



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

### **Interpretación multivariante de la composición elemental de rocas sedimentarias**

*Autora: Mónica Salamanca Verdugo.*

*Tutor/es: Marisol Vega Alegre / José M. Góngora*



A mis padres y mi hermana.



## **Agradecimientos:**

En primer lugar, agradecer a Marisol Vega Alegre, mi tutora en este trabajo, por su gran ayuda y dedicación en la realización de este Trabajo de Fin de Máster y su preocupación y atención en todo momento. Además de ser una tutora y profesora extraordinaria también es una gran persona a nivel personal.

En segundo lugar, agradecer a José Matías Góngora de la Universidad Nacional de Tucumán (Argentina), quien fue quien nos dio la posibilidad de colaborar en un proyecto de investigación geoquímico proporcionando las muestras analizadas en este trabajo. Sin su apoyo no se podría haber hecho este trabajo.

También agradecer a la Universidad de Valladolid y en especial al Departamento de Química Analítica, por permitirme llevar a cabo la parte experimental en sus laboratorios contando con la ayuda de Charo y Paco. Por otro lado, agradecer al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Valladolid por ceder sus instalaciones, equipos y sobre todo tiempo en la realización de este trabajo, en especial a Begoña y Salva, por su dedicación, haciendo que aprendiera el fundamento de cada técnica empleada.

Por último, quiero agradecerles a mis padres, hermana, pareja y a toda mi familia y amigos por ayudarme y apoyarme en todo momento durante este año de Máster.

Muchas Gracias a todas las personas que de una manera u otra habéis participado en mi formación como Química y sobre todo como persona.



## Resumen

Los sedimentos juegan un papel muy importante como medio de transporte de materiales y como sumidero y reservorio de ETTs (Elementos Traza Tóxicos) debido a su baja biodegradabilidad y a su persistencia en el medio. La procedencia de los ETTs puede ser natural, asociada a la geoquímica de la roca madre y a la actividad volcánica de la región, o antropogénica, como consecuencia de actividades humanas como minería, industria o agricultura.

El conocimiento de la geoquímica de los sedimentos, además de facilitar la comprensión de los efectos de los procesos químicos naturales o antrópicos sobre el medio ambiente, permite conocer los fenómenos de transporte de partículas y de movilización y dispersión de ETTs, y predecir así el riesgo medioambiental debido a la carga metálica del sedimento.

En este trabajo se han estudiado sedimentos procedentes de dos provincias argentinas, Salta y Santa Cruz, ambas ubicadas en ambientes sedimentarios similares. Se tomaron muestras de cuatro zonas no alteradas por actividad antrópica de la provincia de Salta, espaciadas de 2 a 5 metros verticalmente de la misma columna estratigráfica, y se compararon con muestras no alteradas de la provincia Santa Cruz para estudiar si había diferencias y similitudes significativas geoquímicas entre zonas alejadas (1300 km aprox.), con diferente historia geológica.

Los elementos mayoritarios se analizaron por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y los elementos a nivel de trazas o ultratrazas por ICP-MS, empleando un tratamiento de muestras ácido siguiendo la norma US-EPA 3052. Los resultados experimentales se analizaron mediante herramientas estadísticas univariantes y multivariantes para tener una mejor visualización de la variabilidad espacial en la composición química de los sedimentos.

El análisis univariante (gráficos *box plot*) ha demostrado que hay ciertas diferencias según la zona en la composición elemental de los sedimentos investigados, sobre todo, las muestras de la provincia Santa Cruz difieren del resto de muestras tomadas en la provincia de Salta en el contenido de elementos mayoritarios como Fe, K, Mn, Na, P, S y Ti. Para el resto de los elementos minoritarios, traza y ultratrazas no se ha observado gran variabilidad espacial.

El análisis multivariante (análisis clúster jerárquico y análisis en componentes principales) ha permitido agrupar variables y muestras por su similitud, y relacionar las diferentes zonas espaciales con la composición de los sedimentos. Las diferencias composicionales más acusadas se han observado entre las muestras de las dos provincias, Salta y Santa Cruz, evidenciando diferencias en la geoquímica de ambas regiones. No obstante, dentro de las muestras procedentes de Salta también se ha observado una débil variabilidad, debida probablemente a la presencia de estratos sedimentarios con composición geoquímica ligeramente diferente.

Por último, se ha comparado la composición elemental de las muestras de sedimentos con la composición media de la corteza terrestre mediante el cálculo del factor de enriquecimiento. De los resultados numéricos puede extraerse que los sedimentos analizados en este trabajo no están anormalmente enriquecidos en elementos tóxicos o potencialmente tóxicos, luego no constituyen un riesgo inmediato para el medio ambiente.



## **Abstract**

Sediments play a very important role as a means of transporting materials and as a sink and reservoir of TTEs (Toxic Trace Elements) due to their low biodegradability and their persistence in the environment. The origin of the ETTs can be natural, associated with the geochemistry of the parent rock and the volcanic activity of the region, or anthropogenic, because of human activities such as mining, industry or agriculture.

The knowledge of sediment geochemistry, in addition to facilitating the understanding of the effects of natural or anthropic chemical processes on the environment, allows to know the phenomena of particle transport and mobilization and dispersion of TTEs, and thus to predict the environmental risk due to the sediment metal load.

In this work, sediments from two Argentine provinces, Salta and Santa Cruz, both located in similar sedimentary environments, have been studied. Samples were taken from four zones not altered by anthropic activity in the province of Salta, spaced 2 to 5 meters vertically from the same stratigraphic column, and compared with undisturbed samples from the province of Santa Cruz, to study if there are significant differences and geochemical similarities between remote areas (1300 km approx.), with different geological history.

Major elements were determined by X-ray fluorescence (XRF) and trace and ultratrace elements by ICP-MS, after total sample dissolution following the US-EPA 3052 standard method. The experimental results were analyzed by univariate and multivariate statistical tools to have a better visualization of the spatial variability in the chemical composition of the sediments.

The univariate analysis (box plots) has shown that there are certain differences according to the zone in the elemental composition of the sediments investigated, especially, the samples from Santa Cruz province differ notably from the rest of samples collected from Salta province in the contents of major elements such as Fe, K, Mn, Na, P, S and Ti. For the rest of minor, trace and ultratrace elements, large spatial variability has not been observed.

The multivariate analysis (hierarchical cluster analysis and principal component analysis) has allowed grouping variables and samples by their similarity and relate the different spatial zones with the composition of the sediments. The most marked compositional differences

have been observed between the samples of the two provinces, Salta and Santa Cruz, showing differences in the geochemistry of both regions. However, within the samples from Salta also a weak variability has been observed, probably due to the presence of sedimentary strata with slightly different geochemical composition.

Finally, the elemental composition of the sediment samples was compared with the average composition of the earth's crust by calculating the enrichment factor. From the numerical results it can be extracted that the sediments analyzed in this work are not abnormally enriched in toxic or potentially toxic elements, then they do not constitute an immediate risk to the environment.

## ÍNDICE

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1. La importancia de los sedimentos. ....	3
1.2. Efecto medioambiental de elementos traza tóxicos en sedimentos. ....	5
<b>2. Objetivos</b> .....	11
<b>3. Materiales y Métodos</b> .....	15
3.1. Zona de estudio y procedimiento de muestreo. ....	17
3.2. Procedimientos analíticos.....	21
3.2.1. Fluorescencia de Rayos X.....	21
3.2.2. Disolución de las muestras.....	24
3.2.3. Determinación de elementos traza por ICP-MS. ....	26
3.3. Técnicas quimiométricas multivariantes.....	27
3.3.1. Análisis en componentes principales .....	27
3.3.2. Análisis de conglomerados .....	29
3.3.3. Tratamiento de datos. ....	30
<b>4. Resultados y Discusión</b> .....	31
4.1. Estadística descriptiva y análisis univariante de los resultados experimentales. ....	33
4.2. Interpretación de los resultados mediante análisis multivariante.....	38
4.2.1. Análisis clúster. ....	38
4.2.2. Análisis en componentes principales. ....	40
4.3. Abundancia relativa de los elementos en los sedimentos. ....	45
<b>5. Conclusiones</b> .....	49
<b>6. Bibliografía</b> .....	53



# **Capítulo 1**

## **Introducción**



### 1.1. La importancia de los sedimentos.

El sedimento es un material sólido formado por partículas de diferentes tamaños, que se acumula sobre la superficie terrestre (litósfera) derivado de las acciones de procesos y fenómenos que actúan en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (vientos, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos, acciones de organismos vivos, etc.).

Los sedimentos pueden permanecer estables durante largos períodos hasta consolidarse en rocas. También pueden ser movidos por fuerzas naturales como el viento o escurrimiento de agua, ya sea en superficie, inmediatamente después de las lluvias, o por cursos de agua.

Las rocas pueden ser clasificadas en tres grandes grupos: rocas sedimentarias, rocas ígneas y rocas metamórficas.

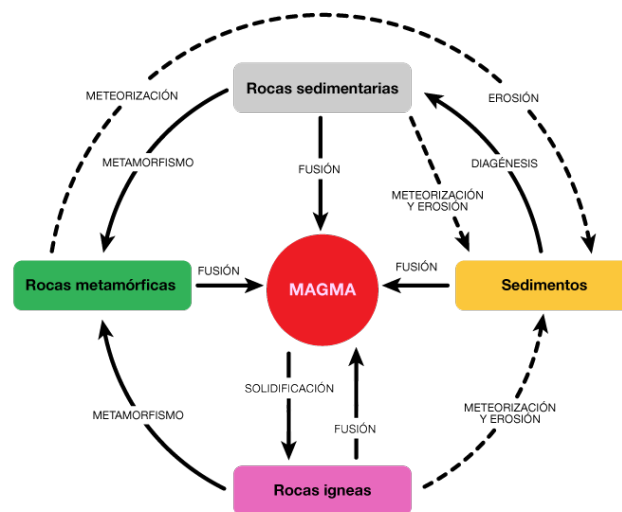


Figura 1. Ciclo de las rocas.

Las rocas sedimentarias, en las que se centra este estudio, se originan por acumulación de sedimentos hasta llegar a formar un material más o menos consolidado. Se encuentran formando estratos o capas y cubren más del 75% de la superficie terrestre. Las rocas sedimentarias se dividen a su vez en detríticas y no detríticas.

- Rocas sedimentarias detríticas

Se forman a partir de la sedimentación de fragmentos de otras rocas después de una fase de transporte. La clasificación de estas rocas se basa en los tamaños y la forma de los fragmentos que las componen. Dentro de este grupo se encuentran areniscas (entre 0.06 y 2 mm), limos y arcillas (inferiores a 0.06 mm) y conglomerados (mayores de 2 mm).

Los conglomerados y, sobre todo, las areniscas pueden ser utilizados, si sus características de durabilidad son buenas, como piedra de construcción. Las arcillas son utilizadas en cosmética y también se emplean como material de construcción para fabricar ladrillos y cerámicas. Otra de las aplicaciones es su uso como materia prima para la construcción y para la fabricación de piezas de alfarería tradicional, de loza y de porcelana. Además, por sus propiedades impermeabilizantes se usan para la absorción de productos contaminantes, para el filtrado en la industria, etc.

- Rocas sedimentarias no detríticas

Son formadas a partir de la precipitación de determinados compuestos químicos en soluciones acuosas o bien por acumulación de sustancias de origen orgánico. Un tipo muy común es la roca caliza, formada en su mayor parte por la precipitación de carbonato cálcico o por la acumulación de fragmentos esqueléticos (corales, gasterópodos, etc.). En estas rocas es frecuente observar la presencia de estos restos que constituyen los fósiles. Las dolomías es otro tipo de roca que se diferencia de la anterior por tener en su composición química, además de carbonato y calcio, un porcentaje alto de magnesio. Una de las rocas más importantes son los yesos, originados por la precipitación de sulfato cálcico. Las calizas son un material utilizado para la fabricación de cemento y la cal usada en construcción. El yeso se utiliza para el revestimiento de paramentos y la fabricación de escayolas. Los carbones y petróleos son rocas sedimentarias no detríticas ya que se originan a partir de la acumulación de restos de materia orgánica. Los carbones proceden de restos vegetales y el petróleo procede del plancton marino. Poseen un enorme interés económico dado su poder calorífico y de creación de energía por su combustión (CiudadCiencia, CSIC, FECYT).

Además de sus numerosas aplicaciones, las rocas sedimentarias ofrecen importante información sobre las variaciones ambientales a lo largo de las eras geológicas.



Algunos estratos sedimentarios están enriquecidos en determinados elementos y minerales de interés económico, por lo que su identificación y cuantificación es importante, tanto desde el punto de vista medioambiental como del económico.

En particular, los elementos de tierras raras (REEs, rare earth elements) son actualmente muy codiciados. El desarrollo tecnológico de los últimos veinte años ha disparado la demanda de las tierras raras y de sus aleaciones, utilizadas en artículos tan diversos como memorias de ordenador, DVD, baterías recargables, convertidores autocatalíticos, teléfonos móviles, iluminación LED, superconductores, aditivos para vidrio, materiales fluorescentes, paneles solares o agentes de imagen de resonancia magnética. Estos metales tienen muchas propiedades similares y eso a menudo hace que se encuentren juntos en depósitos geológicos. Por tanto, la búsqueda de depósitos geológicos ricos en REEs ha despertado un gran interés. Entre los países que producen y tienen las reservas de minas mundiales más grades se encuentran China, Vietnam y Brasil (Balaram, 2019; U.S. Geological Survey, 2018).

