, los resultados de forma general muestran que no siguen una distribución normal y los resultados no son comparables, por ello se escoge trabajar con los datos obtenidos mediante el uso de estándar interno al ser considerado un método mediante el cual los errores se ven reducidos.

LÍNEAS DE CALIBRADO

Una vez medidos los 14 puntos de calibración se calculan las líneas de calibrado considerando el uso de estándar interno y sin estándar interno, obteniendo los parámetros recogidos en las tablas adjuntas:

Tabla 5-Parámetros línea de calibrado con estándar interno

Elemento	Ordenada en el origen			Pendiente			r ²
	Valor	Intervalo		Valor	Intervalo		
Cr	0,00118	0,00117	0,00119	0,00042	-0,00307	0,00391	0,99986
Ni	0,00322	0,00315	0,00328	0,00770	-0,01740	0,03280	0,99904
Cu	0,00846	0,00833	0,00858	0,02568	-0,02447	0,07583	0,99945
Zn	0,00149	0,00148	0,00150	0,00423	-0,00073	0,00918	0,99983
As	0,00167	0,00165	0,00168	0,00025	-0,00626	0,00675	0,99976
Cd	0,00260	0,00257	0,00262	-0,00015	-0,00933	0,00903	0,99980
Pb	0,01518	0,01501	0,01534	-0,01521	-0,08022	0,04980	0,99971

Tabla 6-Parámetros línea de calibrado sin estándar interno

Elemento	Ordenada en el origen			Pendiente			r ²
	Valor	Intervalo		Valor	Intervalo		
Cr	4,4433	4,4433	4,4433	119,7093	119,7093	119,7093	1
Ni	55,5600	55,5600	55,5600	327,5335	327,5335	327,5335	1
Cu	782,2800	782,2800	782,2800	860,8646	860,8646	860,8646	1
Zn	442,4824	442,4824	442,4824	150,9686	150,9686	150,9686	1
As	4,4433	4,4433	4,4433	169,0610	169,0610	169,0610	1
Cd	0,0000	0,0000	0,0000	199,8984	199,8984	199,8984	1
Pb	334,4633	334,4633	334,4633	1824,9477	1824,9477	1824,9477	1

A continuación, se representan dos de las líneas de calibrado:

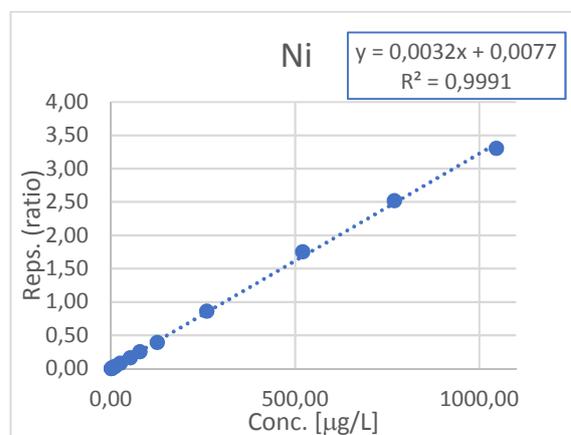
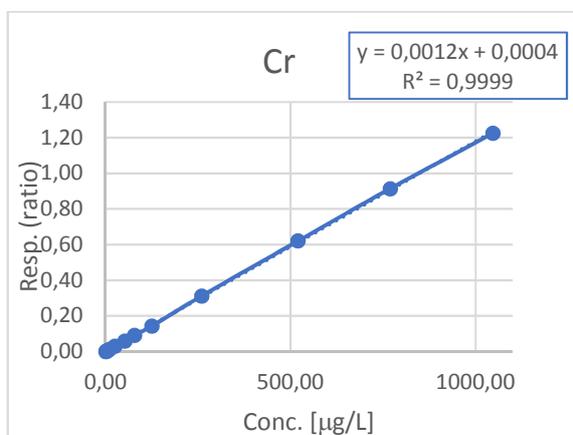


Figura 21-Líneas de calibración con estándar interno

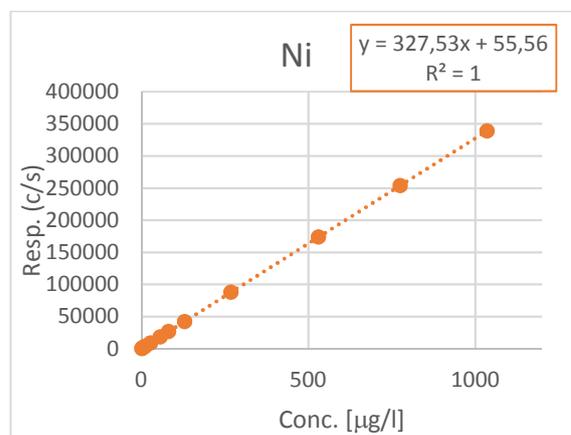
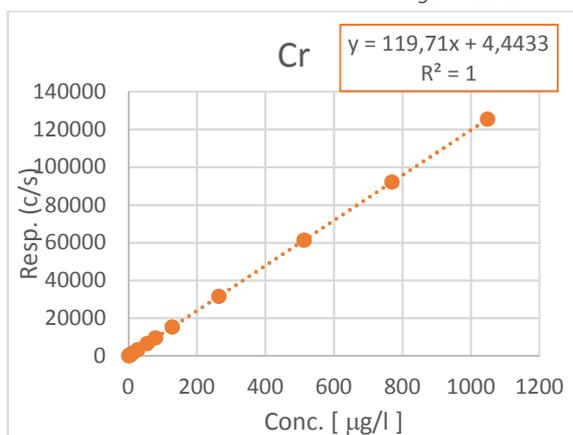


Figura 22-Líneas de calibración sin estándar interno

LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

El límite de detección (LOD) se define según el Centro Español de Metrología como el “valor medido, con un método dado, con una probabilidad β de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, y con una probabilidad de α de declarar erróneamente su presencia” (*VIM (Vocabulario Internacional de Metrología)*, 3ª edición, 2012). En otras palabras, sería la concentración mínima de analito que puede detectar un método analítico. La mejor aproximación es medir la señal de unos 10 blancos de digestión independientes y calcular su media (x_{bl}) y desviación típica (s_{bl}). El límite de detección será:

$$x_{LOD} = x_{bl} + 3s_{bl}$$

Dicho x_{LOD} se convierte en concentración dividiéndolo por la pendiente de la línea de calibrado, obteniendo así el LOD en unidades de la línea de calibrado (Taverniers, De Loose and Van Bockstaele, 2004). Posteriormente se transforma en unidades de concentración en la muestra considerando los volúmenes de enrase y la masa de muestra utilizada.

Con esta misma idea se puede obtener el Límite de Cuantificación (LOQ) el cual se define según el centro español de metrología como la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de veracidad y precisión.

Para este caso, la certeza razonable se considera como un valor de 10, de tal manera que la expresión pasaría a ser:

$$x_{LOD} = x_{bl} + 10s_{bl}$$

El resto del procedimiento es el mismo.

Los resultados obtenidos fueron los recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 7-Límites de detección del ICP-MS

Elemento	LOD	LOQ
	Valor mg/kg	Valor mg/kg
Cr	1,9208	20,4318
Ni	0,6426	6,6200
Cu	0,7306	7,7902
Zn	11,6671	119,8211
As	0,2885	3,0989
Cd	0,0750	0,7855
Pb	0,8052	8,3812

ANÁLISIS DE MUESTRAS

Las disoluciones obtenidas tras la digestión de las muestras se trasvasan a unas cubetas etiquetadas previamente y se colocan en el orden introducido en el programa del equipo. Cada 6 muestras se coloca una serie de disoluciones de control que consisten en un blanco, un TMDA y una disolución control denominada QC.

Cada tanda de 12 muestras se introduce una muestra repetida para comprobar la variabilidad de las medidas a lo largo del análisis.

Además, también se introduce una muestra de la tanda a la que se le ha adicionado unos ml de patrón de 50ppb, en concreto se realiza sobre 3 de las muestras y se analizan después de la muestra sin modificar.

VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

El procedimiento fue validado mediante el uso de un material certificado de referencia (Lot No. D054-540) sometido al mismo tratamiento que las muestras analizadas. Los resultados obtenidos se comparan con los proporcionados por el certificado comprobando que todos se encuentran en el intervalo.

Tabla 8-Valores certificados y obtenidos del MCR por ICP-MS (mg/kg)

Elemento	Valor certificado	Intervalo certificado	Valor obtenido
Cr	125	102-148	131.55
Ni	105	84.5-125	85.44
Cu	82.7	69.1-96.3	93.2
Zn	117	91.2-137	135.8
As	160	125-195	125.75
Cd	96.3	80.6-112	81.0
Pb	126	107-145	143.84

3.5. HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS

Para el tratamiento de datos se utilizó el programa Excel 2016 para la realización de cálculos y la obtención de las líneas de calibrado. Las pruebas estadísticas en cambio fueron realizadas con los paquetes estadísticos de STATGRAPHICS Centurion XVII.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La tabla adjunta muestra los resultados obtenidos de la caracterización por Difracción de Rayos X de las muestras. Aparecen indicadas las fases cristalinas mayoritarias, tanto con su nombre geológico como con su fórmula química; y la estimación semicuantitativa de su contenido. La estimación semicuantitativa viene expresada mediante una letra mayúscula donde A sería una concentración alta, M una concentración media, B una concentración baja e I indicando indicios. Algunas de las muestras se encuentran agrupadas al presentar las mismas fases cristalinas y estimación de los contenidos.

En este apartado se muestra una tabla resumen de los resultados, donde se han eliminado algunas fases cristalinas poco comunes y abundantes y se han juntado muestras con contenidos y fases similares; la tabla completa de resultados se encuentra en el anexo 1.

Tabla 9-Resumen de resultados de contenidos por DRX

Muestra/Mineral	Cuarzo	Calcita	Plagioclasas	Feldespatos de potasio	Moscobita	Montmorillonita	Kaolinita	Piroxeno
1 Y 3	A		B*	B*		B**	B**	B
2, 14 Y 25	A	A	B*	B*	B*	B**		B
4	A	I	B*	B*		B**	B**	B
5, 6, 7, 8, 12, 13, 30 y 31	A	I	B*	B*		B**		B
9,10,11,22	A		B*	B*		B**		B
15 Y 19	A	B*	B*	B*	B*	B**		B
16	A	A	B*	I*		I**		
17	A		B*	B*	B*	B**		B
18	A		B*	B*		I		B*
20	A	I	B*	B*		I		B
21 Y 23	A	B	B*	B*	B	B**		B
24	A		M*	B*				B
26	A	M	B*	B*		B*		B*
27	A		B*	B*		B**		B
28	A		M*	B*		B**		B*
29	A	A	B*	B*		I**	I**	B

* Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.

** Arcillas identificadas con las reservas comunes a estos minerales

Se observa en general que las muestras presentan un alto contenido en cuarzo y bajas concentraciones del resto de minerales, sin grandes diferencias entre unas zonas y otras. Un dato destacable sería que algunas de las muestras presentan un alto contenido en calcita (muestras 2, 14, 16, 25, 26 y 29) mientras que otras presentan una cantidad destacable de plagioclasas (muestras 24 y 28), ambos compuestos formados por calcio.

A continuación, se muestran dos difractogramas a modo de ejemplo pertenecientes a las muestras 14, de alta concentración en cuarzo y calcita, y 22, de alta concentración en cuarzo:

(Coupled TwoTheta/Theta)

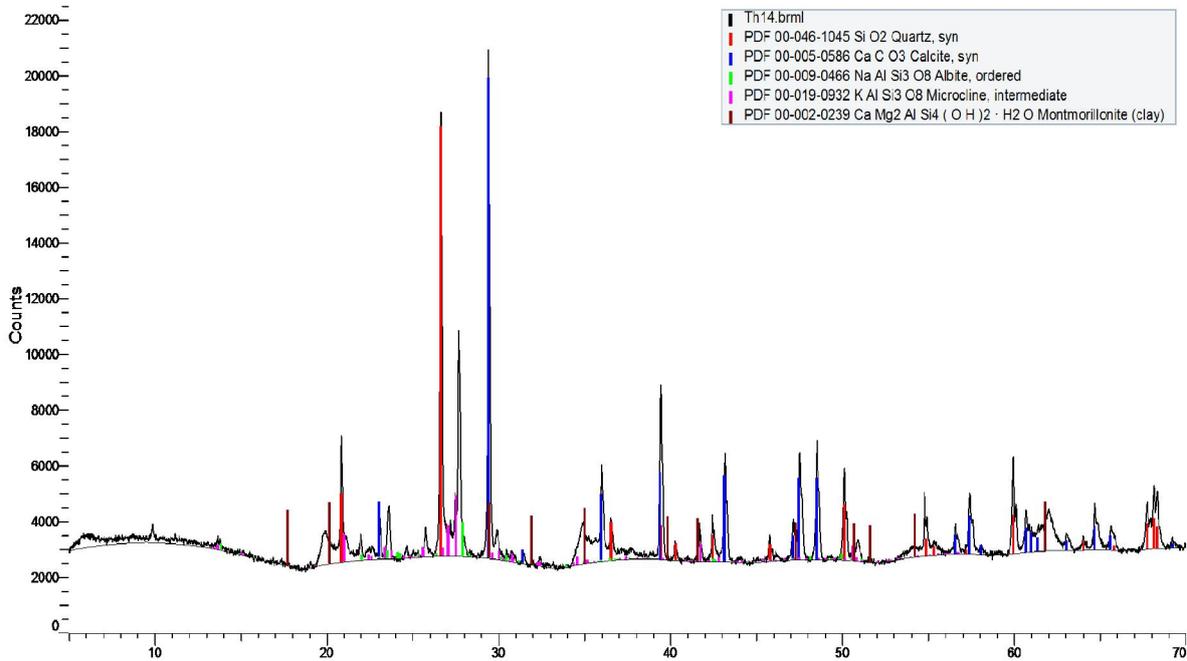


Figura 23-Difractograma muestra 14

(Coupled TwoTheta/Theta)

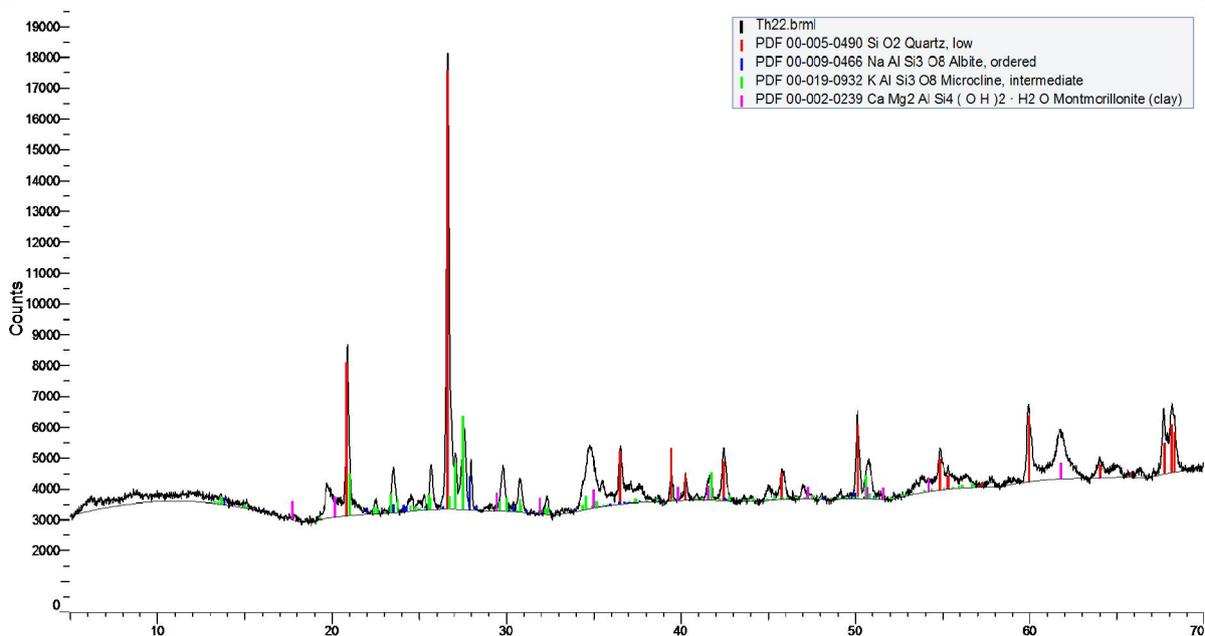


Figura 24-Difractograma muestra 22

4.2. ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS TOTALES POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

4.2.1. COMPONENTES MAYORITARIOS

La tabla 11 muestra los resultados alcanzados por FRX con los datos del análisis cuantitativo de mayoritarios geológicos obtenidos a través de la base de datos Geoquant asociada al equipo.

Los elementos analizados aparecen representados como óxidos, pero representan la totalidad del contenido del elemento en cada una de las muestras de tal manera que el SiO₂ representa la cantidad de silicio presente. Todos los resultados se encuentran representados en porcentaje.

Tabla 10-Mayoritarios

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
1	67,4%	16,2%	3,0%	2,0%	1,2%	0,6%	0,5%	1,0%	0,13%	0,16%	0,08%
2	37,0%	9,5%	3,0%	1,9%	22,7%	1,5%	0,4%	0,4%	0,25%	0,17%	0,08%
3	58,1%	17,7%	7,0%	2,8%	1,0%	1,5%	1,0%	0,7%	0,22%	0,11%	0,17%
4	59,7%	20,1%	4,2%	2,2%	2,2%	1,2%	0,5%	0,4%	0,08%	0,08%	0,06%
5	62,9%	16,9%	3,9%	2,6%	1,7%	1,5%	0,6%	0,5%	0,10%	0,09%	0,06%
6	60,4%	16,5%	4,2%	2,7%	1,7%	1,2%	0,6%	0,6%	0,2%	0,2%	0,09%
7	60,7%	16,5%	4,9%	2,4%	2,0%	1,3%	0,7%	0,5%	0,17%	0,13%	0,11%
8	59,7%	19,8%	4,7%	3,0%	1,8%	1,3%	0,7%	0,4%	0,08%	0,04%	0,04%
9	62,7%	12,6%	2,5%	2,1%	1,1%	0,4%	0,4%	1,0%	0,2%	0,2%	0,11%
10	61,7%	11,3%	3,1%	3,0%	1,6%	0,6%	0,42%	1,1%	0,28%	0,9%	0,08%
11	69,1%	15,4%	3,4%	2,7%	1,4%	1,3%	0,6%	0,6%	0,09%	0,05%	0,06%
12	66,2%	13,7%	4,1%	2,5%	2,7%	2,5%	0,6%	0,7%	0,08%	0,05%	0,06%
13	63,9%	16,3%	4,9%	2,5%	1,4%	1,2%	0,7%	0,7%	0,13%	0,07%	0,11%
14	49,6%	13,4%	3,4%	2,1%	13,3%	1,3%	0,4%	0,3%	0,11%	0,21%	0,04%
15	62,0%	14,7%	5,5%	2,6%	4,0%	2,0%	0,7%	0,4%	0,15%	0,14%	0,11%
16	21,9%	5,1%	1,6%	0,9%	36,9%	1,3%	0,24%	0,3%	0,10%	0,3%	0,03%
17	64,7%	17,6%	4,6%	2,1%	1,3%	0,8%	0,7%	0,8%	0,10%	0,09%	0,09%
18	72,7%	14,6%	2,2%	2,7%	0,7%	0,4%	0,5%	1,3%	0,12%	0,07%	0,05%
19	49,1%	16,7%	8,0%	2,1%	5,3%	3,5%	0,9%	0,6%	0,2%	0,14%	0,3%
20	72,2%	14,4%	2,4%	3,4%	1,4%	0,8%	0,4%	0,9%	0,1%	0,1%	0,07%
21	58,3%	13,3%	3,2%	2,7%	4,3%	1,2%	0,5%	0,8%	0,3%	0,8%	0,08%
22	52,2%	15,1%	6,4%	4,2%	2,1%	1,8%	0,6%	0,11%	0,32%	0,4%	0,12%
23	62,0%	14,4%	3,6%	2,5%	5,1%	1,1%	0,5%	1,1%	0,14%	0,11%	0,08%
24	55,1%	15,0%	8,3%	0,6%	7,3%	6,8%	0,8%	1,6%	0,10%	0,04%	0,13%
25	55,0%	9,7%	2,9%	2,7%	14,7%	1,6%	0,4%	0,8%	0,14%	0,09%	0,06%
26	58,6%	10,7%	3,1%	2,1%	12,0%	1,5%	0,4%	0,7%	0,4%	0,2%	0,07%
27	60,3%	15,1%	3,5%	3,4%	1,1%	0,6%	0,44%	0,8%	1,7%	0,26%	0,05%
28	64,9%	15,1%	4,9%	2,2%	3,8%	1,8%	0,6%	2,4%	0,36%	0,07%	0,11%
29	26,1%	7,7%	4,0%	1,2%	30,0%	1,4%	0,3%	0,3%	0,2%	0,3%	0,20%
30	64,4%	15,5%	4,0%	2,7%	2,1%	1,3%	0,6%	0,7%	0,31%	0,16%	0,10%
31	63,9%	18,1%	3,6%	2,8%	1,3%	0,9%	0,4%	0,6%	0,11%	0,09%	0,06%

Como se observa la mayoría de las muestras presentan Si como componente mayoritario salvo en dos muestras que presentan Ca como mayoritario, la 16 y la 29 coincidiendo con lo obtenido en el análisis semicuantitativo obtenido con la caracterización de difracción de rayos X. También cabría destacar la presencia de altos contenidos de Ca, aunque no como mayor porcentaje en las muestras 2, 25 y 26, coincidiendo nuevamente con lo obtenido anteriormente.

Por último, se observa de forma general la presencia de Si y Al como componentes mayoritarios en la mayoría de las muestras y contenidos muy bajos en P, S y Mn.

4.2.1.1. Análisis Estadístico Univariante.

La tabla adjunta contiene un resumen estadístico univariante de cada uno de los elementos analizados:

Tabla 11-Parámetros estadísticos para los contenidos por FRX

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
Media	58,14%	14,46%	4,13%	2,42%	6,09%	1,48%	0,55%	0,74%	0,23%	0,18%	0,09%
Error típico	2,07%	0,60%	0,28%	0,13%	1,60%	0,21%	0,03%	0,08%	0,05%	0,04%	0,01%
Mediana	60,70%	15,05%	3,92%	2,47%	2,07%	1,29%	0,50%	0,65%	0,14%	0,13%	0,08%
Desviación estándar	11,52%	3,33%	1,58%	0,71%	8,88%	1,16%	0,16%	0,44%	0,29%	0,20%	0,05%
Curtosis	389,13%	112,17%	130,39%	190,36%	531,14%	1500,48%	44,88%	578,27%	2542,10%	790,15%	434,50%
Coficiente de asimetría	-190,31%	-93,13%	116,99%	-41,37%	237,89%	347,64%	63,37%	198,38%	484,35%	277,15%	184,85%
Rango	50,85%	14,94%	6,67%	3,66%	36,25%	6,43%	0,73%	2,28%	1,64%	0,84%	0,23%
Mínimo	21,85%	5,12%	1,62%	0,55%	0,65%	0,37%	0,24%	0,11%	0,08%	0,04%	0,03%
Máximo	72,70%	20,06%	8,29%	4,21%	36,90%	6,80%	0,97%	2,39%	1,72%	0,88%	0,26%

Tal y como se comentó en el apartado anterior los elementos más abundantes serían el Si y el Al, mientras los menos abundantes serían el P, S y Mn.

A continuación, se representa un gráfico de caja y bigotes, conocido como Box-Plot, de los elementos analizados. Este gráfico permite visualizar las magnitudes de las distribuciones estadísticas de los elementos representando la región de mayor población y la desviación típica.

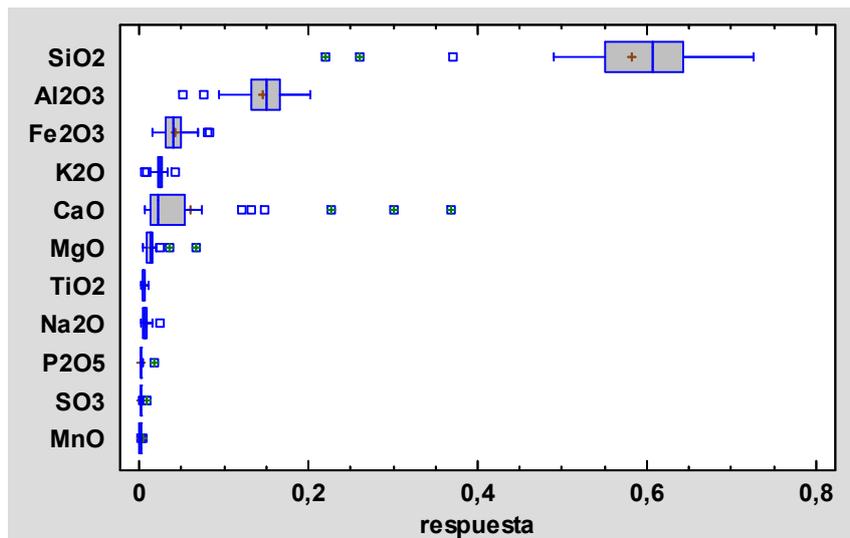


Figura 25-Boxplot de los contenidos por FRX

Tal y como se puede observar en el gráfico los contenidos de Si son mayoritarios, presentando una media muy superior al del resto de elementos, aunque también una mayor disgregación de valores, al igual que el caso del Al. También se observan varias muestras con contenidos superiores para el Ca observándose como este destaca por su gran disgregación de valores también

4.2.1.2. Análisis en Componentes Principales (ACP)

Tal y como se comentó en el apartado 1.5, el primer paso para la realización de este tipo de análisis consiste en la construcción de una matriz de correlación de variables, tal y como mostramos en la siguiente tabla:

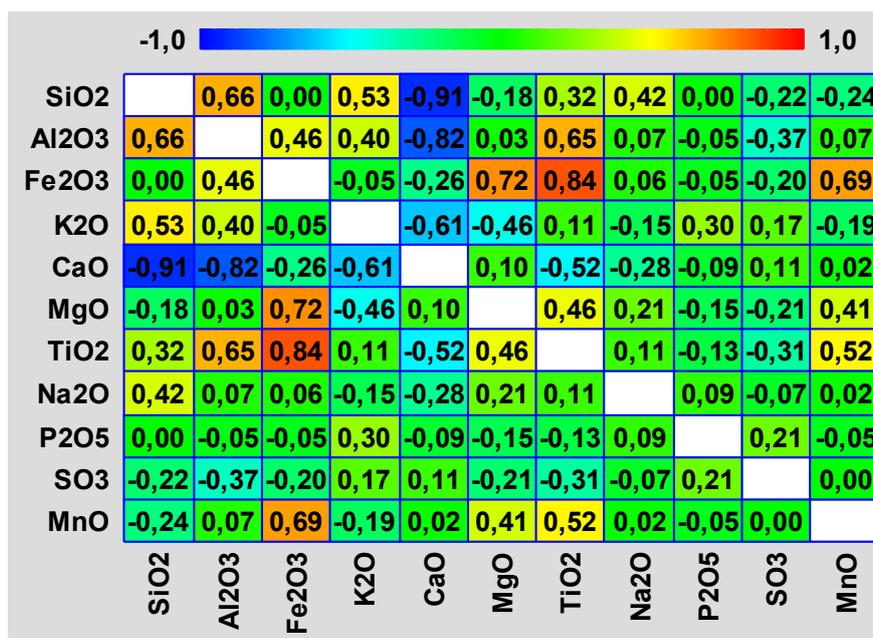


Figura 26-Matriz de correlación Pearson producto momento de los contenidos por FRX

El r crítico para un nivel de confianza del 95% y 31-2=29 grados de libertad sería: 0.3550. Esto implica que todas las correlaciones en valor absoluto que sean superiores a este valor son significativas. Siendo esto así, se observan correlaciones entre el Ti y el Fe, así como el Ca con el Si y el Al; aunque no tan pronunciadas entre estos dos

A continuación, se extraen los valores propios de la matriz de correlación, λ_i . Su cuantía relativa permite explicar la varianza asociada a cada una de las nuevas variables por la expresión:

$$\% \text{ varianza} = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i} * 100$$

La tabla adjunta muestra los valores propios, así como los porcentajes de varianza y la varianza acumulada:

Tabla 12-Valores propios y varianzas

Factor	Valor propio	% Varianza	% Var. Acumulado
1	3,7022	33,66	33,66
2	2,8549	25,95	59,61
3	1,3655	12,41	72,02
4	1,1736	10,67	82,69
5	0,7602	6,91	89,60
6	0,4953	4,50	94,11
7	0,2935	2,67	96,77
8	0,1768	1,61	98,38
9	0,1410	1,28	99,66
10	0,0251	0,23	99,89
11	0,0119	0,11	100,00

Los valores propios deben ser mayor de 1 para considerar que contienen una mayor información que una variable original, es decir, para que sea significativa. Tal y como se puede observar en la tabla hay 4 valores mayores de 1 y por tanto significativos, lo que implica que serían necesario cuatro factores para explicar la mayor parte de la información de la tabla de datos original. El programa aplicado Statgraphics proporciona una gráfica con dichos datos para realizar un análisis más visual.

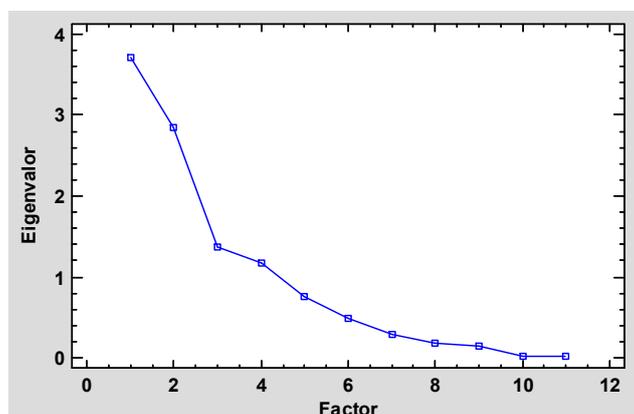


Figura 27-Gráfico de sedimentación

Los valores representados son los mismos que los de la tabla, de tal manera que se obtiene la misma conclusión, serían necesarios 4 factores para representar la mayor parte de información. Aunque dado el valor tan próximo a uno del cuarto factor podría considerarse como que solo son necesarios 3 factores.