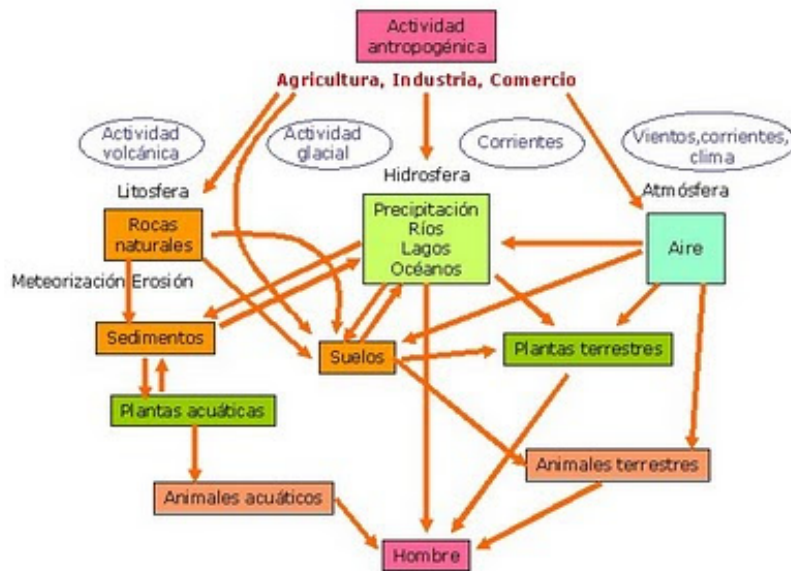
## **1.2. Efecto medioambiental de elementos traza tóxicos en sedimentos.**

Los elementos traza tóxicos (ETTs) engloban varias familias de elementos químicos como metales pesados o metaloides, entre los que destacan por su toxicidad el Cd, As, Cr, Pb o Hg, así como los elementos pertenecientes al grupo de actínidos y lantánidos, considerados como “tierras raras” como, por ejemplo, Ce, Dy, Er y Tb, entre otros.

Estos elementos están en relativa baja concentración en la corteza terrestre, encontrándose en general a nivel de trazas y ultratrazas. Los elementos traza tienen dos orígenes, geogénico y antropogénico. Los elementos de origen geogénico provienen de causas naturales como pueden ser una actividad volcánica o lixiviación natural. Los ETTs antropogénicos derivan de residuos clasificados como “peligrosos”, procedentes de la minería, agricultura o actividades industriales (Baena, 2008). La Figura 2 esquematiza el ciclo de los metales pesados en la naturaleza.

La presencia de dichos elementos tóxicos en el medio ambiente es una gran amenaza para el ser humano (Zhang et al., 2012). Las actividades económicas han favorecido la generación de residuos potencialmente tóxicos que, a elevadas concentraciones, pueden tener a largo y

corto plazo efectos nocivos sobre la salud humana y llevar consigo desequilibrios ecológicos. Además, la peligrosidad de los ETTs es mayor al no ser química ni biológicamente degradables ya que, una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante largo tiempo.



**Figura 2. Ciclo geoquímico de los metales pesados en el medio ambiente.**

Los residuos generados por la minería y la industria son la principal fuente de contaminación ambiental que ha provocado que los elementos se encuentren en cantidades y formas químicas especialmente peligrosas (Cala-Rivero et al., 1985; Abdelrahman y Al-Ajmi, 1994; Kabata-Pendias, 1995; Cajuste y Laird, 2000). Como consecuencia de ello, se han contaminado grandes superficies de tierra y agua con estos elementos, causando grandes problemas de salud pública y medioambientales, siendo este tipo de contaminación una de las más problemáticas a nivel mundial (Cartaya et al, 2011).

Conocido el problema medioambiental que representan los ETT, derivado de su carácter persistente y no biodegradable que provoca su acumulación e integración en la red trófica y en los ciclos biogeoquímicos, surge la necesidad de determinar y controlar el grado de contaminación de los sedimentos. Muchos países han establecido unos valores de referencia permitidos para cada uno de estos metales en suelos, lo que ha permitido la mejor planificación y gestión ambiental y se ha convertido en una forma de control de las entidades ambientales que permite evaluar los impactos. Por lo cual depende del metal la

diferente disponibilidad e impacto dependiendo de sus características fisicoquímicas (Flores et al., 2011).

Por tanto, el análisis geoquímico de sedimentos permite investigar el grado de contaminación y el riesgo ecotóxico, así como determinar las fuentes principales de contaminación (Shafie et al., 2013; Paramasivam et al., 2015; Ji et al., 2016).

Para evaluar el riesgo ecotóxico de los sedimentos y el grado de contaminación, se han desarrollado diversas metodologías basadas en relacionar la concentración de metales presentes en el sedimento con un valor de fondo, el cual puede ser definido como la concentración natural en materiales similares no contaminados o la concentración media del elemento en la corteza terrestre o en un área delimitada del planeta.

El factor de enriquecimiento (EF) y el índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ) son dos índices ampliamente utilizados para evaluar el grado de contaminación en sedimentos y determinar si los niveles de metales presentes tienen un origen natural o antropogénico (del Águila Juárez et al., 2005; Hernández Crespo, 2013; Shafie et al., 2013; Serra et al., 2014; Ji et al., 2016).

El índice de geoacumulación permite evaluar cuantitativamente la contaminación de los sedimentos por metales traza. Este índice se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right) \quad [Ec. 1.1]$$

donde  $C_n$  es la concentración del metal examinado en el sedimento,  $B_n$  la concentración geoquímica del metal encontrado en la corteza terrestre y 1.5 el factor de corrección para minimizar el efecto de las variaciones litológicas en los suelos que afectan localmente la concentración de fondo.

El índice de geoacumulación categoriza el grado de contaminación de los sedimentos desde no contaminados a fuertemente contaminados. En la Tabla 1 (Muller, 1969) se observan diferentes tramos o rangos de valores de este índice, que se correlacionan con la gravedad de la contaminación de un suelo o sedimento por un elemento dado.

**Tabla 1. Clasificación de los sedimentos según el índice de geoacumulación.**

Valor de $I_{geo}$	Clases de $I_{geo}$	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	De moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

Un índice alternativo para evaluar la contaminación del suelo, roca o sedimento por un metal es el factor de enriquecimiento, que reduce el sesgo causado por el tamaño del grano y la mineralogía al usar datos normalizados (Sutherland, 2000; Buat-Menard et al., 1979; Lee et al., 1997). El factor de enriquecimiento se calcula como:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_i}{C_n}\right)_{muestra}}{\left(\frac{C_i}{C_n}\right)_{corteza}} \quad [Ec. 1.2]$$

siendo los términos  $\left(\frac{C_i}{C_n}\right)_{muestra}$  y  $\left(\frac{C_i}{C_n}\right)_{corteza}$  la relación entre la concentración del elemento  $C_i$  con respecto al elemento elegido como referencia. Los elementos de referencia se eligen normalmente debido a su menor variabilidad en la corteza terrestre y a su elevada concentración en el sedimento (Wang et al., 2015). Como elementos normalizadores se suelen tomar Al, Si, Fe o Sc.

**Tabla 2. Clasificación de los sedimentos según el factor de enriquecimiento.**

Clases de EF	Grado de enriquecimiento
$EF < 2$	Enriquecimiento mínimo o ausencia de contaminación
$2 < EF < 5$	Enriquecimiento moderado
$5 < EF < 20$	Enriquecimiento significativo
$20 < EF < 40$	Muy enriquecido
$EF > 40$	Enriquecimiento extremadamente alto

El factor de enriquecimiento utiliza la escala propuesta por Sutherland (Sutherland., 2000), que se muestra en la Tabla 2, para clasificar suelos y sedimentos en relación con su contenido de un metal dado (Dai et al, 2018; Escareño-Juarez et al, 2019).

Por tanto, la cuantificación de estos elementos permite establecer los niveles característicos en ese ambiente y revelar situaciones anómalas de concentraciones que podrían afectar a los organismos de ese ecosistema o convertirse en una amenaza para la salud humana (Gutiérrez-Galindo et al., 1999; Botello et al., 1996).



## **Capítulo 2**

### **Objetivos**





El análisis geoquímico de los sedimentos permite conocer la composición del sustrato rocoso y ayuda a la comprensión de los procesos de erosión, transporte y sedimentación de materiales, así como el efecto de las distintas actividades antropogénicas desarrolladas en el entorno y la variación de las condiciones ambientales a través de las diferentes eras geológicas.

Este trabajo se ha centrado en la determinación de la concentración de elementos traza potencialmente tóxicos, ETTs, en sedimentos, con especial atención en metales pesados y tierras raras, con un doble objetivo:

- Identificar la presencia de niveles anormalmente elevados de ETTs que pudieran suponer un riesgo ambiental elevado o bien resultasen de interés económico o tecnológico que justifique su futura explotación.
- Elucidar las relaciones entre los elementos analizados y buscar similitudes composicionales entre las muestras que puedan ayudar a la comprensión de los procesos geológicos en la región investigada.

El estudio se ha centrado en dos cuencas sedimentarias ubicadas en las provincias de Salta y Santa Cruz, Argentina, con ambientes sedimentarios similares. La comparación de estas cuencas reviste interés porque pueden ofrecer información relevante sobre las variaciones ambientales a lo largo de las eras geológicas en zonas con distinta climatología, que pueden resultar clave para comprender la evolución geológica de la región.

Para alcanzar dichos objetivos el estudio se ha dividido en las siguientes etapas:

- Caracterizar geoquímicamente los sedimentos mediante el análisis de contenidos totales de elementos mayoritarios y traza, empleando técnicas analíticas diversas (FRX, ICP-MS).
- Poner a punto un procedimiento de digestión de las muestras, siguiendo la norma US-EPA 3052 (extracción con HNO<sub>3</sub>, HCl y HF) y aplicarlo a la determinación de los contenidos totales mediante Espectrometría ICP-MS.

- Evaluar el riesgo medioambiental del sedimento mediante el cálculo de índices que estiman el grado de enriquecimiento de los materiales en diferentes elementos traza, respecto a los contenidos promedios en la corteza terrestre.
- Interpretar los resultados analíticos y encontrar agrupaciones y diferencias entre los distintos elementos y las zonas de muestreo mediante el uso de técnicas quimiométricas univariantes (estadística descriptiva, diagramas de cajas y bigotes o *box-plots*) y multivariantes (Análisis de Componentes Principales y Análisis de Conglomerados Jerárquicos).

## **Capítulo 3**

### **Materiales y Métodos**



### 3.1. Zona de estudio y procedimiento de muestreo.

Las dos áreas de estudio del presente trabajo se localizan, respectivamente, al norte del Valle de Santa María, ubicada en la provincia de Salta, en las cercanías del límite provincial tucumano-salteño, y en Estancia Cholita, en la provincia de Santa Cruz. La Figura 3 muestra la ubicación de ambas zonas dentro de Argentina.



**Figura 3. Zona de estudio.**

Salta, la capital de la provincia con el mismo nombre, es una de las ciudades más pobladas del país con más de 530.000 habitantes. Se encuentra ubicada al este de la cordillera de los Andes, en el Valle de Lerma, y cruzada por el río Arenales que divide la ciudad en centro, norte y sur. El clima de este territorio se caracteriza por el frío y su aridez, por las bruscas variaciones térmicas entre el día y la noche y, en las zonas más elevadas, por una escasa vegetación natural.

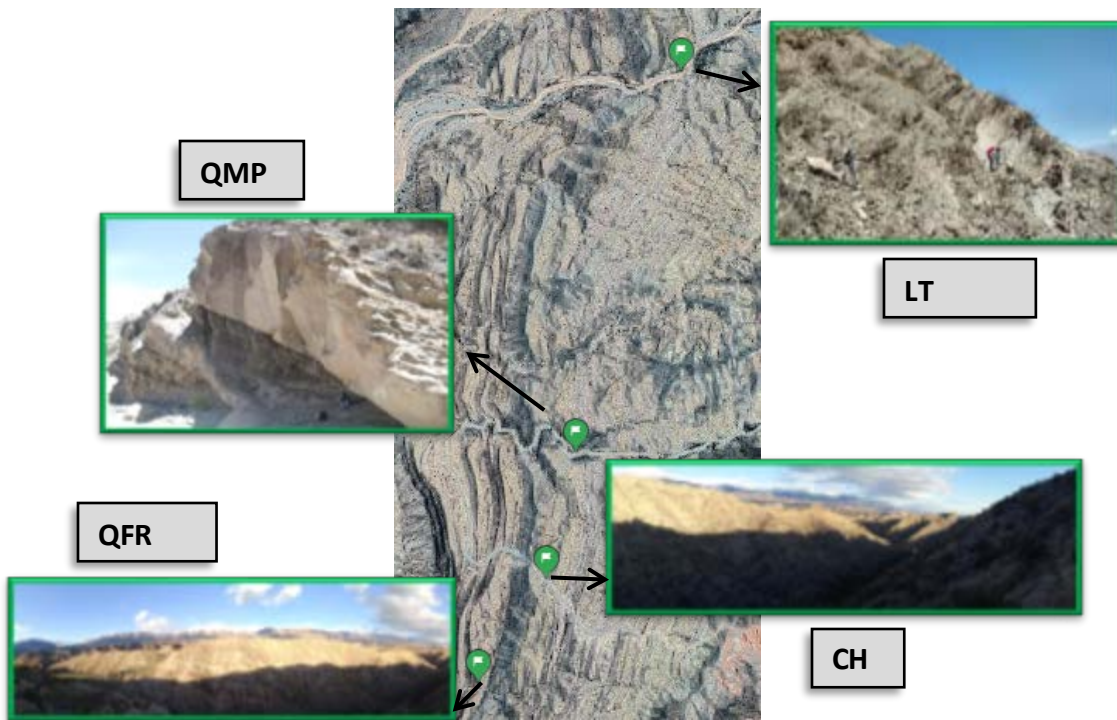


Figura 4. Zonas de muestreo de la provincia de Salta.