A continuación, se obtiene la matriz de cargas o loadings, los cuales serían los coeficientes del modelo lineal aplicado para la obtención de los valores de las puntuaciones o scores a partir de los datos originales. Esta matriz se expresa en la tabla adjunta:

Tabla 13-Matriz de cargas de los contenidos por FRX

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Factor 11
SiO ₂	0,6975	-0,6030	0,2595	0,1414	0,1131	-0,0065	0,0669	-0,1249	0,1578	0,0203	0,0656
Al ₂ O ₃	0,8737	-0,2145	0,0350	-0,2357	-0,0834	-0,0269	-0,2886	-0,0414	-0,1940	-0,0543	0,0220
Fe ₂ O ₃	0,6843	0,6461	-0,2738	0,0009	-0,0381	-0,1092	0,0233	0,0474	-0,0966	0,1159	0,0193
K ₂ O	0,3610	-0,6961	-0,4531	-0,1492	0,0164	-0,0456	0,3688	0,0728	-0,1140	-0,0299	0,0009
CaO	-0,8453	0,4857	0,0316	-0,0720	-0,1188	0,0306	0,0550	0,1225	-0,0531	-0,0326	0,0803
MgO	0,2994	0,7850	0,1083	0,2192	-0,0655	-0,4281	0,1466	-0,1479	0,0052	-0,0583	-0,0054
TiO ₂	0,8537	0,3673	-0,1236	-0,0973	0,0268	0,0001	-0,0470	0,2689	0,1855	-0,0430	-0,0044
Na ₂ O	0,2825	-0,0290	0,4145	0,8234	0,1228	0,1437	0,0441	0,1275	-0,1242	-0,0087	-0,0050
P ₂ O ₅	-0,0442	-0,2765	-0,5407	0,4907	-0,6132	0,0088	-0,0915	-0,0248	0,0579	-0,0046	0,0049
SO ₃	-0,3738	-0,1714	-0,6018	0,3012	0,5475	-0,2229	-0,1674	0,0097	0,0056	-0,0091	0,0134
MnO	0,3149	0,6704	-0,4029	0,0597	0,1693	0,4753	0,0638	-0,1608	0,0052	-0,0310	0,0043
Valor propio	3,7022	2,8549	1,3655	1,1736	0,7602	0,4953	0,2935	0,1768	0,1410	0,0251	0,0119
% Var.	33,66	25,95	12,41	10,67	6,91	4,50	2,67	1,61	1,28	0,23	0,11
% Var. Acum.	33,66	59,61	72,02	82,69	89,60	94,11	96,77	98,38	99,66	99,89	100,00

Los valores resaltados son aquellos cuyo valor es el más alto de todos los factores para dicho elemento. Como se puede observar se encuentran repartidos entre los 4 primeros factores, aunque es mayoritario el número de elementos que se encuentran en los dos primeros. La información puede representarse en forma de gráfico de cargas, pero dada la complejidad de la representación en tantas variables, se realiza únicamente la representación en 2D y en 3D. Con el uso de los dos primeros factores se conseguiría el 59,61% de la información, aumentándolo al tercer factor, se lograría contener el 72,02%; en cambio la representación del cuarto factor solo aumenta la información recogida en un 10%, alcanzando el 82,69%, lo cual no compensa la dificultad de interpretación de un gráfico de tantas dimensiones.



Figura 28-Gráfico de cargas del factor de los contenidos por FRX

Como se puede observar se produce un reparto de los elementos por todo el plano, destacando el Ca, S y P por encontrarse en la zona negativa del eje x, el cual representa el factor 1.

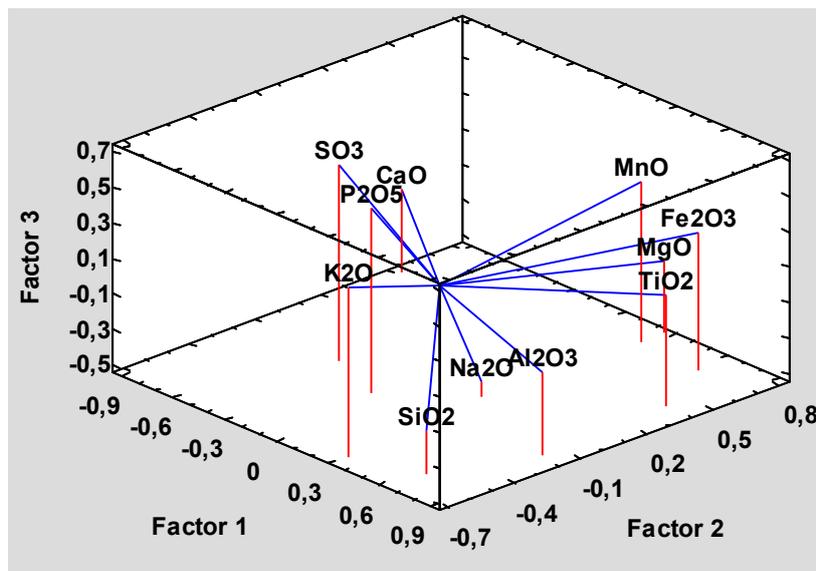


Figura 29-Gráfico de cargas 3D de los contenidos por FRX

La representación de los tres primeros factores permite distinguir tres grupos diferenciados, por un lado, el Mn, Fe, Mg y Ti, más representados por el factor 2; los elementos Al, Na y Si, representados por valores positivos del factor 1; y los elementos Ca, S, P y K, con una combinación de los tres factores, pero destacando los valores negativos del factor 1.

Por último, se calculan los valores de las puntuaciones o scores, las nuevas variables, las cuales quedan recogidas en la tabla:

Tabla 14-Matriz de puntuaciones de los contenidos por FRX

Etiqueta	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Factor 11
1	0,4360	-1,6657	-1,2325	0,2398	0,3291	-0,4004	-0,4035	-0,1192	-0,0429	-0,0042	0,0035
2	-5,9446	1,9402	0,0429	-0,4827	-0,5526	-0,0181	0,1146	0,1252	0,0086	0,0257	-0,0118
3	5,5800	2,3460	1,4257	-0,6420	0,0243	-0,4962	-0,0412	0,4683	-0,1116	-0,0069	0,0002
4	1,3313	-0,8550	-0,7501	-1,4124	-0,2614	0,2239	-0,5803	-0,2020	0,2444	-0,0007	0,0054
5	1,4301	-0,9804	-0,5616	-0,9935	-0,1150	0,2957	-0,0769	-0,0246	-0,0279	0,0218	-0,0092
6	1,2944	-0,8248	0,3004	-0,5154	0,0986	0,0298	-0,1173	0,0003	0,0210	0,0129	-0,0104
7	2,1502	0,3899	0,2572	-0,8099	-0,0116	-0,1294	-0,1929	0,0459	-0,1184	-0,0145	-0,0034
8	2,9027	-1,1654	-0,2801	-1,7365	-0,3909	0,4789	-0,1611	0,2546	0,1706	0,0323	-0,0030
9	-1,4076	-1,5730	-0,6842	0,6487	0,4416	-0,7573	-0,0933	-0,2559	-0,1112	-0,0288	-0,0440
10	-2,4371	-2,9491	2,0027	1,9198	2,1665	0,4288	-0,1288	0,0421	-0,0147	-0,0188	-0,0011
11	1,3664	-1,6260	-0,9226	-0,7607	-0,0493	0,1089	0,1541	-0,0288	-0,1841	0,0161	0,0044
12	1,1969	0,0048	-1,0762	-0,2486	-0,0930	0,5345	0,3621	-0,0812	-0,2004	0,0005	-0,0103
13	2,6222	0,1131	-0,1825	-0,5799	0,0144	-0,2891	-0,0371	0,0865	-0,0949	-0,0259	0,0016
14	-3,3957	-0,0505	-0,3799	-1,0150	-0,1394	0,4579	-0,1692	-0,0255	0,0671	-0,0240	0,0051
15	2,0309	1,0837	0,4943	-0,7979	0,0127	0,2068	0,1729	0,0048	-0,1871	-0,0410	0,0159
16	-11,9169	3,1402	-0,7741	-0,5055	-0,2896	0,2830	-0,1649	0,3083	-0,0254	0,0152	-0,0085
17	2,4940	-0,2601	-0,7265	-0,5085	0,0954	-0,3028	-0,4321	0,1533	-0,0770	-0,0308	0,0096
18	0,5351	-3,3328	-1,8025	0,6042	0,2336	-0,4241	0,1672	0,0835	-0,0541	0,0212	-0,0014
19	5,1012	6,9882	2,2148	-0,1615	0,2448	-0,8536	0,0725	-0,2341	-0,0112	0,0551	-0,0009
20	0,2447	-3,5428	-0,8351	-0,1193	0,2761	-0,2352	0,5997	-0,2008	0,0672	0,0362	0,0127
21	-1,9376	-1,7483	1,8868	1,1697	1,6123	0,6257	-0,3583	0,0198	-0,0532	0,0497	0,0100
22	1,7382	-0,3476	3,3143	-1,0920	0,2562	0,5981	0,6341	0,0255	0,2599	-0,0424	-0,0130
23	0,0699	-0,9395	-0,9533	0,3837	0,1051	-0,2626	0,1290	0,0472	0,0930	-0,0075	-0,0026
24	4,3790	8,5017	-1,9187	2,3605	-0,2518	1,3470	-0,0598	-0,1712	0,0080	-0,0066	-0,0048
25	-3,3403	-0,3218	-0,8228	0,0492	-0,1993	0,0642	0,7028	0,0654	-0,0123	0,0050	0,0056
26	-3,1052	-0,3260	-0,2549	0,5900	-0,4093	0,0817	0,1213	-0,1427	-0,1889	-0,0272	0,0243
27	-0,3708	-4,4999	3,0995	2,3890	-2,9144	0,1100	-0,2298	-0,0615	-0,0581	0,0063	-0,0020
28	2,6899	0,4251	-1,6828	3,2841	-0,0528	-0,6635	0,1291	0,3282	0,3237	-0,0093	0,0051
29	-7,8189	5,2945	1,2425	-0,2988	0,0580	-0,9639	-0,0476	-0,2004	0,1201	-0,0181	0,0134
30	1,3579	-0,9140	0,2412	-0,0570	-0,1294	-0,1245	0,0256	-0,0566	-0,0961	0,0184	0,0053
31	0,7236	-2,3046	-0,6818	-0,9017	-0,1090	0,0458	-0,0905	-0,2546	0,2858	-0,0098	0,0044
Valor propio	3,7022	2,8549	1,3655	1,1736	0,7602	0,4953	0,2935	0,1768	0,1410	0,0251	0,0119
% Var.	33,66	25,95	12,41	10,67	6,91	4,50	2,67	1,61	1,28	0,23	0,11
% Var. Acum.	33,66	59,61	72,02	82,69	89,60	94,11	96,77	98,38	99,66	99,89	100,00

La información de dicha tabla puede representarse para facilitar su interpretación:

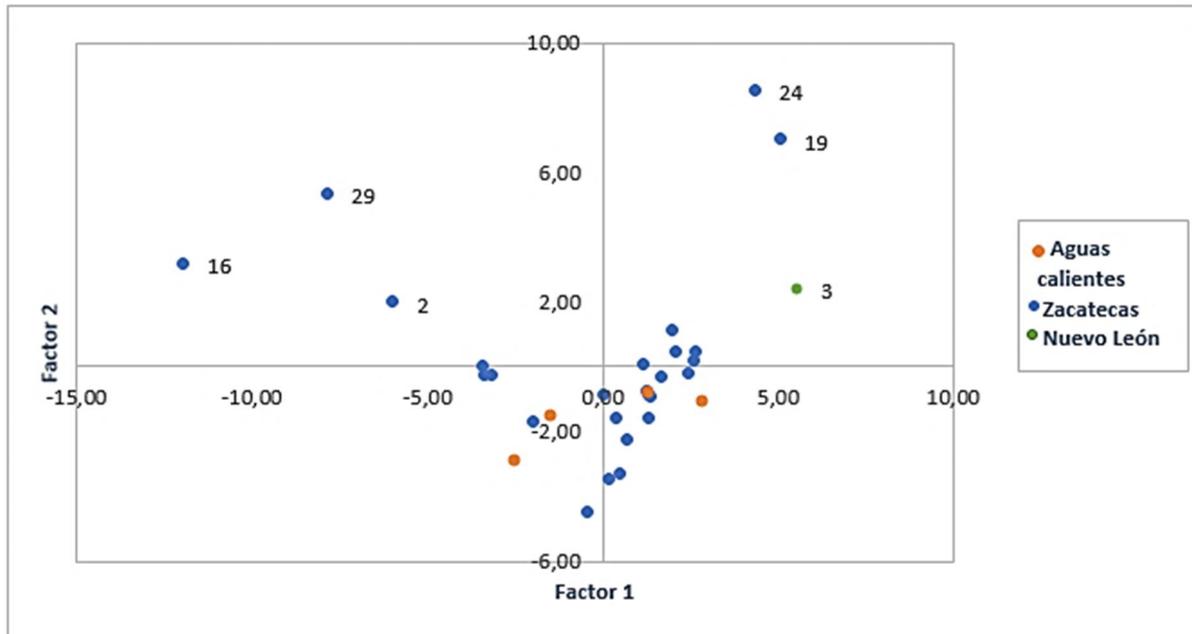


Figura 30-Gráfico de puntuaciones de los contenidos por FRX

En el gráfico se observa el comportamiento de las distintas muestras. Por un lado, se encuentran las muestras 24 y 19, de la región de Zacatecas con altos valores del factor 1 y 2. Por otro lado se encuentran las muestras 16, 29 y 2 en el lado negativo del factor 1, también de la región de Zacatecas. La única muestra de la zona de Nuevo León se encuentra alejada de todas las demás, pero al ser una sola muestra no es útil para conocer el comportamiento de la zona. Por último, la mayor parte de las muestras se encuentran recogidas en el centro de la gráfica, incluyendo tanto las muestras de la región de Zacatecas como las de Aguas Calientes.

El último paso del ACP consiste en la construcción de gráficas bivariadas, donde se presentan en la misma gráfica los valores de las cargas y de las puntuaciones, permitiendo obtener conclusiones respecto al diferente comportamiento e información de la composición de los suelos:

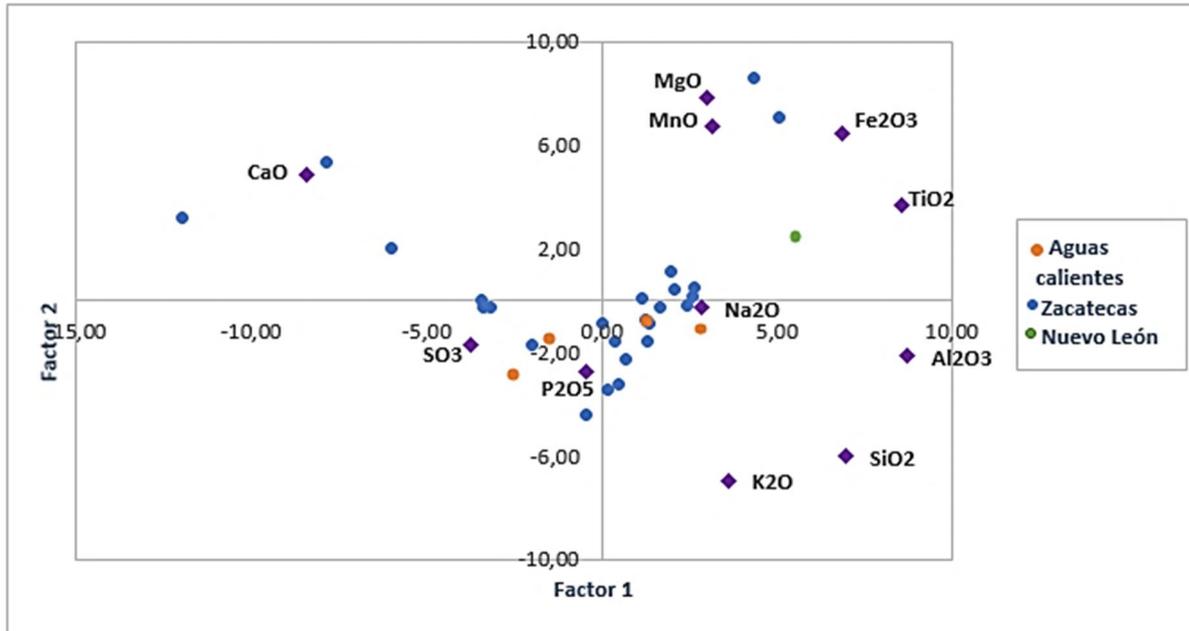


Figura 31-Gráfico bivariado de los contenidos por FRX

Como se puede observar las muestras 16, 29 y 2 comentadas anteriormente se encuentran en la región donde el Ca estaba descrito, conteniendo dichas muestras concentraciones elevadas de este elemento. Las muestras 24 y 19, se encuentran en la región del Mn, Mg y Fe, siendo estas ricas en estos elementos. Por otro lado, la muestra 3 perteneciente a Nuevo León se encuentra más próximo al Ti, encontrándose una concentración superior al del resto de muestras.

4.2.1.3. Análisis de Conglomerados (AC)

El AC no busca el modelo matemático que explique la información de la tabla de datos, este método clasifica las muestras según su parecido y representa la información en un dendograma (un gráfico con forma de árbol) tal y como se comentó en el apartado 1.5. Este método contiene toda la información del sistema en contra de los sistemas de análisis ACP.

La imagen 23 consiste en una representación del dendograma correspondiente a las variables, basándose en el coeficiente de correlación y según el método Ward y aplicando la distancia euclídea:

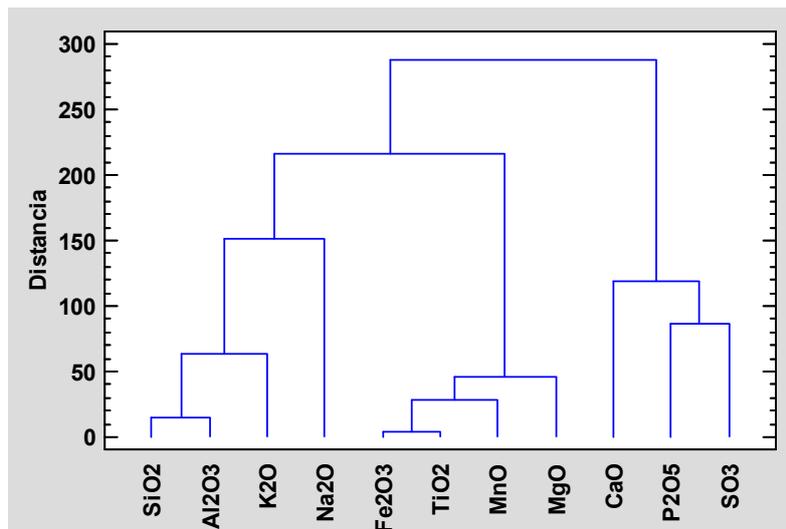


Figura 32-Dendrograma de variables de los contenidos por FRX

Como se puede observar se encuentran dos agrupaciones principales donde se diferencia al Ca, P y S del resto de elementos. A continuación, el otro grupo se subdivide en dos grupos diferenciados, separando Si, Al, K y Na del Fe, Ti, Mn y Mg.

Esta separación coincide con la comentada en el apartado de análisis de componentes principales, coincidiendo además con las correlaciones descritas de forma aproximada.

A continuación, se realiza el dendrograma para muestras basándose en el mismo método y distancia:

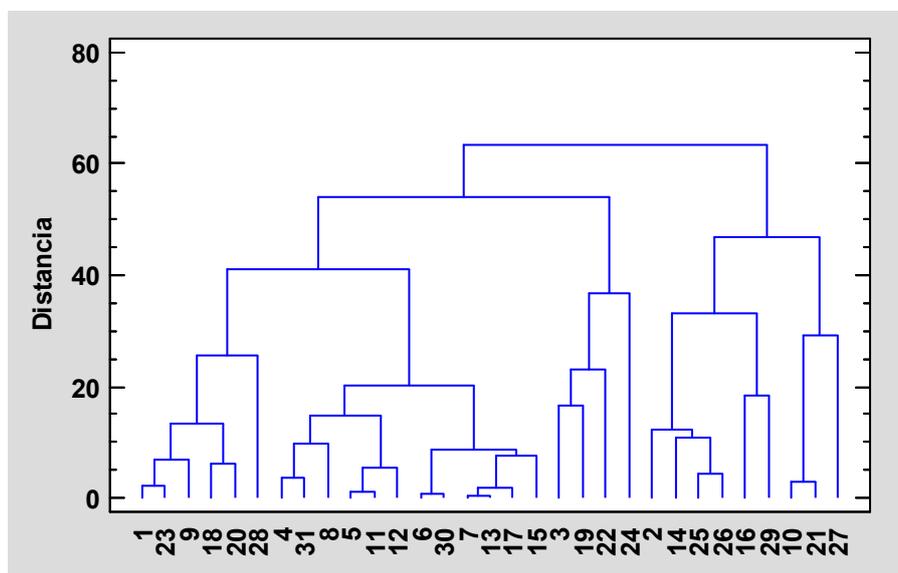


Figura 33-Dendrograma de observaciones de los contenidos por FRX

Este dendrograma muestra los agrupamientos entre muestras, de tal manera que es posible distinguir varios grupos. Las muestras 2, 16 y 29 comentadas anteriormente se encuentran en la sección de la derecha, observándose la similitud entre las muestras 16 y 29 que proceden de la misma rama. Las muestras 24 y 19 se puede observar que

pertencen a la segunda rama, aunque se diferencian más de lo observado con el análisis del ACP, semejándose más la muestra 19 a la 3 que a la 24. El resto de las muestras pertenecen al grupo central observado en el ACP donde no se distinguían separaciones, en este caso se observa cómo se puede a su vez subdividir en otros dos grupos diferenciados.

4.2.2. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS POR FRX

La tabla 16 muestra los resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos X como un análisis cuantitativo de trazas geológicas. Para ello no se aplicaba ningún tratamiento químico a las muestras y los datos son comparados con la base de datos de Geoquant.

Tabla 15-Metales pesados por FRX

Muestra	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
1	26	20	32	130	26	119
2	35	37	55	190	38	71
3	34	45	73	189	70	79
4	26	30	18	95	5	25
5	23	22	21	119	7	24
6	40	33	41	199	17	90
7	87	52	41	132	22	39
8	23	20	29	92	19	30
9	10	13	35	157	10	99
10	21	20	52	266	8	58
11	25	23	18	79	10	25
12	20	20	19	100	15	33
13	83	53	45	229	30	77
14	25	24	17	125	11	44
15	142	75	70	481	58	203
16	12	22	22	56	21	13
17	52	38	33	195	29	79
18	13	11	12	54	9	21
19	100	86	95	316	37	98
20	28	17	22	57	14	40
21	54	35	42	182	21	87
22	125	76	58	214	189	46
23	31	24	27	116	15	33
24	370	167	105	92	3	13
25	64	40	40	86	12	32
26	73	36	34	127	19	60
27	41	22	34	169	73	176
28	5	19	1296	245	137	150
29	17	32	1051	702	239	559
30	70	38	34	149	14	79
31	17	20	15	101	10	27

Como se puede observar en la tabla adjunta, la mayoría de las muestras presentan unas concentraciones de Cr y Ni no destacables, excepto en el caso de la muestra 24 donde se observa un aumento de la concentración. Dentro del Cu, todas las concentraciones salen más o menos bajas, destacando una gran concentración en las muestras 28 y 29. También

destaca las concentraciones altas del Zn con respecto al resto de elementos analizados, siendo particularmente alto en la muestra 29. Las concentraciones de As son considerablemente bajas, destacando tres muestras por presentar valores considerablemente por encima, la muestra 22, 28 y 29, siendo valores superiores a 100. Por ultima las concentraciones de Pb en general son también bajas, destacando las muestras 15 y 29 al alcanzar concentraciones altas nuevamente.

4.2.2.1. Análisis Estadístico Univariante.

Se realizo un análisis estadístico univariante de cada uno de los elementos analizados, obteniendo la tabla contigua:

Tabla 16-Parámetros estadísticos univariantes para los resultados de FRX

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Media	53,06	36,84	109,0	172,1	37,59	80,34
Error típico	11,87	5,34	49,82	23,12	9,495	17,47
Mediana	29,50	27,00	34,00	131,0	18,00	52,00
Desviación estándar	67,19	30,23	281,8	130,7	53,71	98,84
Curtosis	16,31	10,73	13,88	8,670	7,414	18,40
Coefficiente de asimetría	3,66	2,91	3,832	2,651	2,743	3,939
Rango	365,0	158,0	1291	648,0	236,0	546,0
Mínimo	5,000	9,000	5,000	54,00	3,000	13,00
Máximo	370,0	167,0	1296	702,0	239,0	559,0

A continuación, se representa un gráfico de caja y bigotes, conocido como Box-Plot, de los elementos analizados. Este gráfico permite visualizar las magnitudes de las distribuciones estadísticas de los elementos representando la región de mayor población y la desviación típica.

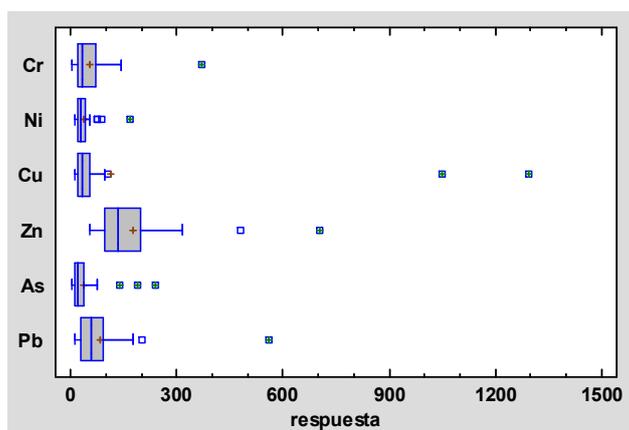


Figura 34-Boxplot de los resultados de FRX

Como se puede observar el Zn es el elemento con concentraciones más elevadas al ser un elemento común en los suelos. Es destacable también la aparición de muestras con concentraciones alejadas de las medias, destacando los dos casos del Cu.

4.2.2.2. Análisis en Componentes Principales (ACP)

Tal y como se comentó en el apartado 1.5, el primer paso para la realización de este tipo de análisis consiste en la construcción de una matriz de correlación de variables, tal y como mostramos en la siguiente tabla:

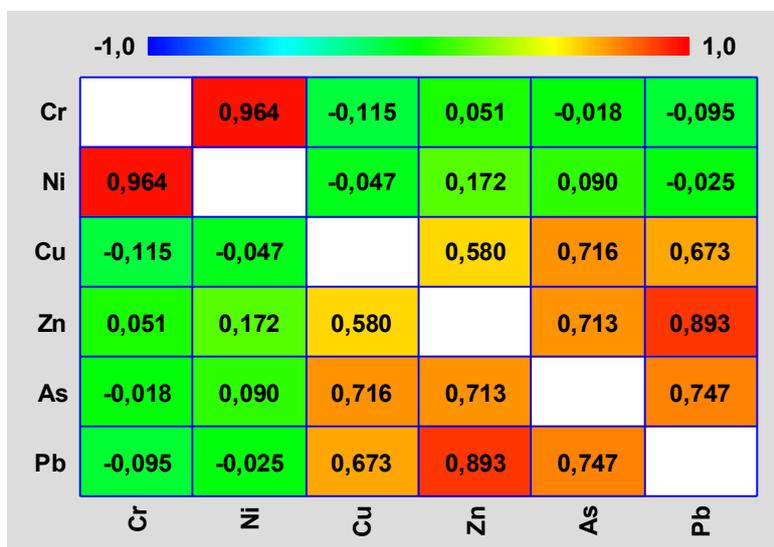


Figura 35-Correlación de Pearson producto-momento

El r crítico corresponde a un nivel de confianza del 95% y con unos grados de libertad de $31-2=29$ sería 0.355, aquellos valores cuyo r en valor absoluto es superior a dicho valor crítico aparecen marcados con colores oscuros indicando una correlación significativa mientras que los valores cuyo r en valor absoluto es inferior al r crítico aparecen con colores verdosos indicando una correlación no significativa.

La mayoría de las correlaciones son positivas, destacando Pb y Zn y Ni y Cr al aparecer con valores de correlación elevados. También destacan las correlaciones de Cr y Ni debido a que presentan varias correlaciones negativas con el resto de elementos, pero no así entre ellos.

A continuación, se extraen los valores propios de la matriz de correlación, λ_i .

La tabla adjunta muestra los valores propios, así como los porcentajes de varianza y la varianza acumulada:

Tabla 17-Valores propios y varianzas

Factor	Valor propio	% Varianza	% Var. Acumulado
1	3,1722	52,87	52,87
2	1,9921	33,20	86,07
3	0,4696	7,83	93,90
4	0,2519	4,20	98,10
5	0,0947	1,58	99,68
6	0,0194	0,32	100,00

Los valores propios deben ser mayor de 1 para considerar que contienen una mayor información que una variable original, es decir, para que sea significativa. Tal y como se puede observar en la tabla hay 2 valores mayores de 1 y por tanto significativos, lo que implica que serían necesario dos factores para explicar la mayor parte de la información de la tabla de datos original. El programa aplicado Statgraphics proporciona una gráfica con dichos datos para realizar un análisis más visual.

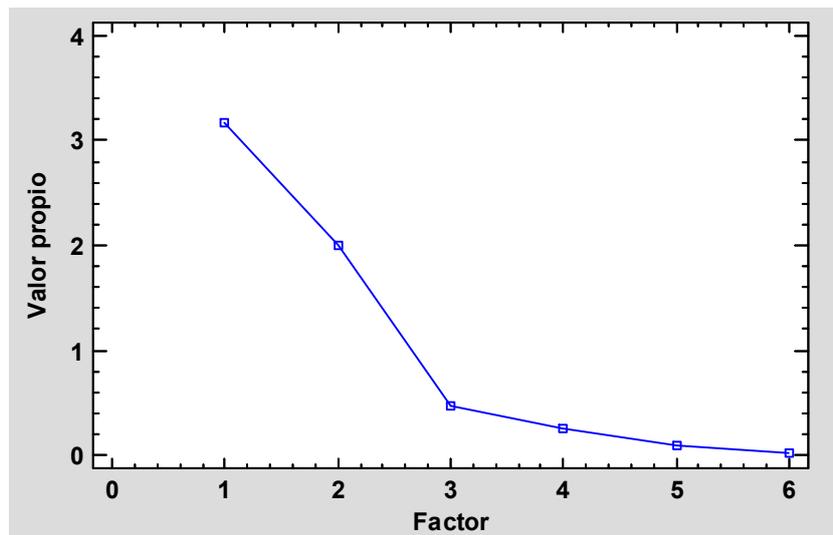


Figura 36-Gráfico de sedimentación

Los valores representados son los mismo que los de la tabla, coincidiendo los factores 1 y 2 como aquellos con valores propios mayores de 1.

A continuación, se obtiene la matriz de cargas o loadings, los cuales serían los coeficientes del modelo lineal aplicado para la obtención de los valores de las puntuaciones o scores a partir de los datos originales. Esta matriz se expresa en la tabla adjunta:

Tabla 18-Matriz de cargas de los contenidos por FRX

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Cr	-0,0446	0,9884	0,0496	0,0451	0,0936	0,0884
Ni	0,0598	0,9914	0,0285	-0,0062	-0,0610	-0,0949
Cu	0,8259	-0,1122	0,4901	0,2526	-0,0363	0,0013
Zn	0,9017	0,1214	-0,3609	0,0742	-0,1876	0,0357
As	0,8929	0,0306	0,1775	-0,4125	0,0080	0,0098
Pb	0,9350	-0,0635	-0,2538	0,1019	0,2137	-0,0346
Valor propio	3,1722	1,9921	0,4696	0,2519	0,0947	0,0194
% Varianza	52,87	33,20	7,83	4,20	1,58	0,32
% Var. Acumulado	52,87	86,07	93,90	98,10	99,68	100,00

Tal y como se ha comentado, los valores más elevados corresponden al factor en el cual se encuentra la información de dicho elemento; como se puede observar para Cr y Ni el valor más elevado se encuentra en el segundo factor, mientras que el resto de elementos se encuentran descritos en el primer factor. El caso del Cu destaca debido al elevado valor de la carga en el tercer factor, pero no lo suficientemente elevado como para que resulte significativo.