Dentro de la provincia de Salta se han elegido cuatro zonas de muestreo que se muestran en la Figura 4. El acceso a la zona de estudio se realiza desde las cercanías de la localidad de Tolombón, situada en el sur de la provincia de Salta, por una antigua picada de la línea sísmica realizada por Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF). En la Figura 5 se muestra la estratigrafía y principales sedimentos de cada formación.

La toma de muestras se realizó sobre la sección media de la Formación San José, compuesta por depósitos de arcilitas, pertenecientes al grupo de las arcillas, que se componen de montmorillonita con calcita y cuarzo, y margas verdes, roca mixta compuesta de arcilla y caliza, laminadas o en estratos de poco espesor alternadas con areniscas lenticulares. La Formación San José es una unidad muy rica en asociaciones fosilíferas.

Las cuatro zonas de muestreo, situadas al Norte del Valle de Santa María, son de norte a sur las siguientes: Quebrada de Las Totoritas, **LT** (Figura 6); Quebrada de Mal Paso, **QMP**; Quebrada Sin Nombre, **QFR**; camino en construcción a Hualinchay, **CH**.

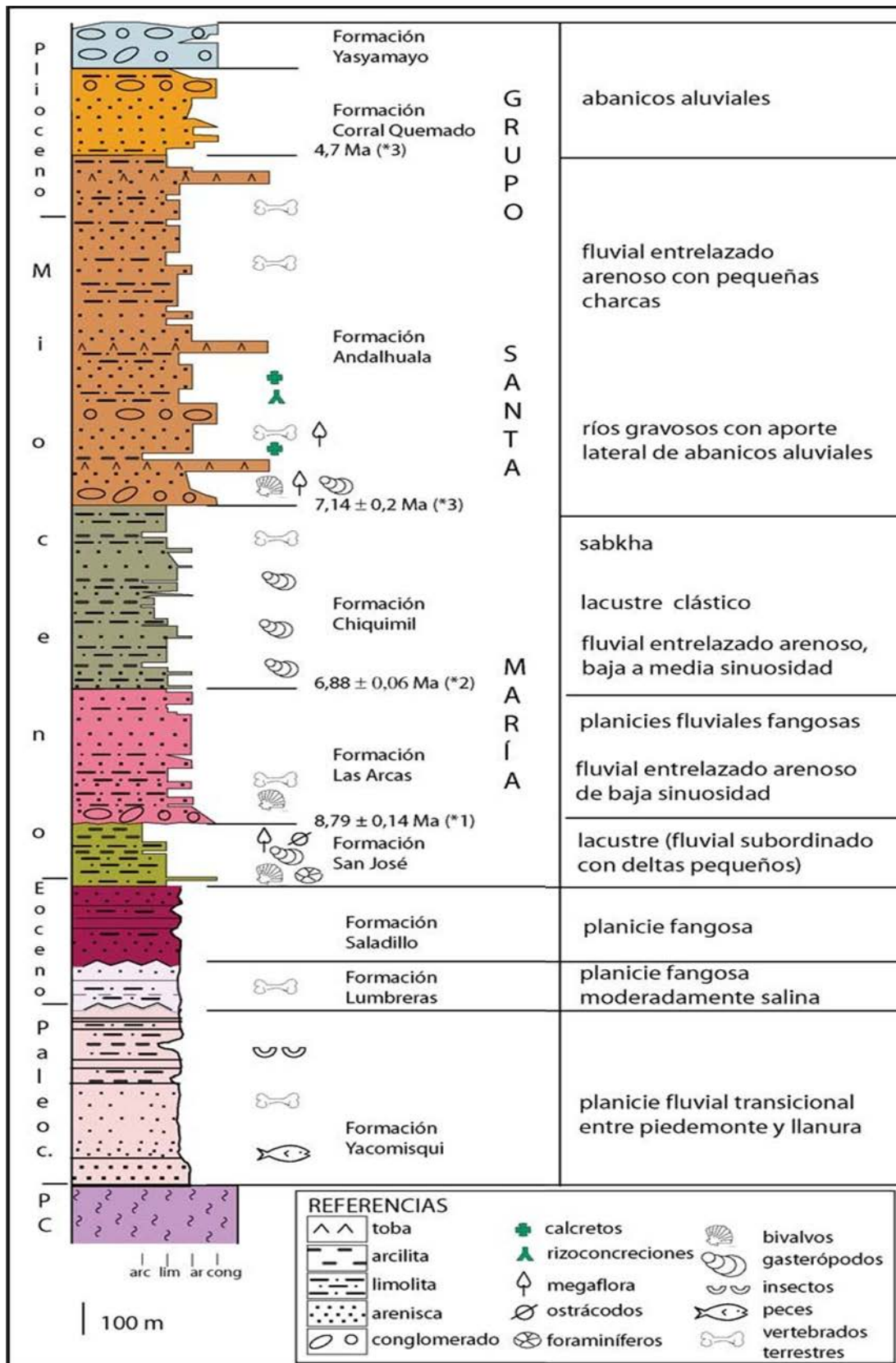
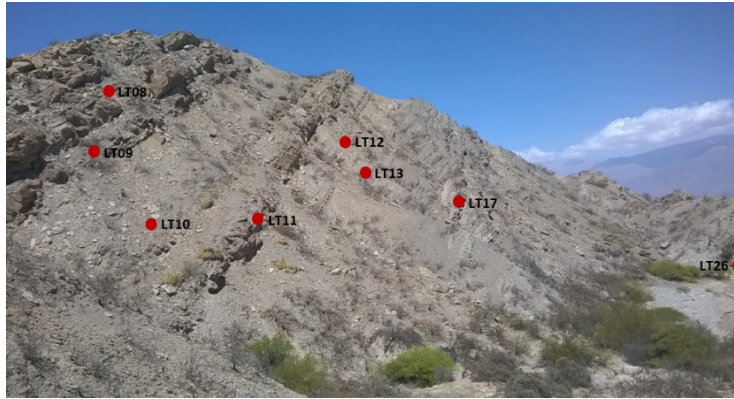


Figura 5. Columna estratigráfica Grupo Santa María.



**Figura 6. Puntos de muestreo en Quebrada de Las Totoritas.**

En la quebrada de Las Totoritas y quebrada de Mal Paso se identifican dos secuencias principales dentro de esta formación, una fuertemente clástica y otra compuesta de calizas, areniscas y pelitas, siendo la primera interpretada como un sistema de ríos entrelazados (*braided*) con desarrollo de barras arenosas, y la segunda como un ambiente dinámico representado por un sistema deltaico lacustre dominado por los ríos. (Díaz y Georgieff, 2013; Góngora et al., 2014).

La provincia Santa Cruz se encuentra ubicada en el extremo sur del sector continental del país. Existen dos tipos de clima que conviven en este territorio: el clima árido del centro y este y el clima frío húmedo del oeste. En general, el clima de la región de estudio es árido y frío con temperaturas muy bajas casi todo el año, con lluvias insuficientes y fuertes amplitudes térmicas, y con escasa vegetación, como en el valle de Santa María en Salta.

Las muestras de la provincia de Santa Cruz, próximas a Estancia Cholita, se encuentran muy alejadas de los cuatro puntos de muestreo anteriores, pero se relacionan por ser de ambientes sedimentarios similares. De esta forma, se buscan diferencias y similitudes geoquímicas de ambos conjuntos de muestras con diferentes historias geológicas.

Las muestras fueron tomadas dentro de una misma secuencia estratigráfica, espaciadas de 2 a 5 metros verticalmente, y representan diferentes momentos del sistema sedimentario que depositó el sedimento del que luego se formarían las rocas. Por tanto, cada estrato representativo de un proceso sedimentario se muestreó de manera individual, y cada muestra pertenece a diferentes estratos o niveles dentro de la columna sedimentaria. Es



decir, algunas areniscas pueden corresponder a lóbulos deltaicos, otras a canales de ríos, otras a momentos de crecidas, etc.

La toma de muestras se realizó con piqueta de acero, obteniendo fragmentos de entre 5 y 10 cm de diámetro. Se procuró elegir sectores de los estratos que no presenten precipitación de sales ni tránsito de fluidos que puedan alterar la composición química de la roca, es decir, roca no meteorizada. Además, los fragmentos debían ser representativos del total del estrato. Se etiquetó según la familia de roca (ubicación) y posición estratigráfica. Una vez en laboratorio, se fragmentó en astillas de hasta 5 mm con piqueta de acero y fueron debidamente secadas, tamizadas, etiquetadas, envasadas en botes de plástico, y enviadas a la Universidad de Valladolid, donde se trituraron en un molino planetario RETSCH, obteniéndose muestras homogéneas de tamaño de partícula muy fino. Todas las determinaciones analíticas se realizaron sobre las muestras pulverizadas.



**Figura 7. Piqueta de acero para toma de muestras de roca.**

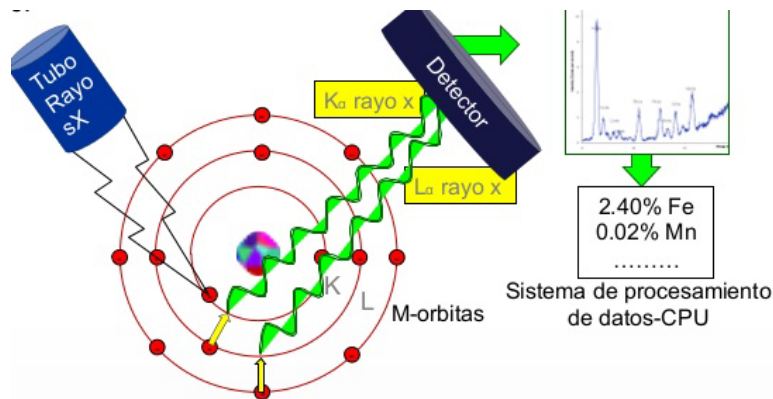
Se recogieron y analizaron un total de 51 muestras, 15 procedentes de la zona LT, 17 de QMP, 4 de QFR, 11 de CH, y 4 etiquetadas como 71-4- de Estancia Cholita.

## **3.2. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS**

### **3.2.1. Fluorescencia de Rayos X**

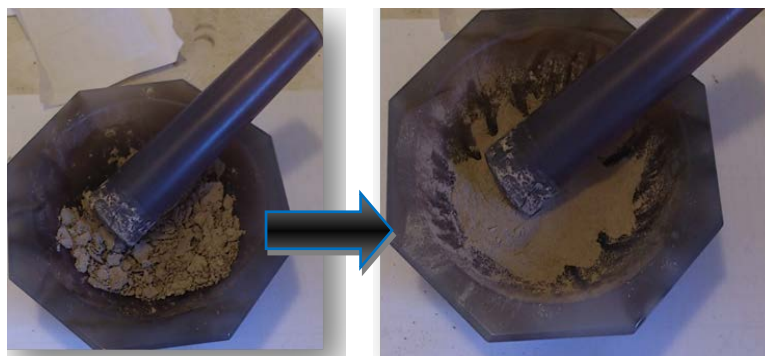
Fundamento: La técnica de fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Cuando los rayos X primarios inciden sobre la muestra, si la energía es suficiente

para arrancar un electrón de las capas internas, el átomo se hace inestable y un electrón de las capas externas pasa a ocupar el lugar del electrón desalojado, dando lugar a una radiación que se denomina rayos X secundarios o radiación fluorescente que es la que se detecta. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal que la difracta en un ángulo  $\theta$  dependiente de su longitud de onda ( $\lambda$ ), de acuerdo con la ley de Bragg,  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$ , siendo  $d$  el espaciado del cristal analizador. Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia. Por último, se procesan los datos en un sistema informático como se puede ver en la siguiente figura.



**Figura 8. Fundamento esquematizado de FRX.**

Preparación de muestra: Esta técnica necesita una preparación de muestra específica en forma de pastilla. Para ello se toman aproximadamente 9 g de muestra seca y pulverizada, se traspasan a un mortero de ágata, como se muestra en la Figura 9. Se añade un aglomerante (Elvacite al 20% en acetona) con el fin de obtener una pastilla consistente y evitar que se rompa. Para ello se añaden 4 mL de aglomerante sobre la muestra en el mortero de ágata. Se remueve y tritura hasta conseguir que la muestra sea totalmente homogénea. Finalmente la mezcla se traspasa a una prensa hidráulica, donde se obtiene una pastilla compacta y homogénea de 40 mm de diámetro, lista para el análisis (Figura 10).