Esta tabla se puede representar de forma más visual con el gráfico de cargas:

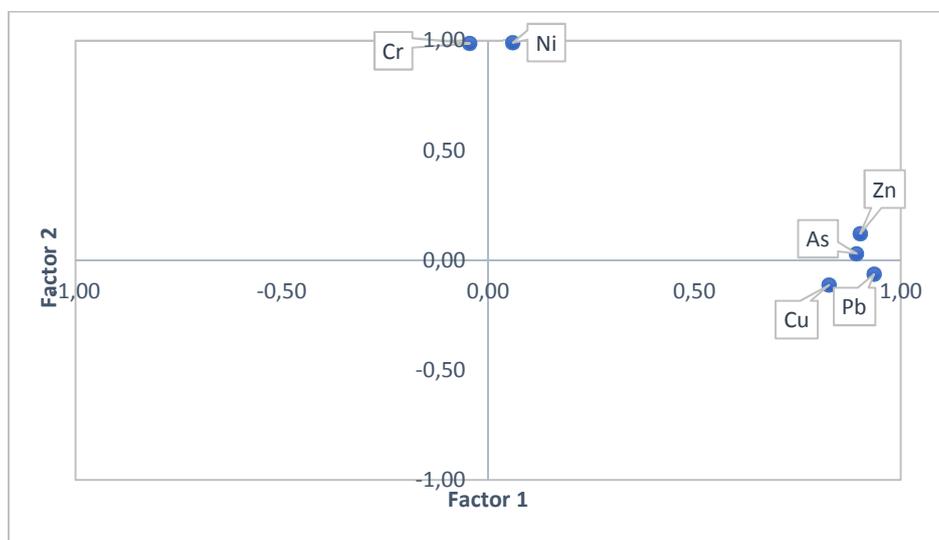


Figura 37-Gráfico de cargas del factor 1 y 2 de los contenidos por ICP-MS

Como se puede observar los elementos analizados se encuentran separados en dos regiones, por un lado, Cr y Ni, descritos por el factor 2 y correlacionados entre sí como se comentó anteriormente, y el resto de elementos representados por el factor 1 y correlacionados entre sí.

A pesar de que la mayor parte de información queda representada en los dos primeros factores puede realizarse la representación conjunta con el tercer factor, obteniendo un gráfico en 3D que permita visualizar el 93.90% de la información.

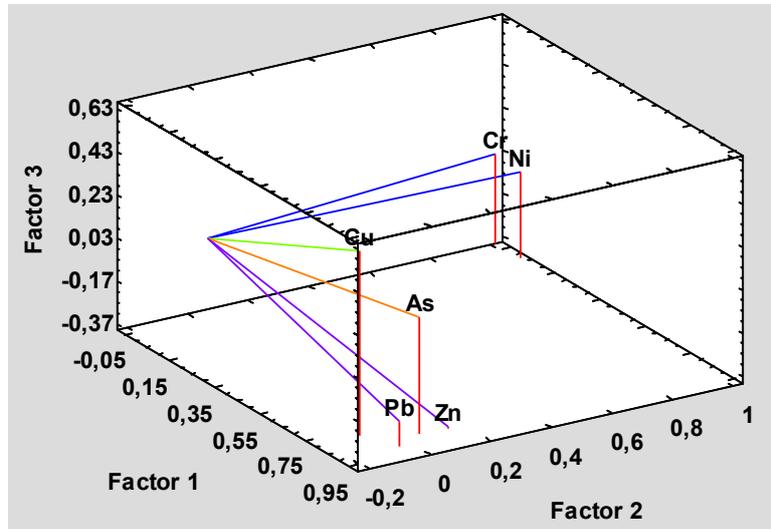


Figura 38-Gráfico 3D de los contenidos por FRX

Esta representación permite una mayor visualización de los elementos, observándose que se puede llevar a cabo una tercera separación al representar el tercer factor; en este caso se aprecia no solo la separación del Cr y Ni del resto de elementos, si no que se puede apreciar como el Cu a pesar de estar próximo al resto de elementos al describirlos con dos factores, al introducir el tercero este se separa considerablemente de los demás. También se observa este efecto para el As aunque en menor medida.

Con esta representación se observa por tanto una separación en cuatro grupos diferenciados: un primer grupo con Cr y Ni, otro con el Cu, un tercero con el As y por último, un cuarto con Pb y Zn, estando estos dos altamente correlacionados entre si tal y como se observa en la tabla de correlaciones.

Por último, se calculan los valores de las puntuaciones o scores, las nuevas variables, las cuales quedan recogidas en la tabla 20:

Tabla 19-Matriz de puntuaciones de los contenidos por FRX

Muestra	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
1	-0,4147	-1,0389	-0,1852	0,0192	0,1496	-0,0096
2	-0,1598	-0,2676	-0,1273	-0,0638	-0,0614	-0,0160
3	0,5012	-0,0155	-0,0029	-0,2852	-0,0580	-0,0396
4	-1,8970	-0,6907	0,0660	0,0486	-0,0223	-0,0218
5	-1,7140	-0,9735	0,0045	0,0483	-0,0468	0,0066
6	-0,3168	-0,3356	-0,2927	0,1115	-0,0201	-0,0049
7	-1,1639	0,9452	0,0891	0,0113	-0,0058	-0,0027
8	-1,6273	-1,0642	0,1144	-0,0443	0,0093	0,0056
9	-0,6730	-1,4739	-0,2740	0,1288	0,0576	0,0028
10	-0,2845	-0,9654	-0,4323	0,1847	-0,1868	0,0387
11	-1,9380	-0,9464	0,1189	0,0024	0,0140	-0,0046
12	-1,6369	-1,1008	0,0525	-0,0173	0,0008	0,0021
13	0,0037	0,9881	-0,2427	0,0447	-0,0701	0,0036
14	-1,4295	-0,8822	-0,0531	0,0391	-0,0129	-0,0017
15	3,4449	2,7280	-1,0560	0,1598	-0,1232	0,0417
16	-2,0093	-1,1778	0,2447	-0,1110	0,0064	-0,0186
17	-0,2712	0,0163	-0,2150	0,0070	-0,0285	-0,0001
18	-2,1964	-1,5330	0,1641	-0,0190	0,0493	0,0117
19	1,1100	2,3675	-0,3828	0,1109	-0,1978	-0,0598
20	-1,8857	-1,1281	0,1578	-0,0183	0,0937	0,0077
21	-0,3983	-0,0778	-0,2115	0,0783	0,0136	0,0043
22	2,2745	2,4435	0,4701	-1,1654	-0,0814	0,0216
23	-1,5034	-0,7977	0,0341	0,0053	-0,0159	0,0083
24	-1,7670	8,7817	0,6280	0,3276	0,1444	0,0014
25	-1,7204	0,1735	0,1707	0,0403	0,0361	-0,0070
26	-1,0941	0,2004	0,0026	0,0404	0,0595	0,0199
27	1,1554	-0,7290	-0,2671	-0,2457	0,2387	0,0030
28	6,1478	-1,7250	1,9329	0,3775	-0,1197	0,0124
29	14,0830	-0,8077	-0,4247	0,0671	0,1362	-0,0127
30	-0,8419	0,2276	-0,1226	0,1076	0,0597	0,0083
31	-1,7776	-1,1410	0,0396	0,0095	-0,0178	-0,0004
Valor propio	3,1722	1,9921	0,4696	0,2519	0,0947	0,0194
% Varianza	52,87	33,20	7,83	4,20	1,58	0,32
% Var. Acumulado	52,87	86,07	93,90	98,10	99,68	100,00

La información recogida en esta tabla puede representarse de múltiples formas. La gráfica 10 muestra las puntuaciones correspondientes a los dos primeros factores conteniendo un 84,4% de la información, se asignaron distintos colores según la región de las muestras analizadas:

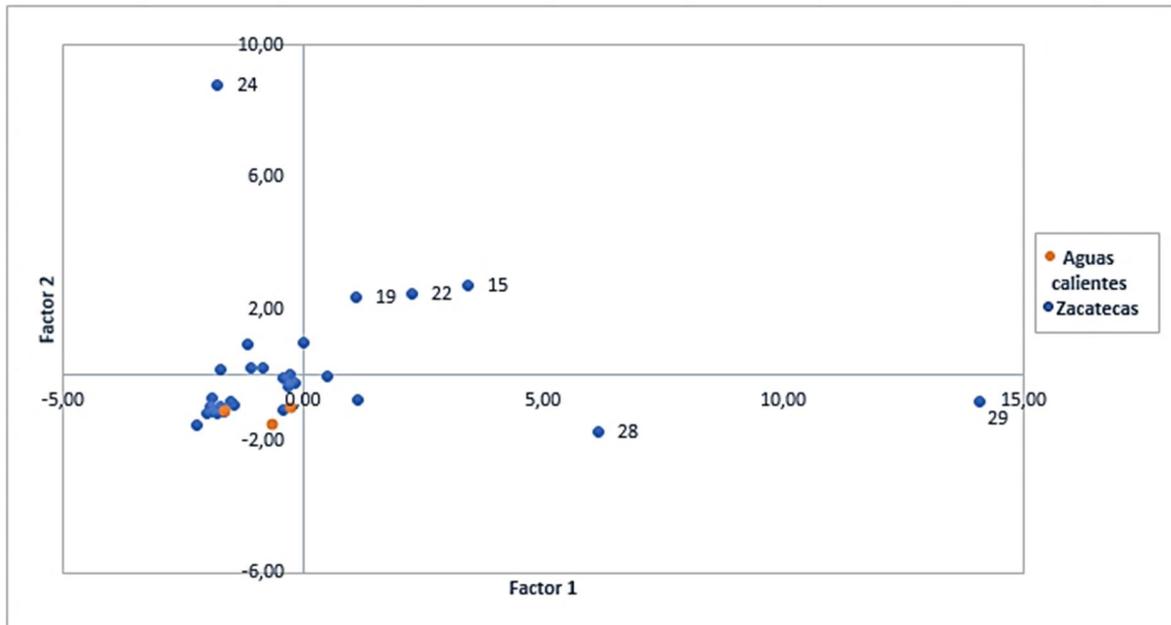


Figura 39-Gráfico de puntuaciones de los contenidos por FRX

En este gráfico se aprecia el comportamiento de las dos zonas, observándose que las muestras de aguas calientes se comportan de forma similar a las obtenidas en zacatecas, al ser un número muy reducido las muestras analizadas de dicha región, no puede establecerse el comportamiento interno. En cambio, las muestras de la región de Zacatecas son más numerosas, lo que permite observar la diferenciación interna que presentan. Se puede observar como la gran mayoría de las muestras se encuentran centradas en las proximidades del cruce entre factores, pero destacan una serie de muestras: la muestra 24 se encuentra claramente alejada del resto y muy próxima al eje del factor 2, indicando que sus contenidos están recogidos en la información del factor dos; las muestra 28 y 29 en cambio se encuentran muy próximas al eje del factor 1, indicando que su información se encuentra en este factor; y por último destacan las muestras 15, 19 y 22 al encontrarse lejana al resto de muestras pero entre ambos factores.

El último paso del ACP consiste en la construcción de gráficas bivariadas, donde se presentan en la misma gráfica los valores de las cargas y de las puntuaciones, permitiendo obtener conclusiones respecto del diferente comportamiento e información de la composición de los suelos:

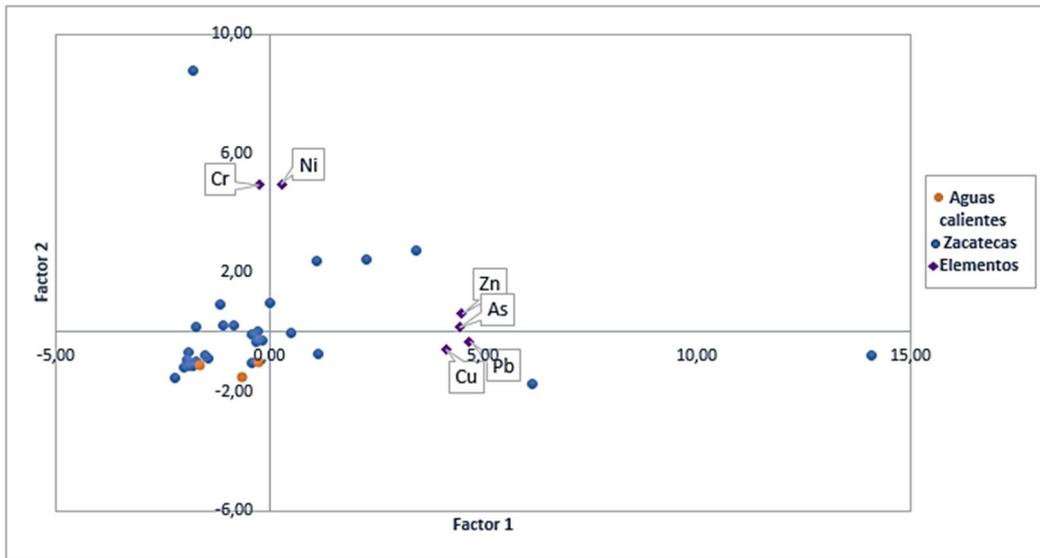


Figura 40-Gráfico bivariado (escala cargas 5:1) de los contenidos por FRX

Como se puede observar la muestra 24 anteriormente comentada presentaría un alto contenido en Cr y Ni al ser el factor dos el que contiene la mayor información acerca de dichos elementos; en cambio las muestras 28 y 29 presentarían un alto contenido en Zn, As, Cd, Pb y Cu al ser el factor 1 quien contiene la mayor información acerca de estos elementos. Por último, las muestras 15, 19 y 22 se puede considerar que presentara un contenido similar de todos los elementos analizados, causando su aparición en la región intermedia.

El resto de las muestras presentan contenidos bajos en estos elementos.

4.2.2.3. Análisis de Conglomerados (AC)

Mediante este estudio se podrá obtener la representación del dendograma correspondiente a las variables, basándose en el coeficiente de correlación y según el método Ward y aplicando la distancia euclídea:

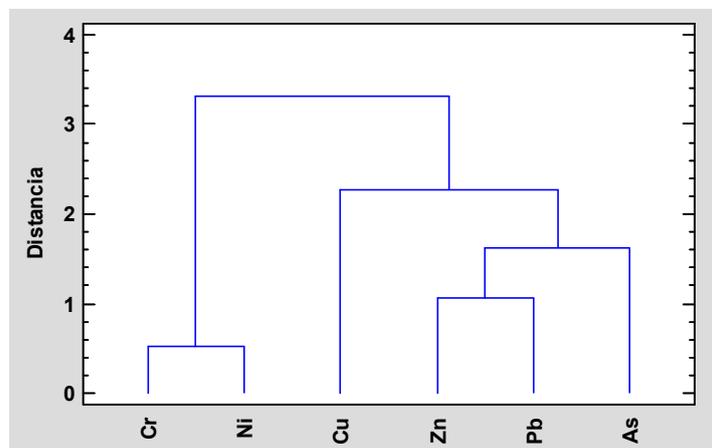


Figura 41-Dendograma de variables de los contenidos por FRX

Como se puede observar se produce una separación en dos grupos principales, por un lado, Cr y Ni, coincidiendo con lo comentado a lo largo del análisis de componentes principales, y por otro se encuentra el resto de elementos analizados. Dentro de este segundo grupo se distingue además otra serie de separación internas, de tal manera que el Cu se encuentra diferencia del resto inicialmente, y a continuación el As se separa del subgrupo, mientras que Zn y Pb se encuentran más tiempo correlacionados. Estas deducciones coinciden con lo obtenido en la sección anterior.