**Figura 9. Procedimiento de molienda.**



**Figura 10. Pastilla para FRX.**

Procedimiento FRX: Previamente al análisis elemental por FRX, una porción de muestra de aproximadamente 1 g se somete a una calcinación en horno de mufla a una temperatura de 1000 °C hasta que la masa permanece, para determinar la cantidad de materia orgánica y humedad presente en la muestra (pérdida al fuego). La pérdida de masa se determinó por diferencia y se expresó en porcentaje. Los resultados de FRX en este trabajo se refieren a muestra calcinada a fin de corregir pequeñas variaciones en las medidas realizadas por FRX causadas por la presencia de cantidades variables de agua y materia orgánica.

La determinación cuantitativa del contenido total de metales se realizó mediante FRX, con la muestra en forma de pastilla, como se ha explicado anteriormente. El análisis se lleva a cabo con un equipo de FRX X BRUKER S8 TIGER situado en el LTI de la UVa (Figura 11). Este equipo tiene como generador de rayos X un tubo catódico de rodio que opera a una potencia de 4 kW. Se trata de un equipo dispersivo de longitudes de onda, y para ello contiene cristales analizadores LiF 200, LiF 220, PET y XS-55. Dependiendo del metal que se va a cuantificar se utilizará uno u otro. La detección de la radiación fluorescente se hace mediante dos detectores: un detector de centelleo para detectar la radiación emitida por metales pesados y un detector proporcional para la radiación emitida por metales ligeros. Por tanto, es un

equipo que se puede utilizar para analizar un amplio rango de metales de la tabla periódica debido a la versatilidad que le proporcionan los dos detectores.



**Figura 11. Equipo FRX X BRUKER S8 TIGER.**

La cuantificación de la radiación emitida se realiza mediante dos bases de datos de BRUKER. Se emplea la base de datos QUANT-EXPRESS que realiza el análisis semicuantitativo de los elementos mayoritarios y, para el análisis cuantitativo, se usa la base de datos GEOQUANT, útil para la determinación de trazas geológicas.

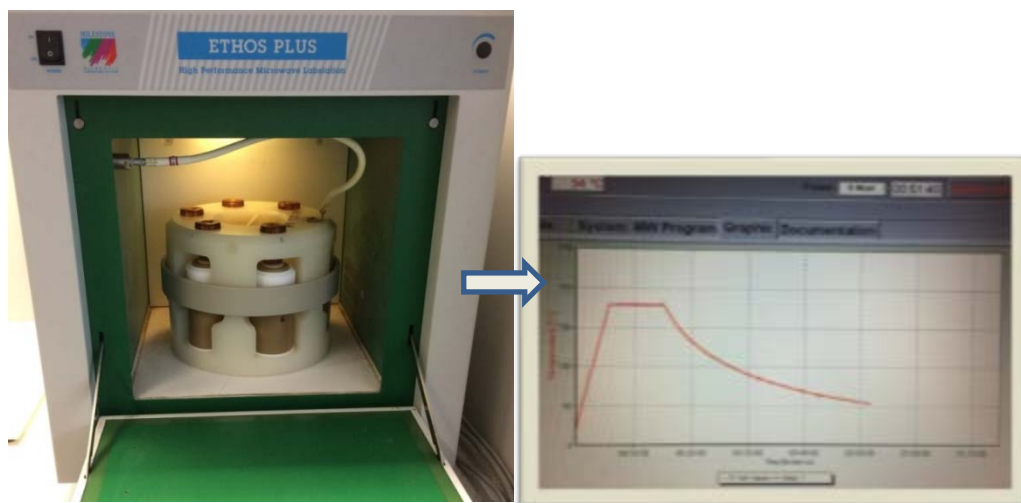
Los elementos que se analizaron por este método fueron: Al, Ba, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sr, Th, Ti, Zn y Zr.

### **3.2.2. Disolución de las muestras.**

Los ETT se disolvieron sometiendo las muestras de sedimento a una digestión ácida asistida por microondas, siguiendo el método EPA 3052 (USEPA, 1996). En recipientes de PTFE se pesaron, con precisión de  $\pm 0.1$  mg, 0.5 g de suelo y se añadieron 5 mL de HNO<sub>3</sub> (65%, Scharlab), 3 mL de HF (48%, Panreac) y 2 mL de HCl (37%, Scharlab). Posteriormente, los recipientes se cerraron herméticamente y se colocaron en el rotor de un digestor de microondas *ETHOS PLUS MILESTONE* (Figura 12).

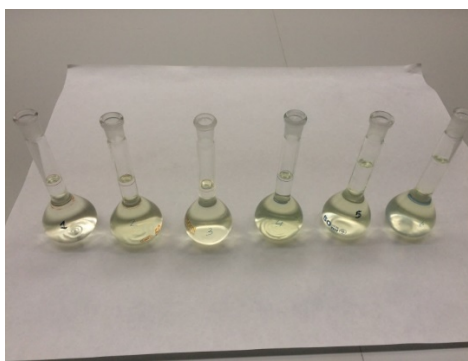
El vaso de control, en el que se introdujo una de las muestras, lleva una sonda de temperatura que permitió el control de la potencia de microondas para mantener la temperatura de digestión en los valores deseados. El programa de digestión se inicia irradiando la cavidad del horno con microondas de forma que la temperatura aumenta a velocidad constante hasta alcanzar  $180 \pm 2$  °C, lo que se consigue en 5,5 min. A continuación, se mantiene la temperatura constante a ese valor durante 9,5 min. Una vez transcurrido ese

periodo, se detiene la irradiación y se deja que las muestras se enfríen por debajo de 40 °C, lo que se consigue al cabo de aproximadamente 1 h.



**Figura 12. Microondas digestor y programa de temperatura.**

Una vez fríos los vasos, se trasvasa cuantitativamente el contenido de estos a matraces aforados de 50 mL, se añaden 35 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99,8%, Panreac) y se enrasa con agua desionizada (Figura 13).



**Figura 13. Muestras disueltas**

Posteriormente, el contenido se trasvasa a tubos y se centrifuga a 3500 rpm durante 10 min. Por último, las disoluciones obtenidas se filtraron mediante filtros de jeringa de PTFE de 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y se guardaron refrigeradas en tubos de policarbonato (*Deltalab*) hasta el momento de su análisis por ICP-MS.

### 3.2.3. Determinación de elementos traza por ICP-MS.

Los elementos traza disueltos se determinaron por ICP-MS en un equipo *Agilent 7500c* ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la UVa (Figura 14), equipado con un detector de masas cuadrupolo y con celda de colisión. Los patrones de calibración se prepararon por pesada y diluciones sucesivas de una disolución patrón multielemental comercial de tierras raras (Sigma) de 50 mg/L para medir lantánidos y actínidos, y de un patrón multielemental conteniendo 1000 mg/L de una variedad de elementos traza (Scharlau). El método de calibración empleado fue el del patrón interno, para minimizar el efecto matriz en las medidas.

El flujo de plasma utilizado fue 15.0 L Ar/min y de 1.50 L Ar/min como gas auxiliar. La presión del nebulizador fue 190 kPa y el tiempo de lavado, 10 s. La bomba del nebulizador tenía una velocidad de 0.15 rps y en la celda de colisión el flujo de gas fue 3.5 mL He/min.

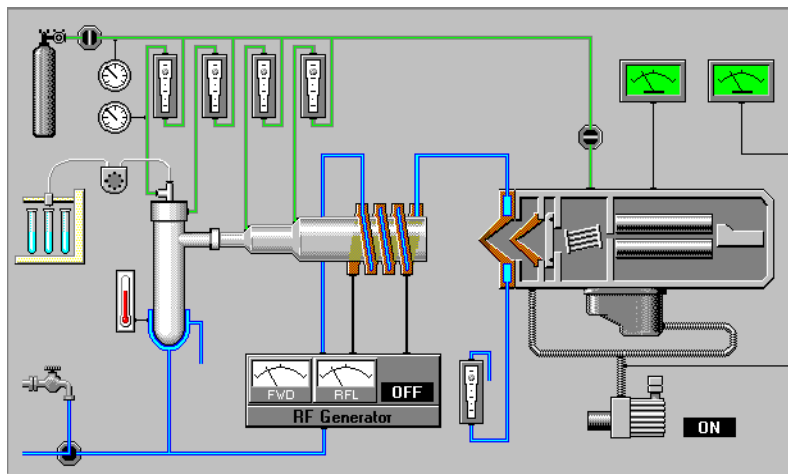


Figura 14. Esquema del equipo de ICP-MS.

Las Tablas 3 y 4 muestran, respectivamente, las masas isotópicas ( $m/z$ ) de las tierras raras y del resto de elementos determinados.

Los resultados se validaron midiendo cada 10 muestras dos materiales de control, un patrón de calibración y un material de referencia certificado líquido. Cuando la variación respecto a los valores de referencia fue superior al 15%, se procedió a recalibrar el instrumento.

Los metales se determinaron en los extractos filtrados y se expresaron en mg/kg o g/kg, dependiendo del nivel de concentración.

Tabla 3. Tierras raras analizadas.

Elemento	m/z	Elemento	m/z
Sc	45	Tb	159
Y	89	Dy	163
Nb	93	Ho	165
In	115	Er	166
La	139	Tm	169
Ce	140	Yb	172
Pr	141	Lu	175
Sm	147	Hf	178
Eu	153	Ta	181
Gd	157	Tl	205

Tabla 4. Elementos medidos.

Elemento	m/z	Elemento	m/z
Be	9	As	75
Co	59	Cd	111
Ni	60	Sn	118
Cu	63	Cs	133
Ga	71	U	238

### 3.3. Técnicas quimiométricas multivariantes.

En este trabajo, se han utilizado dos de los procedimientos más habituales en análisis exploratorio de datos ambientales: el Análisis en Componentes Principales (ACP) y el Análisis Clúster o de Conglomerados Jerárquicos (AC) (Vega et al., 1998; Helena et al., 2000; Rodríguez Barroso et al., 2010; Cid et al., 2011; Barranquero et al., 2014; Giménez Forcada y Vega Alegre, 2015).

#### 3.3.1. Análisis en componentes principales

El Análisis en Componentes Principales (ACP) es uno de los procedimientos más utilizados para reducir la dimensionalidad de una matriz de datos, bien procedente de una técnica analítica multivariante, o bien de la combinación de una serie de análisis independientes llevados a cabo sobre muestras relacionadas, como es nuestro caso. En estos casos, la información puede ponerse en forma matricial. Cada uno de los  $n$  objetos está caracterizado por un vector línea:  $\mathbf{x}_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}]$  formado por los elementos  $x_{ij}$  que son los valores de las  $p$  variables, los cuales se colocan uno debajo de otro para dar lugar a una matriz  $\mathbf{X}$  de dimensiones  $(n \times p)$ . En nuestro caso, las variables son los elementos medidos y los objetos las diferentes muestras de sedimentos.

Objeto	Variable			
	1	2	.....	p
1	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	.....	X <sub>1p</sub>
2	X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>	.....	X <sub>2p</sub>
.....			.....	
n	X <sub>n1</sub>	X <sub>n2</sub>	.....	X <sub>np</sub>

La tabla de datos permite representar cada uno de los  $n$  objetos como un punto en un espacio de  $p$  dimensiones. El objetivo del ACP es reducir la dimensionalidad de  $\mathbf{X}$  de forma que, al disminuir el número de variables hasta un valor  $F < p$ , permite visualizar de forma más sencilla información no interpretable a simple vista. Para ello, se parte de la hipótesis de que no todas las  $p$  variables originales medidas contienen información relevante sobre los objetos y de que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, por lo que la reducción en su número hasta  $F$  no implica una pérdida significativa de información. El modelo matemático que se busca es:

$$x_{ij} = \sum_{f=1}^F u_{if} b_{fj} + e_{ij} \quad [Ec. 3.1]$$

En esa ecuación,  $F$  es el número de factores o componentes ortogonales significativos del modelo, el cual debe ser tan pequeño como sea posible (2 ó 3).  $u_{if}$  son las puntuaciones (o *scores*), es decir, los valores que toma para cada objeto cada una de las  $F$  nuevas variables.  $b_{fj}$  son las cargas (o *loadings*) que muestran como participa cada una de las variables originales en las  $F$  nuevas variables, y  $e_{ij}$  es el error, es decir la cantidad de información no explicada por el modelo. Los  $u_{if}$  se agrupan en una matriz  $\mathbf{U}$  ( $n \times F$ ) o matriz de *scores*, y los  $b_{fj}$  en una matriz  $\mathbf{B}$  ( $p \times F$ ), por lo que el modelo en forma matricial es  $\mathbf{X} = \mathbf{U}^T \mathbf{B}$ , donde  $F$  es un número lo más pequeño posible e inferior al número  $p$  de variables originales. La Figura 15 muestra el esquema del procedimiento.

La representación gráfica de las cargas  $b_{fj}$  permite encontrar similitudes de comportamiento entre las variables originales, mientras que la de las puntuaciones,  $u_{if}$ , permite hacer lo mismo para los objetos. En ambos casos, esas similitudes son más difíciles de apreciar si se buscan en la matriz de datos original.



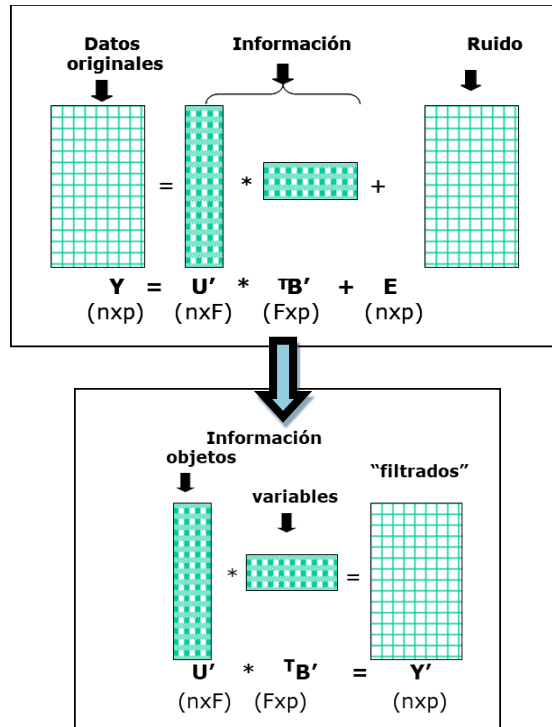


Figura 15. Explicación esquemática del ACP.

### 3.3.2. Análisis de conglomerados

El análisis de conglomerados o análisis clúster (AC) es una técnica multivariante que busca agrupar elementos en clases, tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre los grupos, tanto de muestras como de variables.

El AC se utiliza fundamentalmente como una técnica exploratoria, descriptiva pero no explicativa, y su salida gráfica o dendrograma permite visualizar de manera fácil e intuitiva las relaciones existentes entre los objetos (sedimentos) y/o variables (elementos) de la matriz de datos original.

Las relaciones entre objetos o variables se basan en el concepto de distancia, bajo la premisa de que cuanto menor es la distancia entre dos objetos o variables tanto más parecido es el comportamiento de los mismos. La distancia entre objetos se ha cuantificado mediante la distancia euclídea:

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (x_{Aj} - x_{Bj})^2} \quad [Ec. 3.2]$$

En el caso de las variables, la distancia se cuantifica en función del coeficiente de correlación: dos variables que se comporten de forma parecida estarán correlacionadas positivamente. Así, dadas dos variables  $i$  y  $j$ , la distancia entre ellas se puede cuantificar como:

$$d_{ij} = 1 - r_{ij} \quad [Ec. 3.3]$$

A partir de la matriz de distancias, se construye un dendrograma (diagrama en forma de árbol), en el cual los objetos/variables se muestran en función de su distancia y por tanto de su similitud. Existen diversos métodos (*linkage methods*) para construir los dendrogramas, eligiéndose el que produzca los resultados más fáciles de interpretar (usualmente el método de Ward, que minimiza la distancia entre objetos/variables similares y maximiza la distancia entre objetos/variables diferentes).

Al contrario que en el ACP, la cantidad de información que se representa en un dendrograma de AC es siempre del 100%. También hay una diferencia entre ambos procedimientos ya que el ACP trata de buscar un modelo matemático para explicar los datos, mientras que el AC se limita a agruparlos en función de su similitud. A pesar de ello, los resultados del AC complementan los del ACP y la interpretación conjunta permite visualizar muchas relaciones no evidentes en la matriz original de datos.

### **3.3.3. Tratamiento de datos.**

El tratamiento y cálculo de los datos se realizó mediante el programa Excel 2010 y la realización de pruebas estadísticas mediante el software estadístico y matemático STATGRAPHICS Centurion XVII, MINITAB 17 y MATLAB R2014b.

## **Capítulo 4**

### **Resultados y Discusión**



#### 4.1. Estadística descriptiva y análisis univariante de los resultados experimentales.

Con el fin de resumir el gran volumen de información recogida durante la fase experimental, se han determinado algunos parámetros estadísticos básicos para cada elemento analizado, los cuales se recogen en la Tabla 5.

**Tabla 5. Estadística descriptiva de las variables estudiadas en las 51 muestras de sedimento.**

Elemento	unidades	Media	Desv. Estándar	Mediana	Mínimo	Máximo
Al	g/kg	82,44	10,00	80,87	57,90	102,04
Ca	g/kg	18,03	19,53	13,29	2,64	116,35
Cl	g/kg	3,19	16,37	0,30	0,00	117,20
Fe	g/kg	29,23	8,76	30,01	10,91	45,67
K	g/kg	28,36	5,63	28,14	17,43	39,76
Mg	g/kg	14,62	4,14	15,32	4,94	22,13
Mn	g/kg	0,61	0,31	0,62	0,23	2,56
Na	g/kg	22,82	23,90	16,91	9,57	175,08
P	g/kg	1,08	0,48	1,00	0,26	2,40
S	g/kg	0,62	0,95	0,24	0,00	4,49
Si	g/kg	294,67	28,05	294,39	176,50	353,42
Ti	g/kg	3,73	0,99	4,02	1,38	5,45
As	mg/kg	8,78	13,22	4,50	0,70	75,77
Ba	mg/kg	637,73	931,59	442,00	324,00	7001,00
Be	mg/kg	0,59	0,35	0,56	0,06	1,84
Cd	mg/kg	0,08	0,10	0,06	0,00	0,54
Ce	mg/kg	7,99	9,18	4,69	0,55	41,27
Co	mg/kg	20,53	8,97	19,74	1,04	43,89
Cs	mg/kg	8,03	5,62	7,05	0,27	21,47
Cu	mg/kg	16,99	12,39	14,61	2,31	42,20
Dy	mg/kg	0,73	0,70	0,49	0,06	3,11
Er	mg/kg	0,40	0,37	0,28	0,03	1,61
Eu	mg/kg	0,22	0,21	0,14	0,03	0,90
Ga	mg/kg	16,98	6,82	15,12	7,44	31,18
Gd	mg/kg	0,86	0,84	0,57	0,10	3,65
Hf	mg/kg	2,13	0,66	2,15	0,98	3,80
Ho	mg/kg	0,15	0,15	0,09	0,00	0,62
In	mg/kg	0,06	0,07	0,05	0,02	0,53
La	mg/kg	3,64	4,61	1,98	0,28	22,05
Lu	mg/kg	0,06	0,08	0,04	0,00	0,55
Nb	mg/kg	11,76	4,43	11,98	3,39	22,22
Ni	mg/kg	18,84	10,13	18,24	1,27	41,13
Pr	mg/kg	0,99	1,07	0,60	0,08	4,75
Rb	mg/kg	165,04	59,66	140,00	76,00	291,00

<b>Sc</b>	mg/kg	3,18	1,70	2,56	0,64	7,19
<b>Sm</b>	mg/kg	0,91	0,89	0,61	0,08	3,96
<b>Sn</b>	mg/kg	4,17	2,18	3,63	1,25	9,12
<b>Sr</b>	mg/kg	331,14	226,48	262,00	79,00	1327,00
<b>Ta</b>	mg/kg	0,43	0,29	0,46	0,00	1,19
<b>Tb</b>	mg/kg	0,13	0,14	0,08	0,00	0,60
<b>Th</b>	mg/kg	13,14	3,69	13,00	6,00	20,00
<b>Tl</b>	mg/kg	0,54	0,19	0,51	0,16	0,94
<b>Tm</b>	mg/kg	0,06	0,09	0,04	0,00	0,57
<b>U</b>	mg/kg	2,33	1,27	2,23	0,30	5,96
<b>Y</b>	mg/kg	2,83	3,22	1,74	0,17	13,48
<b>Yb</b>	mg/kg	0,39	0,33	0,28	0,03	1,34
<b>Zn</b>	mg/kg	80,27	29,11	73,00	30,00	143,00
<b>Zr</b>	mg/kg	239,35	80,75	229,00	116,00	487,00

Algunas variables presentan diferencias acusadas entre la media y la mediana, indicando una distribución asimétrica de los resultados. Por otro lado, se observa un gran número de parámetros cuya desviación estándar es elevada en comparación con la media, indicando dispersión en los resultados y, por tanto, una gran variabilidad espacial.

Las concentraciones medias halladas se han comparado con los valores medios estimados en la corteza terrestre que se muestran en la Tabla 6 para identificar elementos en concentración anormalmente alta. Los valores promedio de la corteza terrestre publicados en diferentes fuentes varían ampliamente, lo que refleja la dificultad de evaluar la composición media de la corteza continental. Por ello, se ha optado por emplear los valores de un estudio comparativo (Rudnick et al, 2014), que evalúa la validez de valores publicados por diversos autores muy respetados en este campo (Taylor and McLennan, 1995; McLennan, 2001).

Destacan las elevadas concentraciones medias de Cl, que presenta un rango muy amplio de concentraciones entre 0 y 117,2 mg/kg, así como de Rb. Además, elementos como As, Cs, K, Mn, Na, Sn, Ti, Zn y Zr se han encontrado puntualmente en algunas muestras en concentraciones superiores a la media de la corteza terrestre. El resto de los elementos aproximadamente son del orden o por debajo de los valores tomados como referencia.

Tabla 6. Concentración media estimada de elementos en la corteza terrestre.

Elemento	Nivel fondo (g/kg)	Elemento	Nivel fondo (mg/kg)	Elemento	Nivel fondo (mg/kg)	Elemento	Nivel fondo (mg/kg)
Al	81,5	As	4,8	Gd	4,0	Sn	2,1
Ca	19,0	Ba	624,0	Hf	5,3	Sr	320,0
Cl	0,4	Be	2,1	Ho	0,83	Ta	0,9
Fe	26,7	Cd	0,09	In	0,056	Tb	0,7
K	14,8	Ce	63,0	La	31,0	Th	10,5
Mg	13,1	Co	17,3	Lu	0,3	Tl	0,9
Mn	0,5	Cs	4,9	Nb	12,0	Tm	0,3
Na	17,3	Cu	28	Ni	47,0	U	2,7
P	0,8	Dy	3,9	Pr	7,1	Y	21,0
S	0,6	Er	2,3	Rb	84,0	Yb	2,0
Si	353	Eu	1,0	Sc	14,0	Zn	67,0
Ti	3,4	Ga	17,5	Sm	4,7	Zr	193,0

Para visualizar la dispersión de valores en cada una de las zonas de muestreo descritas en el apartado 3.1, se han representado los datos experimentales en diagramas de cajas y bigotes (*box plots*), que consisten en una caja rectangular que se extiende entre los valores correspondientes al recorrido intercuartil ( $Q_3-Q_1$ ), y en la que están incluidos el 50% de los datos, dividida por un segmento que indica donde se posiciona la mediana (segundo cuartil,  $Q_2$ ). Las líneas que sobresalen se llaman bigotes y se extienden hasta 1.5 veces el recorrido intercuartil desde  $Q_1$  y  $Q_3$ , respectivamente. Los valores atípicos se representan como puntos individuales. Estos gráficos permiten visualizar fácilmente la forma y variabilidad de la distribución del parámetro representado, el rango de valores que toma el parámetro y la existencia de valores anómalos en la muestra.

Las Figuras 16, 17 y 18 muestran los gráficos *box plot* de los elementos analizados, agrupados por nivel de concentración (mayoritarios, traza y ultratrazo) y por zona de muestreo (1, muestras 71-4 de Santa Cruz; 2, muestras CH; 3, muestras de LT; 4, QFR y 5, QMP).

Dentro de los elementos mayoritarios (Figura 16), se puede ver que las muestras de la zona 1 (71-4, Santa Cruz) difieren significativamente de las muestras de las cuatro ubicaciones en la zona de Tolombón, Salta en cuanto a contenidos de Fe, K, Mn, Na, P, S y Ti, indicando que la geología de la zona de muestreo es distinta para cada provincia. Por el contrario, elementos como Al, Ca, Mg y Si tienen un comportamiento más conservativo, no

apreciándose diferencias entre las dos regiones. Dentro de las muestras recogidas en la provincia de Salta, estos elementos presentan concentraciones del mismo orden de magnitud, con la excepción de Cl que presenta mayor variabilidad y concentración en las muestras 4 (QFR).