A continuación, se realiza el dendograma para muestras basándose en el mismo método y distancia:

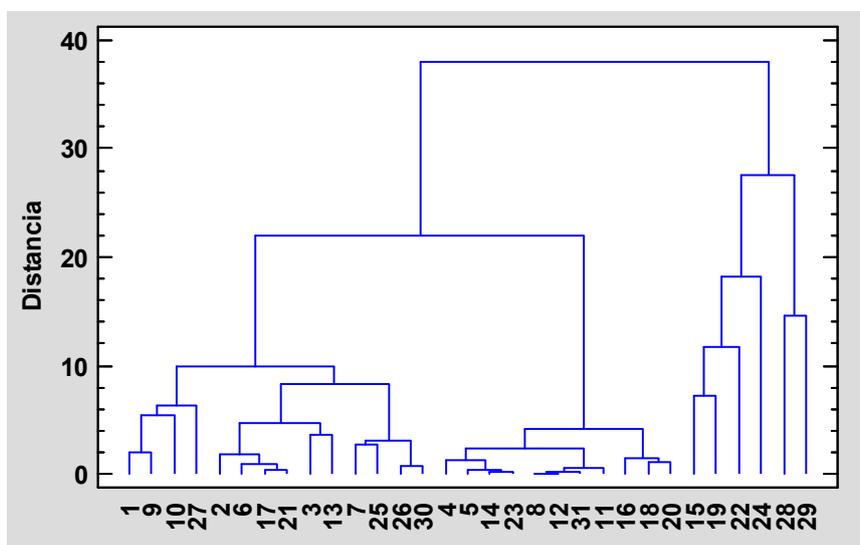


Figura 42-Dendograma de observaciones de los contenidos por FRX

Tal y como se puede observar se distinguen inicialmente dos grupos diferenciados, donde el primer grupo poco después se divide en dos subgrupos. Un análisis de este dendograma muestra la similitud entre las muestras 28 y 29, comentadas numerosas veces por sus altos contenidos en Pb; observándose que en ese mismo grupo se encuentran las muestras 5, 19 y 22 también comentadas debido a la separación del resto de muestras en el gráfico de factores además de la muestra 24, la cual como se comentó presentaba altos niveles de Cr y Ni.

Por tanto, tanto con el análisis de conglomerados como el análisis de componentes principales se obtienen las mismas conclusiones.

4.3. ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS PSEUDOTOTALES POR ESPECTROMETRÍA DE PLASMA.

Mediante la técnica de ICP-MS se realizó el estudio de los componentes movilizables de la muestra mediante un proceso de digestión ácida siguiendo la norma EPA-3051A (U.S. EPA, 2007). Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 20-Contenidos pseudototales de la muestra por ICP-MS (mg/kg)

Muestra	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
1	15,68	8,606	21,59	89,04	19,97	0,521	80,04
2	28,74	25,31	47,09	171,1	40,68	1,539	54,87
5	20,87	10,97	18,29	90,03	4,632	0,174	15,95
6	27,57	16,12	32,23	149,6	12,55	0,801	59,81
7	53,48	29,99	29,35	99,99	18,28	0,460	24,78
8	22,29	5,793	25,82	71,42	7,261	0,000	17,77
9	9,120	5,115	29,53	113,8	6,047	0,627	66,30
10	11,73	9,134	38,33	217,4	6,224	0,677	36,78
11	18,45	10,89	11,10	56,46	5,089	0,143	13,34
13	60,69	34,46	33,52	179,2	22,56	1,255	50,29
14	18,36	11,75	10,72	99,02	8,104	0,106	28,26
15	90,82	55,90	58,00	462,7	59,63	2,889	179,86
16	13,96	12,89	14,63	43,94	22,69	0,415	8,482
18	6,515	3,095	4,798	22,64	3,804	0,075	8,129
19	74,33	55,98	73,00	247,1	31,30	0,636	69,84
20	15,87	6,759	11,60	35,78	11,29	0,194	14,12
21	37,37	21,05	31,40	150,7	13,46	0,830	73,83
22	94,56	56,92	50,34	183,2	211,7	0,346	34,54
23	25,14	12,55	20,66	83,87	11,50	0,484	19,68
24	121,4	81,41	73,27	55,36	2,170	0,295	7,792
26	32,88	22,19	20,48	91,06	15,52	0,631	34,66
27	23,44	9,95	21,17	123,6	45,86	0,555	121,4
28	6,189	3,83	882,2	159,1	135,3	1,146	112,7
29	16,92	18,81	780,1	547,4	238,7	7,928	419,2
30	27,15	19,69	47,96	100,8	9,553	0,552	51,87

Mediante esta técnica se pudo determinar algún elemento adicional con respecto a los analizados mediante rayos X, en concreto el Cd. Dada la cantidad de datos obtenidos es necesario un análisis estadístico tanto univariante como multivariable para poder analizarlos. Pero cabe destacar que se puede observar los valores de Cu presentes en las muestras 28 y 29 son muy elevados, al igual que la concentración de Zn, As y Pb en el caso de la 29.

4.3.1. Análisis Estadístico Univariante.

La tabla de parámetros estadísticos de los contenidos de ICP representan la media, error típico, así como la desviación estándar y el máximo y el mínimo obtenido. Un estudio de los valores obtenidos muestra lo comentado anteriormente en el análisis de rayos X, donde el Zn aparece con una concentración elevada de forma general, así como el Cu destaca también con respecto a los demás. También permite explicar por qué el Cd no podía ser determinado mediante las otras técnicas al aparecer en una concentración muy baja. Destaca también el amplio rango de valores obtenidos para Pb y As indicativo de muestras con altas concentraciones y gran variabilidad de unas a otras.

Tabla 21-Parámetros estadísticos de los contenidos por ICP

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Media	34,94	21,96	95,49	145,8	38,56	0,9315	64,18
Error típico	6,103	4,044	44,53	24,52	12,53	0,3151	16,94
Mediana	23,44	12,89	29,53	100,8	13,46	0,5521	36,78
Desviación estándar	30,51	20,22	222,6	122,6	62,64	1,575	84,71
Curtois	1,778	2,105	9,725	5,334	5,636	17,56	13,37
Coficiente de asimetría	1,585	1,625	3,284	2,234	2,523	4,005	3,378
Rango	115,2	78,32	877,4	524,8	236,5	7,928	411,4
Mínimo	6,189	3,095	4,798	22,644	2,171	0,000	7,792
Máximo	121,4	81,41	882,2	547,5	238,7	7,928	419,2

A continuación, se representa un gráfico de caja y bigotes de los elementos analizados. Este gráfico permite visualizar las magnitudes de las distribuciones estadísticas de los elementos. Representando la región de mayor población y la desviación típica.

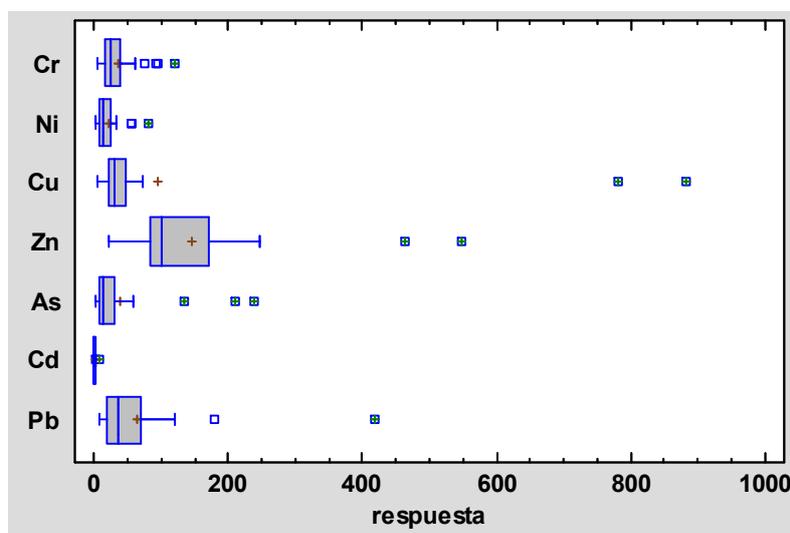


Figura 43-Bloxplot de los resultados de ICP-MS

Como se puede observar coincide con el obtenido mediante rayos X, el Zn es el elemento que presenta un mayor media y desviación típica. El Pb presenta también una desviación típica elevada, mostrando una gran dispersión de resultados. Cabe destacar la presencia de varios puntos muy alejados de las medias para el Cu, Zn, As y Pb, como hemos podido comentar anteriormente.

4.3.2. Evaluación de la peligrosidad.

La normal oficial mexicana vigente NOM-147-SEMARNET/SSA1-2004 (SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, 1999) basa las concentraciones límite para el establecimiento de la peligrosidad y el posible uso residencial o industrial de los suelos mediante un procedimiento operativo pasado en una digestión ácida en microondas análoga a la realizada en este trabajo, es por ello que es posible llevar a cabo un estudio de peligrosidad.

Tabla 22-Valores (mg/kg) Norma Oficial Mexicana-NOM-147-SEMARNET/SSA1-2004

CONTAMINANTE	USO AGRÍCOLA/ RESIDENCIAL/COMERCIAL	USO INDUSTRIAL
As	22	260
Cd	37	450
Cr	280	510
Ni	1600	20000
Pb	400	800

Para los elementos de Cu y Zn no se encuentran recogidos valores de referencia.

Aplicando estos valores como valores de referencia para los resultados obtenidos mediante nuestro análisis obtenemos para el As múltiples muestras que presentan un contenido superior al permitido para uso agrícola/residencial/comercial, pero no supera el límite para el uso industrial, en concreto las muestras afectadas serían la 2, 13, 15, 16, 19, 22, 27, 28 y 29, pertenecientes todas ellas a la región de Zacatecas. Para el Pb surge un único resultado que supera el límite para uso agrícola/residencial/comercial, pero no así el límite para uso industrial; sería la muestra 29.

En el caso del resto de elementos y muestras los resultados obtenidos se encuentran por debajo de los límites permitidos, siendo posible su aplicación para uso agrícola/residencial/comercial.

4.3.3. Análisis en Componentes Principales (ACP)

Tal y como se comentó en apartados anteriores, el primer paso para la realización de este tipo de análisis consiste en la construcción de una matriz de correlación de variables, tal y como mostramos en la siguiente tabla:

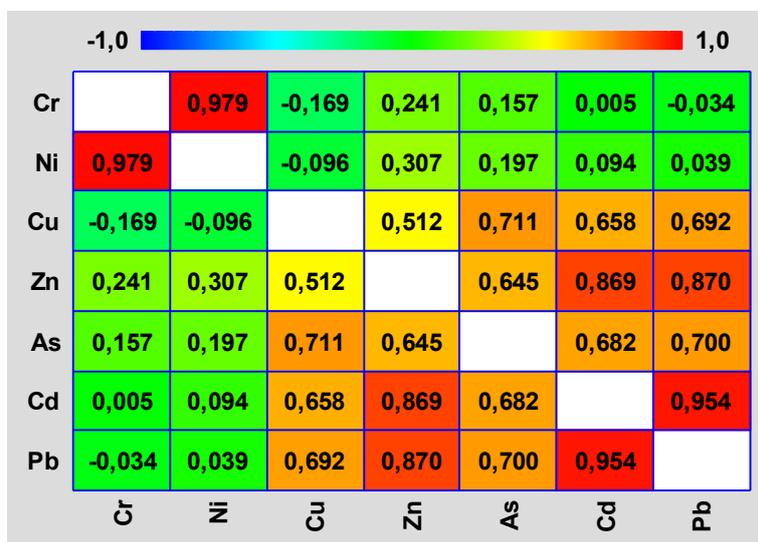


Figura 44-Correlaciones de Pearson Producto-Momento

El r crítico corresponde a un nivel de confianza del 95% y con unos grados de libertad de 25-2=23 sería 0.3961, como se describió anteriormente aquellos con un r en valor absoluto superior al r crítico indican una correlación significativa. La mayoría de las correlaciones son positivas destacando las correlaciones entre el Ni y Cr, tal y como se observó con la FRX; y entre Cd y Pb; también aparecen valores elevados en las correlaciones del Zn con el Pb y el Cd, aunque algo menores.

A continuación, se extraen los valores propios de la matriz de correlación, expresándolos en la tabla adjunta donde se representan además el porcentaje de varianza y las varianzas acumuladas:

Tabla 23-Valores propios y varianzas

Factor	Valor propio	% Varianza	% Var. Acumulado
1	4,0044	57,21	57,21
2	1,9059	27,23	84,43
3	0,7081	10,12	94,55
4	0,2575	3,68	98,23
5	0,0689	0,98	99,21
6	0,0425	0,61	99,82
7	0,0127	0,18	100,00

Para que un valor propio se considere significativo debe ser mayor de 1 para explicar una mayor información que la variable original. Como se puede observar dos de los 7 valores propios cumplen dicha condición, de tal manera que con la representación de los dos primeros factores tendríamos el 84,43% de la información de la tabla de datos original. Un método más visual de estos resultados queda recogido en la gráfica de Sedimentación proporcionada por el programa STAGRPAHICS:

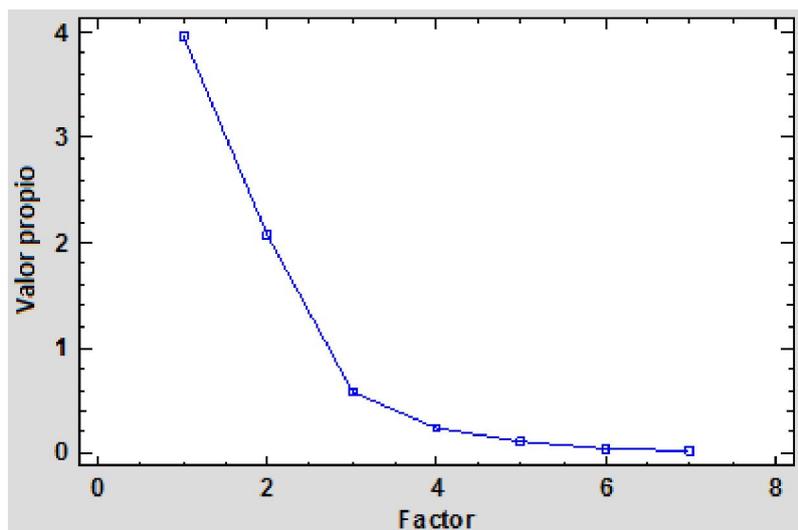


Figura 45-Gráfico de sedimentación

Los valores representados son los mismo que los de la tabla, coincidiendo los factores 1 y 2 como aquellos con valores propios mayores de 1.