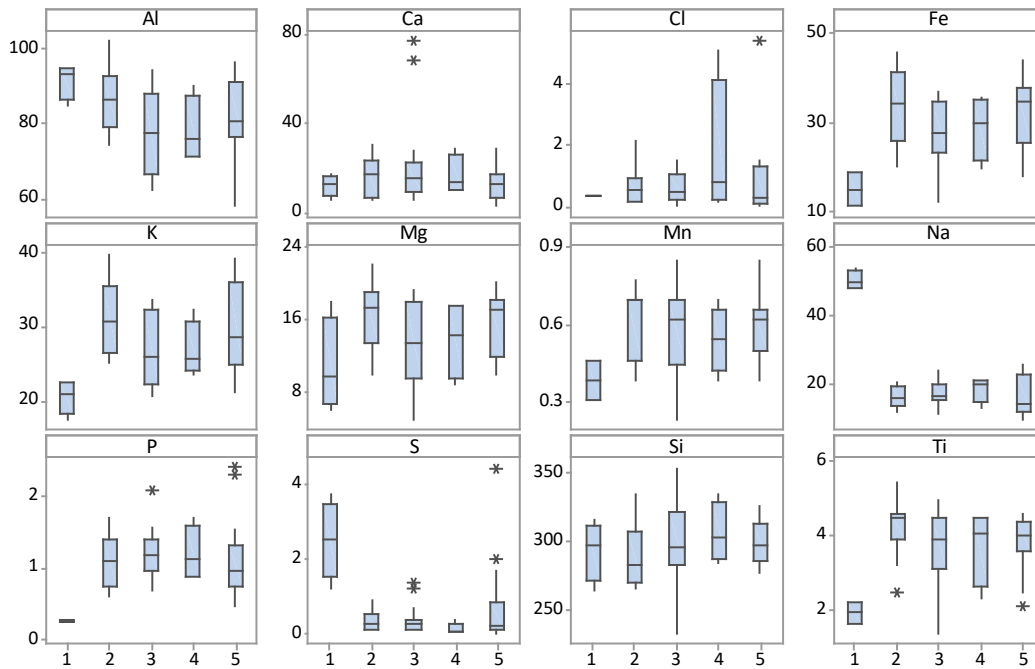


Figura 16. Box plots de las concentraciones de elementos mayoritarios, en g/kg

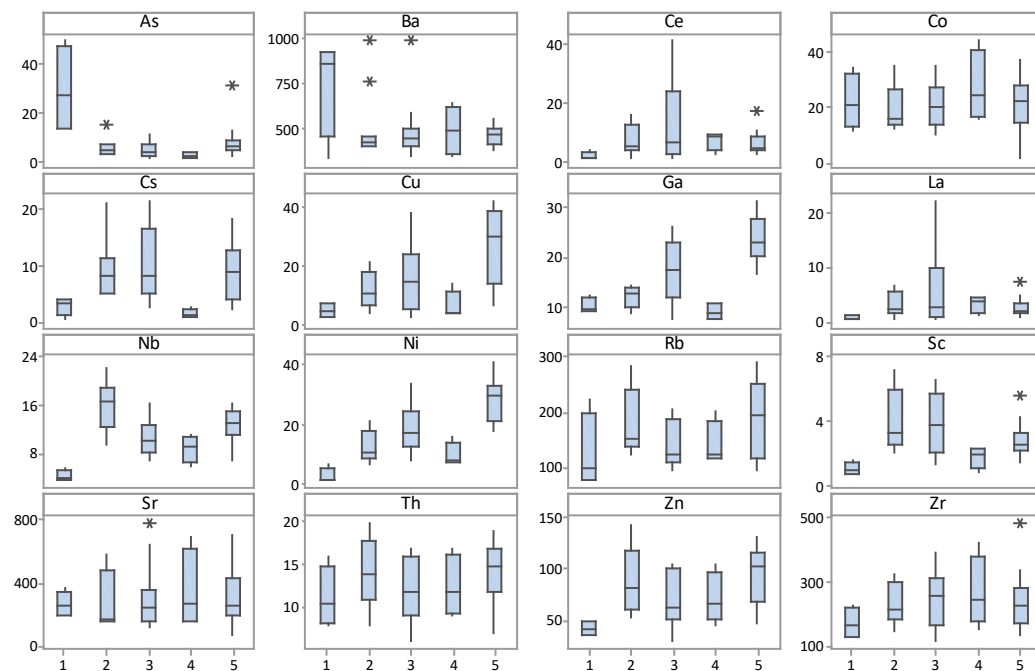
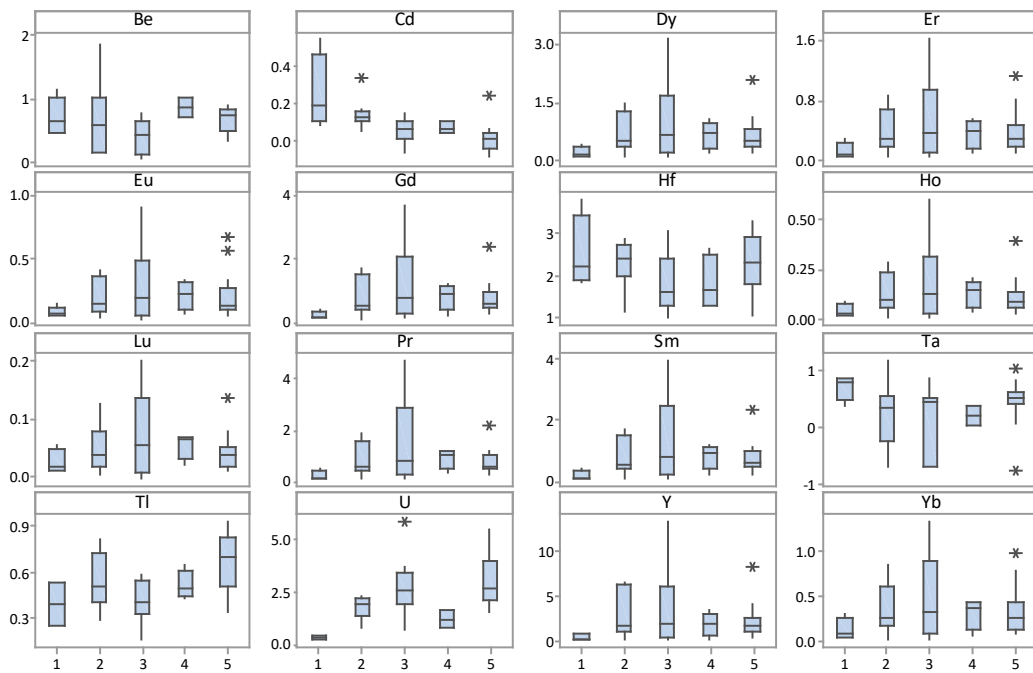


Figura 17. Box plots de las concentraciones de elementos minoritarios y traza, en mg/kg



En el caso de elementos minoritarios y traza (Figura 17), se observa que las muestras de la provincia de Santa Cruz (1) contienen concentraciones muy superiores de As y Ba. Por el contrario, las concentraciones de Nb, Ni, Sc o Zn son significativamente inferiores. Dentro de la provincia de Salta, la zona 5 (QMP), presenta mayores concentraciones de Cu, Ga y Ni que el resto.

Por último, los box plot de elementos ultratrazas (Figura 18), que incluyen la mayor parte de las tierras raras, muestran una distribución entre zonas de muestreo más homogénea. Cabe destacar la mayor concentración de Cd en 1 (provincia de Santa Cruz) o de U en 5 (QMP). Esta figura sugiere que los sedimentos analizados no pueden ser clasificados o agrupados en base a los contenidos de tierras raras, que presentan una distribución bastante homogénea en ambas cuencas sedimentarias.



**Figura 18. Box plots de elementos a nivel de ultratrazas, en mg/kg**

Se puede concluir que la mayor diferencia entre las provincias se debe principalmente a los elementos mayoritarios, no encontrándose grandes diferencias significativas para la mayor parte de elementos traza y ultratrazas.

## **4.2. Interpretación de los resultados mediante análisis multivariante.**

Las herramientas de análisis multivariante, entre las que se encuentra el análisis de componentes principales y el análisis de conglomerados o análisis clúster, facilitan la visualización e interpretación cuando se tiene un número elevado de datos, encontrando relaciones entre los parámetros estudiados y las muestras analizadas.

### **4.2.1. Análisis clúster.**

Como ya se explicó en el capítulo 3, el propósito de este método es conocer la existencia de clases o agrupaciones en un conjunto de objetos relacionados entre sí de alguna manera, y de los que se conoce una serie de propiedades o variables. El Análisis Clúster jerárquico realizado en este trabajo se ha llevado a cabo mediante el método de Ward como método de conglomeración y la distancia euclídea como medida de similitud o distancia.

Los dendrogramas de muestras y variables mostrados en la Figura 19 han sido complementados con herramientas de visualización (mosaico de colores) para facilitar la interpretación de las relaciones entre muestras y variables (Smolinski et al., 2002). En dicho mosaico, los tonos azul intenso indican valores de concentración mínimos, que van variando hacia tonos amarillos y rojos a medida que aumenta la concentración del parámetro. En el dendrograma de los objetos (ubicado a la derecha de la figura) se han coloreado las muestras en función de la zona de muestreo para facilitar la visualización.

Se observan tres agrupamientos principales de muestras, M1, M2 y M3, los cuales contienen a su vez varios subgrupos con muestras más similares entre sí. En el dendrograma de variables de la parte superior de la figura, se observan dos grupos más pronunciados, V1 y V2, dentro de los cuales hay a su vez subgrupos. Se pueden observar algunas muestras puntuales con concentración elevada de algún elemento coloreadas en rojo que vamos a prescindir para comentar el resto del mapa.

Las muestras de la zona QMP coloreadas en verde se localizan principalmente en M2 y M1. Las muestras 71-4 de la zona de Santa Cruz se encuentran únicamente en M3, con concentraciones medias de la mayoría de los elementos al tener un color azul claro excepto el tono rojo de As para una de las muestras.

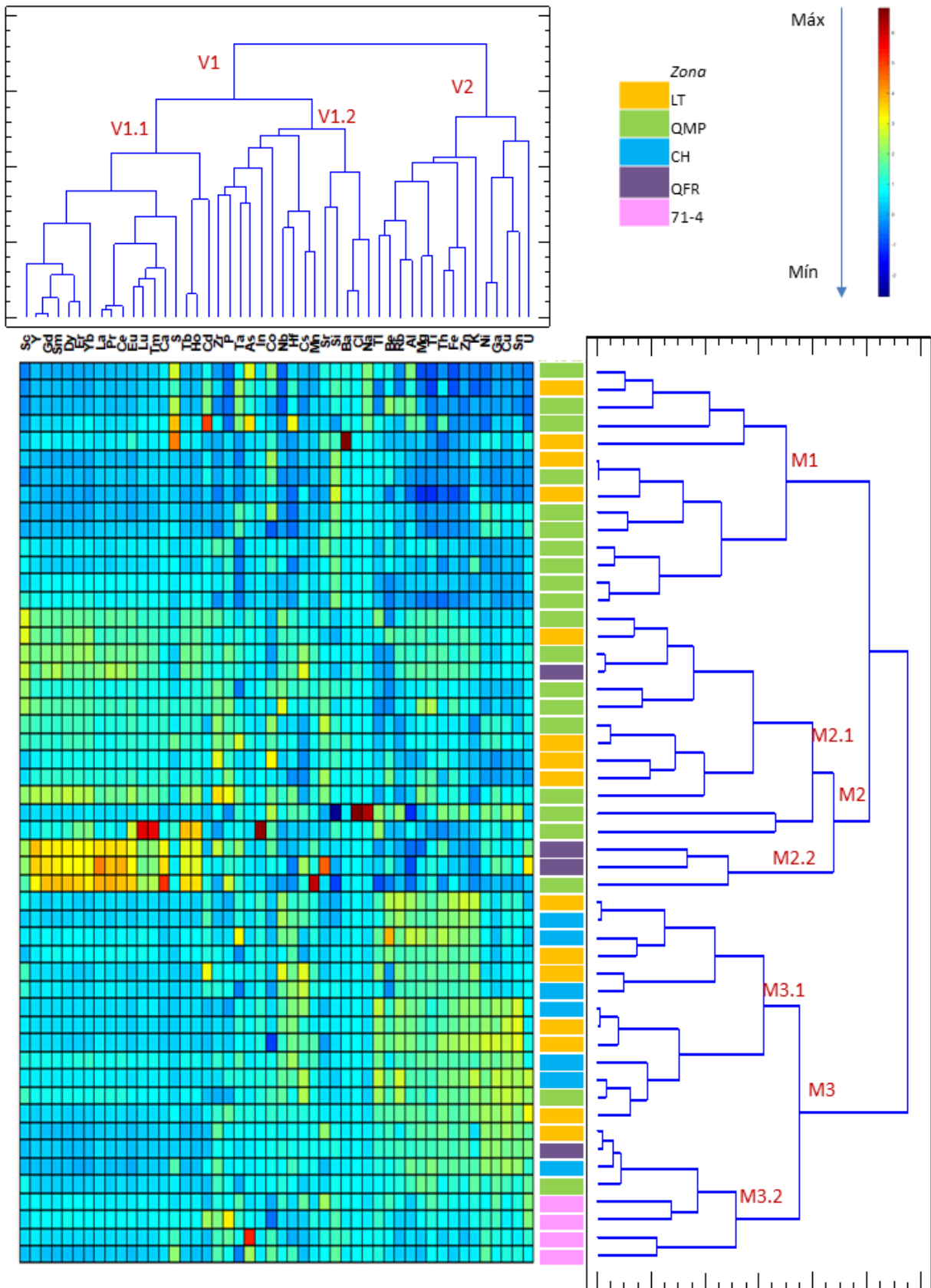


Figura 19. Dendrogramas de variables y muestras obtenidos por el método de Ward.

En M3.1, hay mezcla de zona LT y CH en donde se puede ver concentraciones medias de V1 pero mayores para V2, dentro del cual se encuentran U, Sn, Cu, Ga, Ni, K, Zn, Fe, Th, etc. Las muestras QFR, en morado, se encuentran repartidas en los grupos, teniendo dos muestras en M2.2 de concentraciones altas de V1.1. Luego, en M.2.1 y M1 se encuentran las muestras de LT y QMP, en M.2.1 hay valores medio-altos de los elementos, en especial del grupo V1.1 y V2. En M1 las concentraciones de elementos son en general bajas, salvo algunos tonos naranjas y rojo que se pueden ver de alguna muestra en concreto para un elemento particular. En general se puede ver como las muestras 71-4 se encuentran en M3.2, CH en M3.1, QMP principalmente en M1 y M2, pero para LT y QFR no existe un agrupamiento claro de las muestras en función de su localización.

La interpretación conjunta de los dendrogramas de muestras y variables mediante el mosaico de color indica que las muestras presentan contenidos medios normales de la mayoría de las variables que son los tonos azules claros, excepto algunas muestras que presentan contenidos más elevados de ciertos grupos o elementos con tonos amarillos, verdes, naranjas y rojos.

#### 4.2.2. Análisis en componentes principales.

El objetivo del análisis en componentes principales o ACP es reducir la dimensionalidad de la matriz de datos para facilitar la visualización de las relaciones entre muestras y variables en un espacio bidimensional.

La Tabla 7 recoge los valores propios y el porcentaje de varianza o información descrito por cada uno de los nuevos factores o componentes principales.

**Tabla 7. Valores propios y varianzas de los componentes principales.**

Factor	Valor propio	% Varianza	%Var. Acumulada
1	15,61	32,52	32,52
2	11,16	23,24	55,77
3	3,26	6,79	62,56
4	3,19	6,64	69,19
5	2,55	5,32	74,51
6	2,25	4,69	79,20
7	1,86	3,87	83,07
8	1,49	3,11	86,18
9	1,20	2,49	88,67

Tabla 8. Cargas de los principales componentes.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
Al	-0,441	<b>0,508</b>	-0,466	-0,145	0,028	0,400	-0,150
As	-0,182	-0,179	-0,025	0,173	0,344	<b>0,455</b>	-0,104
Ba	-0,038	<b>-0,247</b>	0,177	0,052	0,060	0,294	-0,247
Be	-0,331	<b>0,372</b>	0,002	0,187	0,153	0,195	-0,098
Ca	<b>0,888</b>	-0,146	0,081	0,011	0,087	-0,049	-0,275
Cd	0,028	-0,097	<b>-0,761</b>	-0,056	<b>0,309</b>	0,125	-0,044
Ce	<b>0,947</b>	0,126	0,038	-0,013	0,096	-0,091	-0,187
Cl	-0,057	0,139	0,200	<b>0,700</b>	0,287	-0,469	0,272
Co	-0,009	-0,324	0,409	0,317	0,050	0,063	<b>0,442</b>
Cs	0,114	<b>0,632</b>	-0,088	-0,088	-0,138	-0,383	-0,262
Cu	-0,226	<b>0,811</b>	0,417	0,144	-0,025	0,085	-0,130
Dy	<b>0,985</b>	0,092	-0,014	0,008	0,067	-0,015	-0,032
Er	<b>0,981</b>	0,101	-0,050	0,077	0,012	0,027	-0,002
Eu	<b>0,969</b>	0,010	-0,035	0,116	-0,109	0,101	-0,006
Fe	-0,016	<b>0,944</b>	-0,074	-0,106	0,073	-0,058	0,103
Ga	-0,072	0,668	<b>0,580</b>	0,116	-0,132	0,264	-0,162
Gd	<b>0,980</b>	0,113	0,014	-0,003	0,078	-0,034	-0,067
Hf	-0,203	<b>0,638</b>	-0,403	0,151	0,295	0,191	0,165
Ho	<b>0,926</b>	0,120	-0,106	0,173	-0,195	0,097	0,091
In	0,038	0,375	-0,408	0,441	<b>-0,595</b>	0,184	0,181
K	-0,385	<b>0,752</b>	-0,150	-0,205	-0,237	-0,185	-0,093
La	<b>0,932</b>	0,106	0,070	0,001	0,083	-0,104	-0,233
Lu	<b>0,645</b>	-0,049	-0,221	0,327	-0,520	0,252	0,232
Mg	0,006	0,817	-0,213	-0,223	0,157	0,275	0,118
Mn	<b>0,625</b>	0,266	-0,129	0,017	0,128	-0,167	-0,273
Na	-0,157	-0,163	0,083	<b>0,792</b>	0,363	-0,310	0,180
Nb	0,025	<b>0,774</b>	-0,180	-0,317	0,030	-0,151	0,238
Ni	-0,204	<b>0,668</b>	<b>0,573</b>	0,121	-0,197	0,101	-0,066
P	<b>0,620</b>	0,077	0,205	-0,428	0,102	0,076	0,303
Pr	<b>0,960</b>	0,133	0,021	0,009	0,060	-0,082	-0,158
Rb	-0,342	<b>0,817</b>	-0,191	0,100	-0,049	-0,221	-0,178
S	-0,100	-0,416	-0,109	0,283	0,280	<b>0,537</b>	-0,297
Sc	<b>0,728</b>	0,310	-0,116	-0,238	0,050	-0,118	0,170
Si	-0,294	<b>-0,584</b>	0,124	-0,542	-0,408	0,176	0,080
Sm	<b>0,976</b>	0,129	0,011	-0,007	0,071	-0,051	-0,085
Sn	-0,261	<b>0,810</b>	0,357	0,201	-0,112	0,104	-0,088
Sr	<b>0,441</b>	-0,131	0,383	-0,242	0,214	0,249	0,092
Ta	0,161	0,318	-0,009	0,364	0,262	<b>0,436</b>	-0,177
Tb	<b>0,911</b>	0,105	-0,100	0,215	-0,232	0,082	-0,003
Th	-0,096	<b>0,865</b>	-0,101	0,080	0,260	0,065	0,100
Ti	0,213	<b>0,825</b>	-0,005	-0,296	0,185	0,022	0,229
Tl	-0,456	<b>0,625</b>	-0,012	0,252	-0,280	0,073	0,000

<b>Tm</b>	<b>0,677</b>	-0,030	-0,145	0,263	-0,522	0,240	0,294
<b>U</b>	0,235	<b>0,506</b>	<b>0,571</b>	-0,193	-0,173	0,155	-0,152
<b>Y</b>	<b>0,958</b>	0,093	0,057	-0,048	0,122	-0,031	-0,059
<b>Yb</b>	<b>0,964</b>	0,118	-0,082	0,082	-0,002	0,049	0,049
<b>Zn</b>	-0,190	<b>0,938</b>	-0,057	0,028	0,046	-0,090	0,053
<b>Zr</b>	0,335	0,200	0,255	-0,257	0,415	0,279	<b>0,607</b>
<b>Valor propio</b>	<b>15,61</b>	<b>11,16</b>	<b>3,26</b>	<b>3,19</b>	<b>2,55</b>	<b>2,25</b>	<b>1,86</b>
<b>%Varianza</b>	<b>32,52</b>	<b>23,24</b>	<b>6,79</b>	<b>6,64</b>	<b>5,32</b>	<b>4,69</b>	<b>3,87</b>
<b>% Var acum</b>	<b>32,52</b>	<b>55,77</b>	<b>62,56</b>	<b>69,19</b>	<b>74,51</b>	<b>79,20</b>	<b>83,07</b>

Se han obtenido nueve factores que explican más varianza que cada una de las variables originales (esto es, con valor propio mayor que la unidad). Estos nueve factores se explican conjuntamente el 88,67% de toda la información contenida en la matriz de datos. De estos, los factores 1 y 2 explican el 55.77% de la varianza total, por lo que la representación de las muestras y variables en el espacio definido por estos dos factores recogerá algo más de la mitad de la información total. Sin embargo, para no sobrecargar la memoria se muestran en la Tabla 8 únicamente las cargas de los 7 primeros componentes principales, que explican un 83,06 % de varianza.

En la tabla aparecen en negrita los coeficientes máximos (en valor absoluto) de cada elemento analizado en cada uno de los factores. Se observa que casi todos ellos aparecen concentrados en el primer y segundo factores, que contienen las contribuciones más fuertes de las variables originales. La representación gráfica de las cargas de los dos primeros factores (Figura 20) permite visualizar un 55,77 % de las relaciones entre los elementos analizados. En ella se observan agrupaciones de elementos. Cuanto más próximos estén los elementos en la misma zona del gráfico, su comportamiento será mucho más parecido. Por tanto, se observan tres agrupaciones a simple vista como se ha visto en el análisis clúster.

Se pueden ver los tres grupos de variables anteriormente comentados en el mapa de color. Por un lado, V1.1 donde se encuentran muy juntos la mayoría de elementos de tierras raras, que son los elementos de menor concentración en los sedimentos. El grupo V.1.2 está mucho más disperso, y en él se observan, por un lado, elementos como As, Na o Ba agrupados en el tercer cuadrante, con cargas negativas en los dos factores, mientras que U, In o Tl presentan coeficientes positivos en ambos factores. Finalmente, el grupo V2 contiene

numerosas variables con carga positiva en el factor 2. Este grupo podría interpretarse como metales adsorbidos a óxidos de hierro y aluminio.

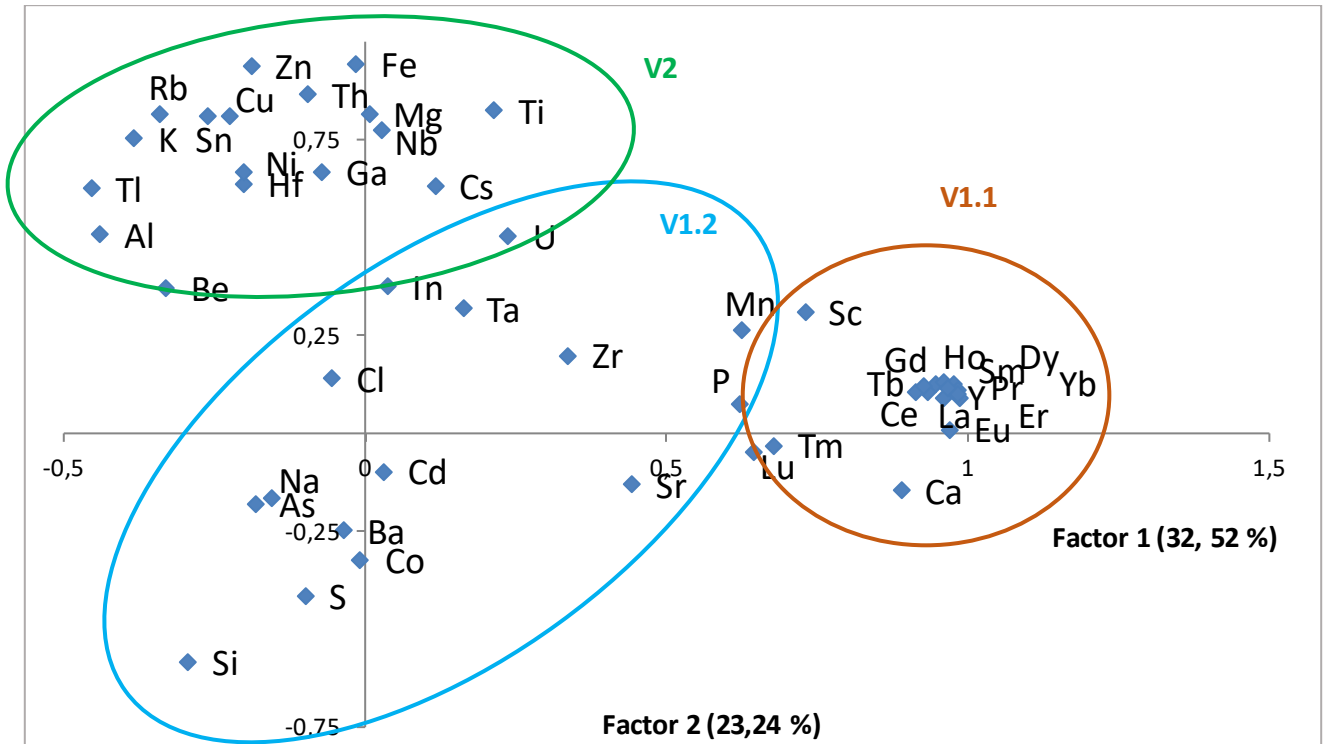


Figura 20. Gráfico de cargas.

La representación de las puntuaciones de las muestras (scores) en los dos primeros componentes principales se puede ver en la Figura 21. Los puntos se han coloreado según la zona de muestreo para facilitar la visualización de agrupamientos.

La Figura 21 muestra la dificultad para agrupar las muestras en función de su procedencia cuando se usan únicamente los factores 1 y 2, ya que los puntos de cada zona aparecen dispersos en el plano. Se puede observar como las muestras 71-4 se encuentran en el tercer cuadrante, relacionadas con contenidos elevados de As, Ba o Na, mientras que la mayor parte de las muestras QMP se agrupan principalmente en el segundo, relacionadas con mayores contenidos de metales como Ga, Cu o Rb. Algunas muestras LT presentan valores muy altos del componente 1, relacionado con la presencia de mayores concentraciones de tierras raras. El resto de áreas de muestreo investigadas aparecen mezcladas entre sí, resultando indistinguibles desde el punto de vista geoquímico.