A continuación, se obtiene la matriz de cargas o loadings, los cuales serían los coeficientes del modelo lineal aplicado para la obtención de los valores de las puntuaciones o scores a partir de los datos originales. Esta matriz se expresa en la tabla adjunta:

Tabla 24-Matriz de cargas de los contenidos por ICP-MS

Elemento	Factor1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
Cr	0,1340	0,9833	-0,0693	-0,0366	0,0135	0,0462	0,0815
Ni	0,2111	0,9670	-0,0541	-0,0906	0,0394	-0,0321	-0,0810
Cu	0,7725	-0,3198	-0,4465	-0,3139	-0,0556	-0,0066	0,0066
Zn	0,9026	0,1500	0,3176	0,0311	-0,2453	-0,0269	0,0002
As	0,8425	0,0297	-0,4049	0,3537	0,0084	-0,0080	-0,0052
Cd	0,9410	-0,1068	0,2388	-0,0372	0,1707	-0,1225	0,0257
Pb	0,9474	-0,1571	0,2062	-0,0260	0,0913	0,1605	-0,0200
Valor propio	4,0044	1,9059	0,7081	0,2575	0,0689	0,0425	0,0127
% Var.	57,206	27,228	10,116	3,678	0,984	0,607	0,181
% Var. Ac.	57,206	84,434	94,55	98,228	99,212	99,819	100

Tal y como se ha comentado, los valores más elevados corresponden al factor en el cual se encuentra la información de dicho elemento; como se puede observar para Cr y Ni el valor más elevado se encuentra en el segundo factor, mientras que el resto de elementos se encuentran descritos en el primer factor, coincidiendo nuevamente con lo deducido mediante FRX.

Esta tabla se puede representar de forma más visual con el gráfico de cargas:

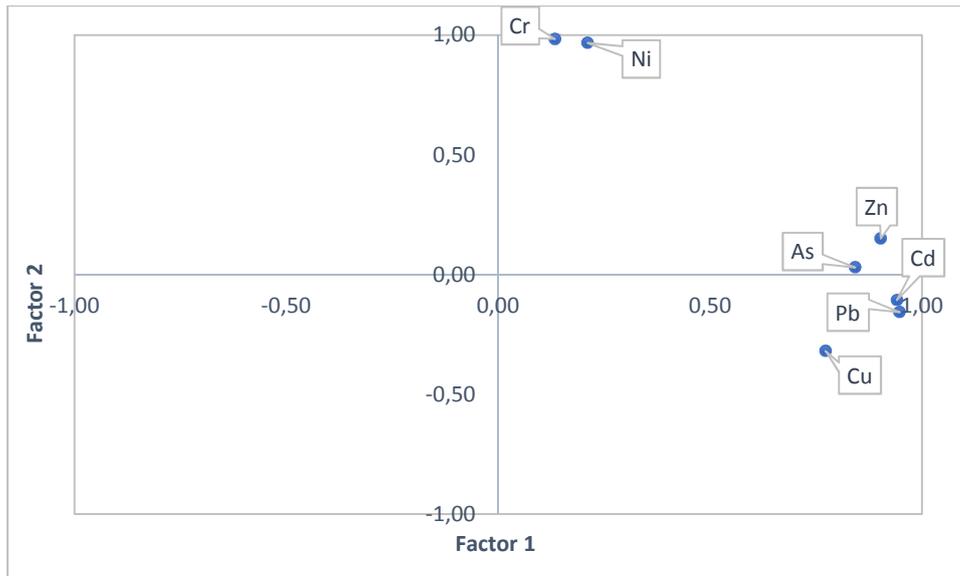


Figura 46-Gráfico de cargas para el factor 1 y 2 de los contenidos por ICP-MS

Este gráfico resalta la similitud entre el Cr y Ni, ambos muy apartados del resto de elementos estudiados, ambos próximos al eje representado por el factor 2, indicando que su información queda contenida en dicho factor; en cambio, el resto de los elementos se encuentran alejados de la zona central y próximos al eje representado por el factor 1, indicando que su información queda contenida en dicho factor. Esta representación coincide con la representación obtenida en FRX y con lo obtenido en la tabla de correlación, observándose un comportamiento similar entre Cr y Ni, pero distinto con el resto de elementos.

A pesar de que la mayor parte de información queda representada en los dos primeros factores puede realizarse la representación conjunta con el tercer factor, obteniendo un gráfico en 3D que permita visualizar el 94.55% de información:

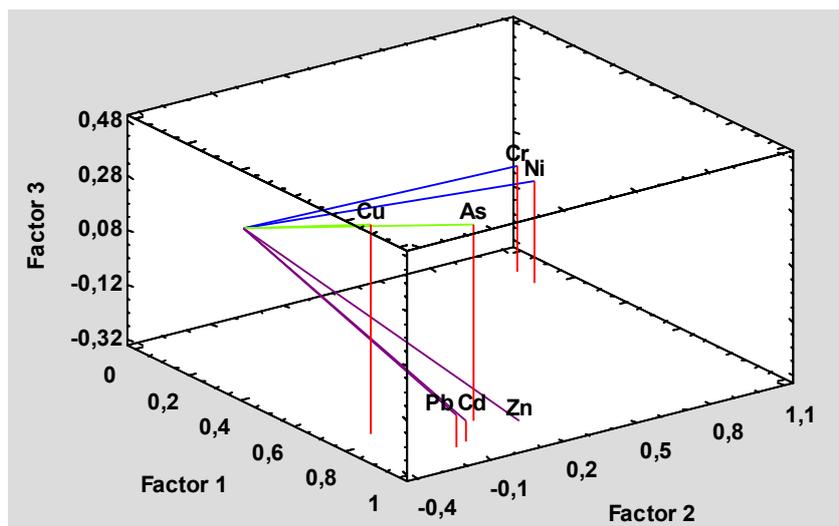


Figura 47-Gráfico de cargas 3D de los contenidos por ICP-MS

En este gráfico se aprecia una separación entre el Cu y As respecto al Pb, Cd y Zn, de tal manera el factor 3 contiene información relevante para dichos elementos.

Por último, se calculan los valores de las puntuaciones o scores, las nuevas variables, las cuales quedan recogidas en la tabla 26:

Tabla 25-Matriz de puntuaciones de los contenidos por ICP-MS

Muestra	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
1	-1,2140	-1,2336	-0,1777	-0,0726	0,0679	0,0709	-0,0091
2	0,3144	0,0372	-0,2236	-0,0676	0,0216	-0,0841	-0,0194
5	-2,3008	-0,8122	-0,0594	-0,0019	-0,0351	-0,0176	0,0060
6	-0,7596	-0,4173	-0,3073	0,0173	-0,0285	0,0041	0,0030
7	-1,3942	1,1151	0,0853	0,0679	0,0360	-0,0083	0,0187
8	-2,5325	-1,0350	0,0386	-0,0274	-0,0302	0,0165	0,0265
9	-1,3473	-1,5813	-0,3227	-0,0143	0,0014	0,0284	-0,0062
10	-0,7982	-1,1395	-0,4915	-0,0159	-0,2255	-0,0570	-0,0071
11	-2,6262	-0,9175	0,0215	-0,0109	0,0265	-0,0162	-0,0004
13	0,0992	1,5534	-0,2380	0,0848	0,0024	-0,0360	0,0269
14	-2,1203	-0,8506	-0,0986	-0,0318	-0,0444	0,0038	-0,0084
15	5,5496	3,5274	-1,1207	0,0484	-0,1941	0,0262	0,0158
16	-2,3599	-0,9879	0,1406	-0,0936	0,0792	-0,0561	-0,0162
18	-3,1552	-1,6927	0,0653	-0,0567	0,0606	-0,0176	-0,0013
19	0,9871	3,0583	-0,1435	0,1780	-0,1401	0,0183	-0,0370
20	-2,7084	-1,2262	0,0897	-0,0601	0,0657	-0,0123	0,0094
21	-0,4735	0,1094	-0,3090	0,0495	0,0017	0,0351	0,0065
22	2,3947	3,8801	1,3210	-0,8454	-0,0410	-0,0053	0,0011
23	-1,9836	-0,6344	-0,0363	-0,0151	0,0201	-0,0303	0,0147
24	-1,2407	5,6804	0,5431	0,5349	0,2061	0,0039	-0,0019
26	-1,4877	0,0491	-0,0447	0,0207	0,0605	-0,0190	-0,0047
27	-0,0817	-0,9433	-0,1854	-0,1993	0,0567	0,1453	-0,0050
28	4,4863	-2,9660	1,9036	0,4635	-0,1822	0,0220	0,0032
29	16,0591	-2,2611	-0,3473	-0,0286	0,1787	-0,0275	-0,0008
30	-1,3067	-0,3117	-0,1030	0,0760	0,0360	0,0128	-0,0140
Valor propio	4,0044	1,9059	0,7081	0,2575	0,0689	0,0425	0,0127
% Var.	57,21	27,23	10,12	3,68	0,98	0,61	0,18
% Var. Ac.	57,21	84,4	94,55	98,23	99,21	99,82	100

La información recogida en esta tabla puede representarse de múltiples formas. La gráfica 15 muestra las puntuaciones correspondientes a los dos primeros factores conteniendo un 84,4% de la información, en esta, se asignaron distintos colores según la región de las muestras analizadas:

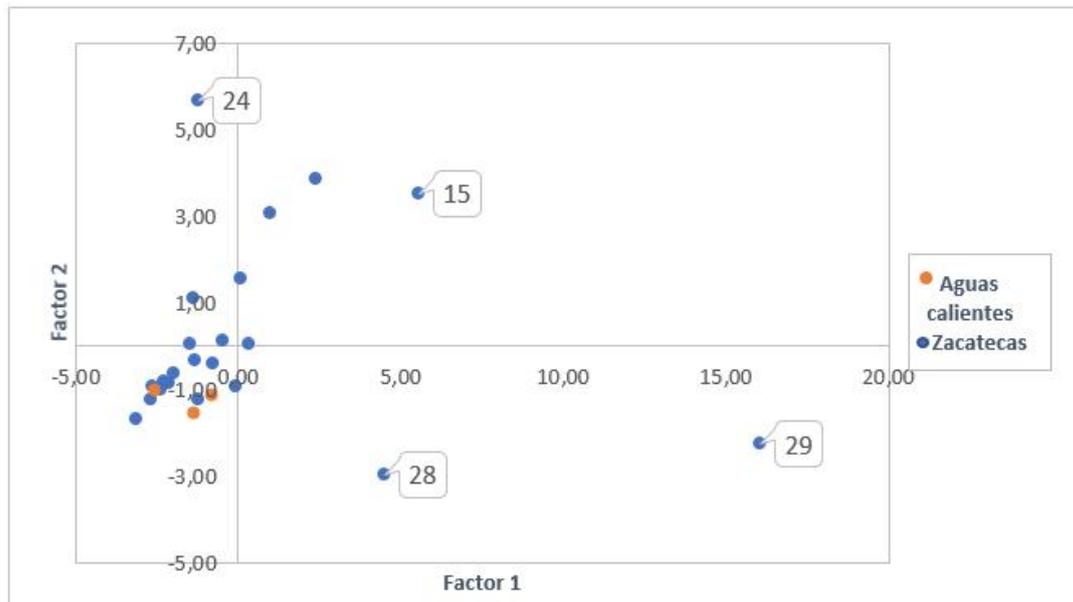


Figura 48-Diagrama de dispersión para los contenidos por ICP-MS

En este gráfico se aprecia el comportamiento de las dos zonas, observándose que las muestras de Aguas Calientes se comportan de forma similar a las obtenidas en Zacatecas, al ser un número muy reducido las muestras analizadas de dicha región, no puede establecerse el comportamiento interno. En cambio, las muestras de la región de Zacatecas son más numerosas, lo que permite observar la diferenciación interna que presentan. Se puede observar como la gran mayoría de las muestras se encuentran centradas en las proximidades del cruce entre factores, pero destacan una serie de muestras: la muestra 24 se encuentra claramente alejada del resto y muy próxima al eje del factor 2, indicando que sus contenidos están recogidos en la información del factor dos; las muestra 28 y 29 en cambio se encuentran muy próximas al eje del factor 1, indicando que su información se encuentra en este factor; y por último destaca la muestra 15 al encontrarse lejana al resto de muestras pero entre ambos factores.

El último paso del ACP consiste en la construcción de gráficas bivariadas, donde se presentan en la misma gráfica los valores de las cargas y de las puntuaciones, permitiendo obtener conclusiones respecto del diferente comportamiento e información de la composición de los suelos:

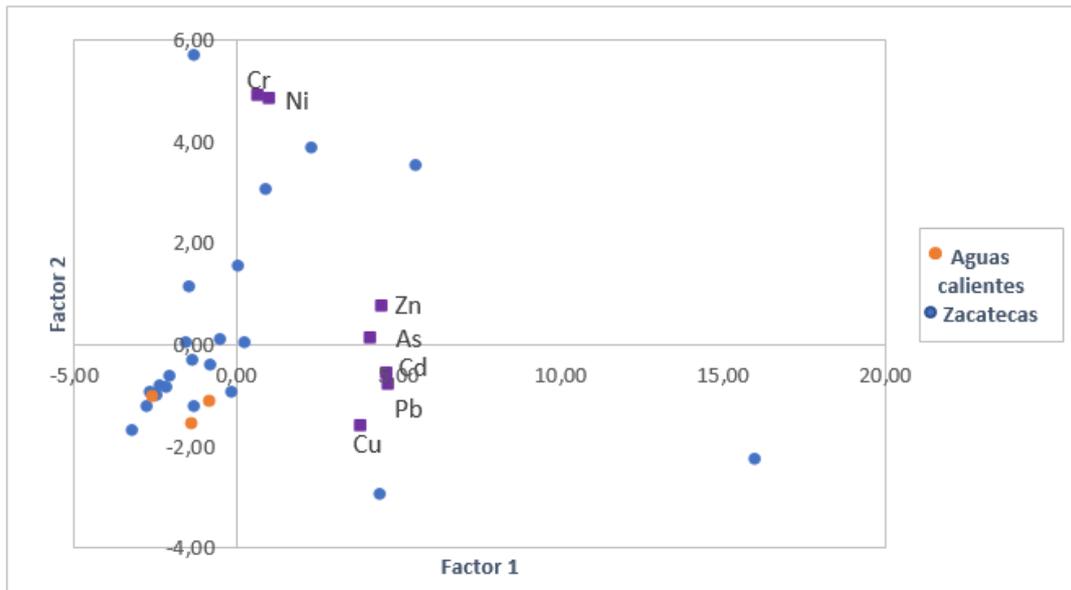


Figura 49-Gráfico bivariado (escala cargas 5:1) de los contenidos por ICP-MS

Como se puede observar la muestra 24 anteriormente comentada presentaría un alto contenido en Cr y Ni al ser el factor dos el que contiene la mayor información acerca de dichos elementos; en cambio las muestras 28 y 29 presentarían un alto contenido en Zn, As, Cd, Pb y Cu al ser el factor 1 quien contiene la mayor información acerca de dichos elementos. Por último, la muestra 15 se puede considerar que presentara un contenido similar de los elementos analizados, causando su aparición en la región intermedia.

El resto de las muestras presentan contenidos bajos en estos elementos.

4.3.4. Análisis de Conglomerados (AC)

Mediante este estudio se podrá obtener la representación del dendograma correspondiente a las variables, basándose en el coeficiente de correlación y según el método Ward y aplicando la distancia euclídea:

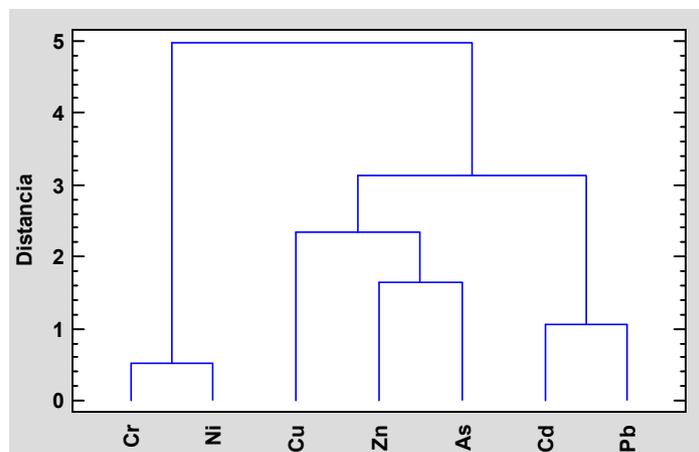


Figura 50-Dendograma de variables de los contenidos por ICP-MS

En esta representación se aprecia una agrupación de las variables análoga a la obtenida mediante el ACP, pero de forma más clara. Se observa una agrupación por parte del Cr y Ni diferenciada del resto de elementos a su vez divididos en dos subgrupos: por un lado, Cu, Zn y As y por otro Cd y Pb. Se aprecia además una ligera diferenciación en el subgrupo del Cu, al producirse inicialmente una separación del Cu respecto del Zn y As, separándose estos elementos más tarde, lo que indica una mayor correlación de estos entre sí que con el Cu.

A continuación, se muestra el dendograma de las muestras con el mismo método:

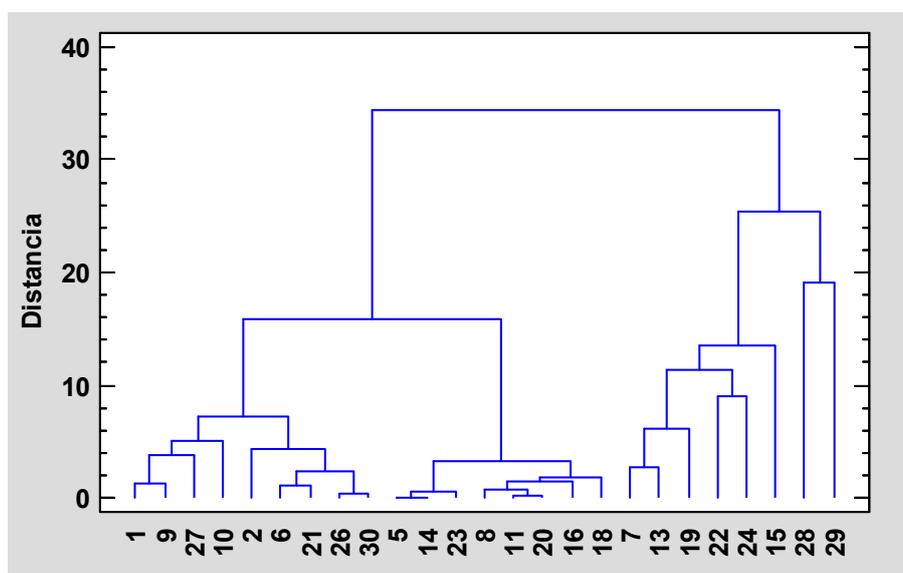


Figura 51-Dendograma de observaciones de los contenidos por ICP-MS

Lo primero que se observa es una separación en dos grandes grupos, uno de los cuales poco después sufre otra separación en otros dos subgrupos. Si se estudian las muestras que aquí aparecen se observa como las muestras de la rama de la derecha se encuentran las muestras 28 y 29 separadas de las demás, ambas muestras se han comentado a lo largo del apartado por destacar sus contenidos en Pb y As; si se observa el gráfico de dispersión todas las muestras representadas en dicha rama se encuentran alejadas del grupo principal, presentando altas concentraciones en alguno de los elementos.

4.4. CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES EXTRAÍBLES

Los resultados obtenidos mediante la técnica de ICP permite conocer la concentración movilizable de cada uno de los elementos estudiados tal y como se ha comentado en el apartado 1.3. de este trabajo. Para la obtención del porcentaje de movilizables se relaciona la concentración total obtenida mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X con la obtenida mediante el análisis por ICP-MS y la cantidad de muestra analizada.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente, dado que no se obtuvieron resultados para el caso del Cd no puede obtener el % de dicho elemento:

Tabla 26-Resultados % movilizables

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
1	60,31	43,03	67,48	68,50	76,83	67,27
2	82,11	68,40	85,64	90,03	100,00	77,29
5	90,76	49,85	87,13	75,66	66,17	66,50
6	68,91	48,86	78,63	75,18	73,82	66,46
7	61,47	57,67	71,59	75,75	83,12	63,56
8	96,93	28,97	89,06	77,63	38,22	59,24
9	91,20	39,35	84,39	72,49	60,47	66,98
10	55,86	45,67	73,71	81,75	77,80	63,42
11	73,79	47,37	61,68	71,48	50,90	53,39
13	73,12	65,03	74,51	78,28	75,21	65,32
14	73,44	48,96	63,09	79,22	73,68	64,25
15	63,96	74,53	82,86	96,20	96,49	88,61
16	100,00	58,61	66,54	78,47	100,00	65,25
18	50,12	28,14	39,98	41,93	42,27	38,71
19	74,33	65,10	76,84	78,22	84,61	71,27
20	56,69	39,76	52,75	62,78	80,69	35,30
21	69,20	60,14	74,78	82,83	64,10	84,87
22	75,65	74,89	86,80	85,62	100,00	75,10
23	81,11	52,30	76,55	72,31	76,68	59,66
24	32,81	48,75	69,79	60,18	72,36	59,94
26	45,04	61,65	60,24	71,71	81,68	57,78
27	57,17	45,21	62,27	73,14	62,83	68,98
28	73,51	20,18	68,07	64,95	98,78	75,18
29	99,55	58,78	74,23	77,99	99,88	75,00
30	38,79	51,83	100,00	67,66	68,24	65,66
Media	70,49	51,32	73,77	74,40	77,02	65,40

Tal y como se puede observar tanto el Cr, Cu, Zn, As y Pb presentan de forma generalizada unos porcentajes superiores al 50%, siendo habitual porcentajes elevados entre el 70 y el 90%. En cambio, los porcentajes del Ni son bajos en comparación siendo la mayoría inferiores al 50%, con algunos casos más elevados, pero sin alcanzar más del 70%.

Un análisis por muestras permite observar algunas muestras destacables; la muestra 2, 16, 22, 28 y 29, presentan unos porcentajes movilizables en As muy elevados superiores en

todos los casos al 90%. Las muestras 5, 8, 9, 16 y 29 presentan un % movilizable de Cr también muy elevado, superior al 80%. Por último, destaca la muestra 18 por su bajo contenido en movilizables para todos los elementos.

CAPITULO 5
CONCLUSIONES

Se determinaron las concentraciones de los metales pesados Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, As y Pb en 31 muestras de suelos no alterados, es decir, no utilizados ni para agricultura ni para ganadería y alejados de actividades industriales; proporcionadas por D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de la Universidad Autónoma de Zacatecas (México) obtenidas de distintas localizaciones repartidas entre Zacatecas, Aguas Calientes y Nuevo León.

- La caracterización cristalográfica por Difracción de Rayos X determinó las fases cristalinas, así como una estimación semicuantitativa obteniéndose como principal componente el cuarzo en todas las muestras y siendo la calcita abundante en algunas de ellas. Sin llegar a observarse grandes diferencias de unas zonas a otras.
- La Fluorescencia de Rayos X proporcionó resultados no solo de los elementos de interés también de aquellos mayoritarios. Las muestras presentan silicio como componente mayoritario, excepto un par de ellas, las cuales contenían calcio como mayoritario. Aquellas con altos contenidos en calcio mostraban también altas cantidades de calcita por difracción. De forma general las muestras presentan altos contenidos en silicio y aluminio y pobres en fosforo, azufre y manganeso. Respecto a los contenidos de los elementos estudiados se observaron concentraciones bajas de Cr y Ni (entre 5-370 mg/kg y 9-167 mg/kg respectivamente), altas para el Cu y el Zn (entre 5-1296 mg/kg y 54-702 mg/kg respectivamente), e intermedias para el As y Pb (entre 3-239 mg/kg y 13-559 mg/kg respectivamente), destacando alguna de las muestras por sus elevadas concentraciones, como la muestra 22, 28, 29.
- La determinación de contenidos pseudototales mediante una digestión ácida en microondas siguiendo la normativa EPA-3051A y la medición por ICP-MS proporcionaron concentraciones bajas de Cr, Cd y Ni (entre 6-121 mg/kg, 0-7,9 mg/kg y 3-81 mg/kg respectivamente), siendo el Cd muy minoritario, intermedias para el As y Pb (entre 2-238 mg/kg y 7-419 mg/kg respectivamente) y altas para Cu y Zn (entre 4-882 mg/kg y 22-547 mg/kg respectivamente).
- Las concentraciones obtenidas se compararon con los límites permitidos por la normativa Mexicana NOM-147-SEMARNET/SSA1-2004. Aplicando estos varemos se obtuvieron en varias muestras resultados superiores a los permitidos para As y Pb respecto al límite para uso residencial/agrícola/comercial pero inferiores a los límites para uso industrial, todas ellas pertenecientes a la región de Zacatecas (las muestras

2,13,15,16, 19, 22, 27, 28 y 29 por alto contenido en As y la muestra 29 también por alto contenido en Pb). El resto de las muestras y elementos se encuentran en concentraciones inferiores al límite para uso agrícola/comercial/residencial.

- El porcentaje de movilizables proporcionó altos valores para Cr, Cu, Zn, As y Pb entre 70 y 90% de forma general mientras que para el Ni los porcentajes son inferiores al 50%. Algunas muestras destacaron por sus altos porcentajes de movilizables en As y Cr.
- Se llevaron a cabo también análisis multivariantes, Análisis de Componentes Principales y Análisis de Conglomerados; tanto para los resultados de Fluorescencia de Rayos X como para los de ICP-MS. Estas técnicas han permitido encontrar una serie de relaciones entre suelos y/o elementos, observándose coincidencias entre ambas técnicas. Las conclusiones principales se encuentran recogidas en los siguientes puntos:
 - ❖ Cr y Ni presenta una alta correlación, al igual que el Cd y Pb, quedando separados del Cu, Zn y As. Las relaciones entre el resto de los elementos no son tan claras. En función de la aplicación de ACP o AC se observa una menor o mayor correlación del Cu y As con el Zn, siendo mayor en el caso del AC.
 - ❖ Las distintas zonas de muestreo no presentan diferencias claras, la muestra de Nuevo León se encuentra apartada del resto, pero debido a que solo disponemos de una muestra de esta zona no es posible generalizarlo y asegurar que el resto de la zona se comporte de forma similar.
 - ❖ Los componentes mayoritarios proporcionan tres zonas altamente diferenciadas según como se correlacionan, por un lado, Ca, S, P, y K correlacionadas entre sí, por otro, Si, Na y Al también correlacionadas entre sí, y, por último, Mn, Fe, Mg y Ti.

CAPITULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Chaney, R. L. (2010) 'The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects', *Journal of Environment Quality*, 20(4), p. 876. doi: 10.2134/jeq1991.00472425002000040028x.
- Cullity, B. D. (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*. 3^a. Prentice Hall.
- Haschke, M. (2014) *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-04864-2.
- IUPAC (2018) 'IUPAC Glossary of Terms Used in Toxicology, 2nd Edition IUPAC Recommendations, 2007'. U.S. National Library of Medicine, (Heavy metal). Available at: <https://envirotoxico.nlm.nih.gov/toxicology-glossary-h.html> (Accessed: 24 April 2019).
- Jacobson, M. C. *et al.* (2006) *Earth System Science FROM BIOGEOCHEMICAL CYCLES TO GLOBAL CHANGE*. Elsevier Academic Press.
- Nič, M. *et al.* (eds) (2009) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC. doi: 10.1351/goldbook.
- Olsen, E. D. (1986) *Metodos Ópticos de Análisis*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A. and Lopez Sanchez, J. F. (2008) 'A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials', *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1–4), pp. 291–333. doi: 10.1007/ss11270-007-9564-0.
- Rodriguez Gallego, M. (1982) *La Difracción de los Rayos X*. 1^a. Pearson Alambra.
- Sacchi, E., Mallen, L. and Facchinelli, A. (2001) 'Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils', *Environmental Pollution*, 114(3), pp. 313–324.
- Secretaría de Economía, Z. (2017) 'Panorama Minero del estado de Zacatecas', *Mexicano, Servicio Geológico*, 1, p. 63.
- SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES (1999) 'NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.', *Diario Oficial de la*

Federación.

Taverniers, I., De Loose, M. and Van Bockstaele, E. (2004) 'Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(8), pp. 535–552. doi: 10.1016/j.trac.2004.04.001.

Tchounwou, P. B. *et al.* (2012) 'Heavy Metals Toxicity and the Environment', *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, p. 133. doi: 10.1007.

U.S. EPA (2007) *Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils*. Revision 1. Washington, DC.

VIM (Vocabulario Internacional de Metrología). 3ª edición (2012). Centro Español de Metrología.

CAPITULO 7

ANEXOS

ANEXO 1: Resultados completos de la caracterización por DRX

Tabla 27-Resultados completos DRX

<u>Muestra 1</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Anfibol (Horblenda...)	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	B
<u>Muestra 2</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Moscovita	H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
<u>Muestra 3</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	I
<u>Muestra 4</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Calcita	CaCO ₃	I
<u>Muestra 5, 6, 7, 8, 12, 13, 30, 31</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Calcita	CaCO ₃	I
Hematite	Fe ₂ O ₃	I
<u>Muestra 9,10,11,22</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	I
<u>Muestra 14</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	A
Plagioclasas (Albita, Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Heulandita	Ca(Si ₇ Al ₂)O ₁₈ · 6H ₂ O	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	I

<u>Muestras 15</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Moscovita	H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Calcita	CaCO ₃	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
<u>Muestra 16</u>		
Calcita	CaCO ₃	A
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	I*
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	I**
<u>Muestra 17</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Moscovita	H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	I
<u>Muestra 18</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	I
<u>Muestra 19</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Calcita	CaCO ₃	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	I
Magnetita	Fe ₃ O ₄	I
<u>Muestras 20</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Calcita	CaCO ₃	I
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	I
<u>Muestra 21,23</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	B
Plagioclasas (Albita, Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Moscovita	H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Montmorillonita	Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...)	(Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Heulandita	Ca(Si ₇ Al ₂)O ₁₈ · 6H ₂ O	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	I
<u>Muestra 24</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	M*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Dolomita	CaMgCO ₃	B
Clorita	(Mg,Fe,Al)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	B**

Piroxeno (augite...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Hematite	Fe_2O_3	B
Anfibol (Horblenda...)	$Ca_2 Mg_5 Si_8 O_{22} (OH)_2$	I
<u>Muestra 25</u>		
Cuarzo	SiO_2	A
Calcita	$CaCO_3$	A
Plagioclasas (Albita, Anortita)	$(CaNa)AlSi_3O_8$	B*
Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$	B *
Montmorillonita	$Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B**
Piroxeno (augite...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Hematite	Fe_2O_3	I
<u>Muestra 26</u>		
Cuarzo	SiO_2	A
Calcita	$CaCO_3$	M
Plagioclasas (Albita...)	$(CaNa)AlSi_3O_8$	B*
Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$	B *
Montmorillonita	$Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B
Piroxeno (augite...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
<u>Muestra 27</u>		
Cuarzo	SiO_2	A
Plagioclasas (Albita, Anortita)	$(CaNa)AlSi_3O_8$	B*
Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$	B *
Montmorillonita	$Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B**
Piroxeno (augite...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Hematite	Fe_2O_3	I
<u>Muestra 28</u>		
Cuarzo	SiO_2	A
Plagioclasas (Albita...)	$(CaNa)AlSi_3O_8$	M*
Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$	B *
Piroxeno (augite...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Anfibol (Horblenda...)	$Ca_2 Mg_5 Si_8 O_{22} (OH)_2$	B
Montmorillonita	$Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B**
Hematite	Fe_2O_3	I
<u>Muestra 29</u>		
Calcita	$CaCO_3$	A
Cuarzo	SiO_2	A
Plagioclasas (Albita...)	$(CaNa)AlSi_3O_8$	B*
Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$	B*
Piroxeno (augita...)	$(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Montmorillonita	$Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	I**
Kaolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	I
Hematite	Fe_2O_3	I
* Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.		
** Arcillas identificadas con las reservas comunes a estos minerales		