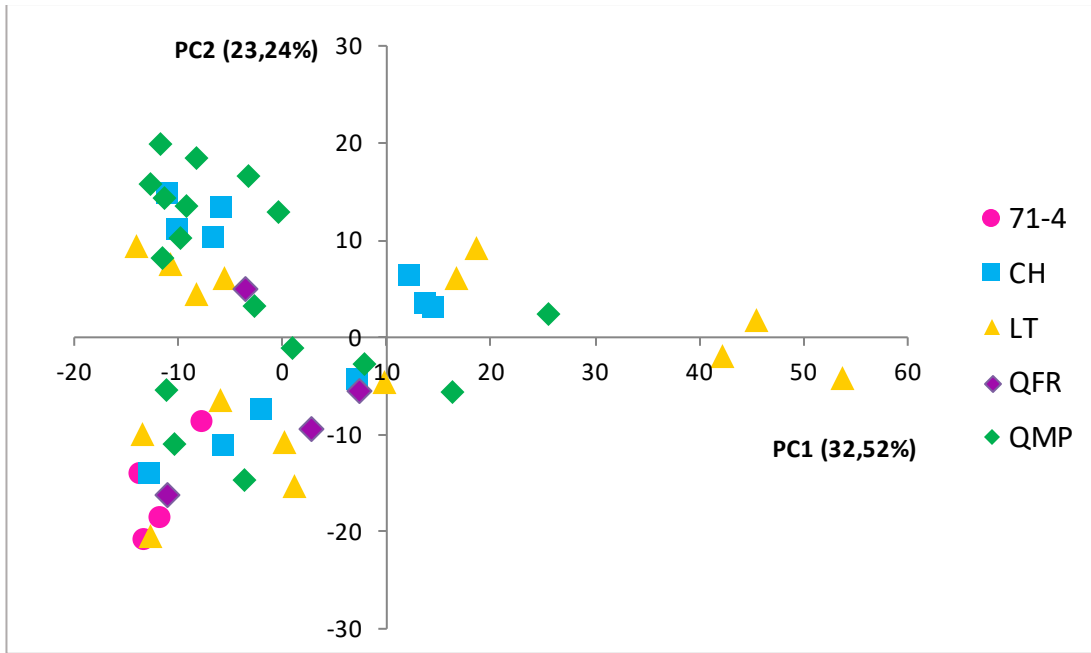


Figura 21. Gráfico de puntuaciones por zona de muestreo Factor 1 (x)- Factor 2 (y).

La Figura 22 muestra las puntuaciones de las 51 muestras en los componentes principales 1 y 3. El eje x (factor 1) sigue separando algunas muestras LT con concentraciones superiores de REEs del resto, y siguen agrupadas las muestras 71-4 (Santa Cruz). Pero ahora el eje y (factor 3) consigue una mayor separación entre QMP y CH.

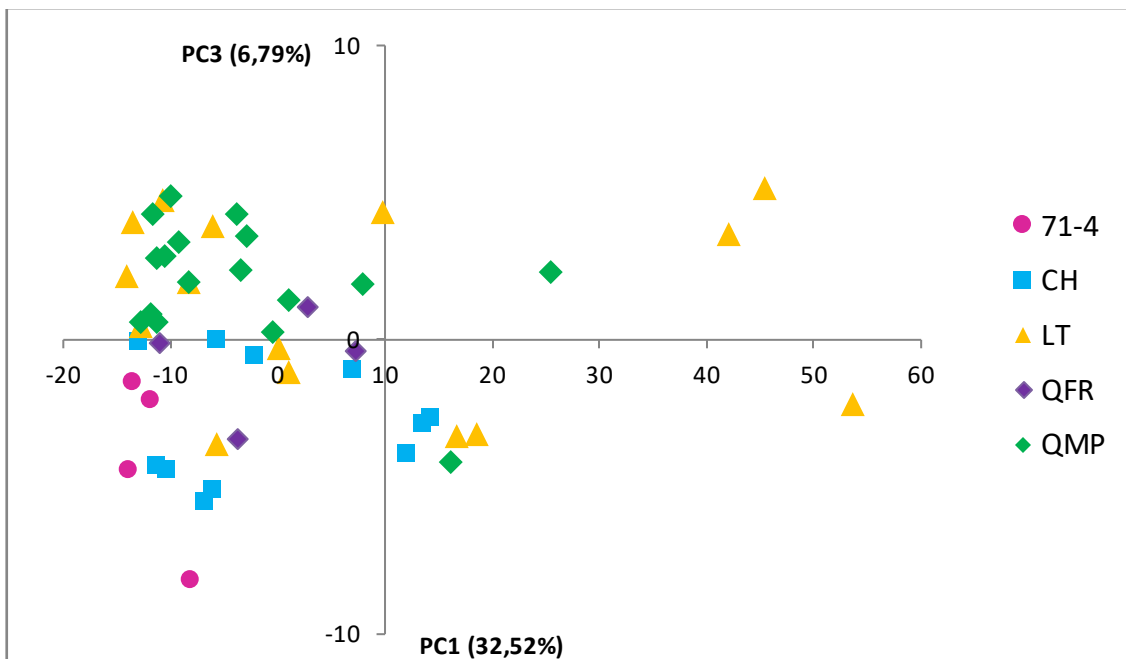


Figura 22. Gráfico de puntuaciones por zona de muestreo Factor 1 (x)- Factor 3 (y).



Dado que el factor 3 tiene un coeficiente negativo de Cd, y positivo de Ga, Ni o U, puede interpretarse que las muestras CH y 71-4 poseen mayor concentración de Cd, mientras que en las muestras QMP abundan elementos como Ni, U o Ga. Observando los box plots se comprueba que esto es efectivamente así.

Se observan ahora ciertas tendencias de agrupamiento para 71-4, CH, QFR y QMP, pero las muestras LT siguen altamente dispersas al encontrarse en los 4 cuadrantes del gráfico, indicando que los sedimentos recogidos en esa zona de muestreo varían composicionalmente de forma más notable que en las otras ubicaciones.

#### 4.3. Abundancia relativa de los elementos en los sedimentos.

En los últimos años el contenido de metales traza en los suelos se ha visto aumentado como consecuencia de las actividades humanas. El incremento de las actividades antropogénicas conlleva una disminución en la capacidad de vida de los suelos, especialmente en aquellos que, de manera natural, presentan un alto contenido en metales pesados. Por ello, es importante distinguir entre los valores naturales de fondo y los valores antropogénicos.

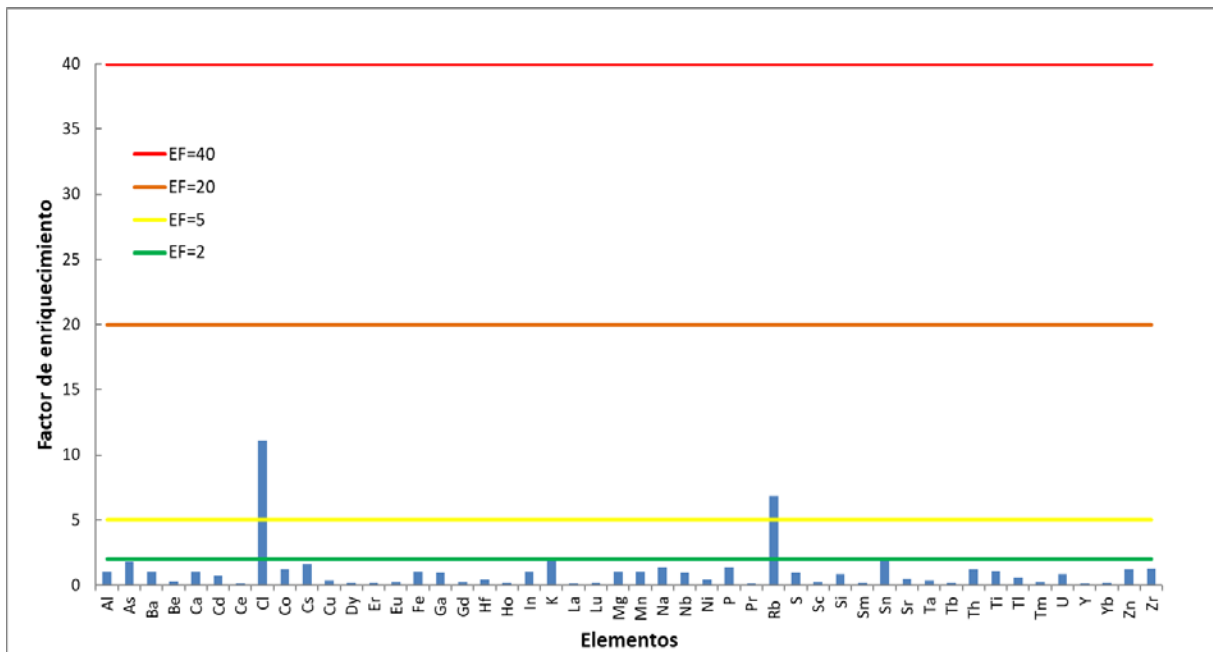
De entre los criterios empleados para determinar la abundancia relativa de los elementos e investigar la influencia de las actividades humanas en los sedimentos cabe destacar el factor de enriquecimiento.

En este trabajo se ha tomado como elemento de referencia el aluminio por ser uno de los componentes mayoritarios y más conservativos de la corteza terrestre. Así, la expresión del factor de enriquecimiento es la siguiente.

$$EF = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{sedimento}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{corteza}}$$

Donde  $[Me]_{sedimento}$  y  $[Al]_{sedimento}$  son las concentraciones totales del elemento metálico y del aluminio en la muestra investigada, determinadas por ICP-MS y FRX, respectivamente, y  $[Me]_{corteza}$  y  $[Al]_{corteza}$  son los niveles medios estimados del elemento metálico y del aluminio en la corteza terrestre.

En la Figura 23 se han representado los factores de enriquecimiento medios calculados para cada elemento respecto al contenido medio en la corteza terrestre. De acuerdo con la escala de Sutherland descrita en la Introducción, se observa un déficit en el contenido medio del sedimento ( $EF < 2$ ) para la mayoría de los elementos. Por el contrario, los sedimentos estudiados no presentan enriquecimiento moderado ( $2 < EF < 5$ ) en ninguno de los elementos medidos, pero si en enriquecimiento significativo ( $5 < EF < 20$ ) en Cl y Rb. No hay sedimentos muy enriquecidos en los elementos estudiados ( $20 < EF < 40$ ) ni enriquecimiento extremadamente alto ( $EF > 40$ ) de ninguno de los elementos.



**Figura 23. Factores de enriquecimiento medios para cada elemento.**

EL Rb es uno de los metales esenciales para la vida y es imprescindible para el desarrollo de los seres vivos, por lo que tanto su deficiencia como su exceso tienen efectos adversos.

La elevada concentración de Rb es extraña debido a que es uno de los elementos que son susceptibles a movilizarse y migrar, especialmente debido a la presencia de fluidos como también Ba, Sr, Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K y Cs. Por lo tanto, estos elementos no son adecuados para caracterizar la fuente del área. Por otra parte, elementos como P, Ti, La, Ce, Nd, Y, Th, Zr, Hf y Sc dan lugar a compuestos muy insolubles, resistentes a la alteración, que no se fraccionan durante procesos de transporte-sedimentación y conservan sus relaciones interelementales iniciales siendo útiles para determinar la fuente del área y ambiente geotectónico de las cuencas sedimentarias. (Verdecchia et al, 2014).

No obstante, el Rb puede formar parte de minerales como la lepidolita, de fórmula genérica  $K(\text{Li, Al})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{F, OH})_2$  en donde el Rb es uno de los elementos que puede sustituir al K.

El enriquecimiento de Cl en muestras QFR puede ser debido a la presencia de ambientes marinos en las eras geológicas en las que estos sedimentos fueron formados.

Por tanto, los sedimentos estudiados no están extremadamente enriquecidos en elementos tóxicos, luego no constituyen un riesgo para el medio ambiente.



## **Capítulo 5**

### **Conclusiones**



Se ha determinado la concentración de 48 elementos químicos por FRX (mayoritarios) e ICP-MS (trazas y ultratrazas), en 51 muestras de rocas sedimentarias procedentes de dos provincias de Argentina, Salta y Santa Cruz, muy distantes entre sí. En Salta, las muestras fueron recogidas en zonas diferentes pero próximas.

Con objeto de conocer las variaciones espaciales en la composición, a nivel local y a nivel regional, e identificar la presencia de elementos metálicos tóxicos en concentraciones que puedan suponer un riesgo ambiental, los resultados se han analizado mediante técnicas estadísticas univariantes y multivariantes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- El análisis estadístico univariante de los datos experimentales, utilizando diagramas box plot, ha demostrado que las muestras de las dos provincias difieren significativamente en los contenidos de varios elementos mayoritarios (Na, S, Fe, K, Mn; P o Ti); así, sedimentos de Santa Cruz presentan, en general, concentraciones de elementos traza inferiores, excepto para el caso de Al, Na y S. Esto indica la presencia de diferentes tipos de roca en ambas cuencas sedimentarias. Las concentraciones de tierras raras apenas difieren entre las dos regiones. Dentro de la provincia de Salta las variaciones composicionales han sido discretas, aunque puntualmente alguna zona muestra niveles significativamente diferentes de ciertos elementos.
- El análisis estadístico multivariante (análisis en componentes principales, ACP, y análisis clúster) ha facilitado la visualización de las leves diferencias composicionales entre los sedimentos. La interpretación conjunta de los resultados por estas herramientas exploratorias ha mostrado cierta tendencia de las muestras a agruparse en función de su procedencia. Las muestras de Santa Cruz aparecen agrupadas en función de su mayor contenido en Ba, Na, As y Cd. Un pequeño número de muestras LT se separan del resto, agrupándose en la zona del gráfico correspondiente a niveles más elevados que la media de tierras raras. La separación del resto de muestras tomadas en las diferentes ubicaciones de Salta no es tan clara. Las débiles diferencias parecen indicar que la ubicación espacial, en este caso, no predomina frente al tipo de estrato, ya que todas las muestras pertenecen a similares ambientes sedimentarios. Cuando se representa el tercer componente principal frente al primero, se pierde información explicada pero se

consigue separar las muestras CH (concentración más alta de Nb o Cd), de QMP (mayor contenido de Ga, Ni o U).

- En el análisis de conglomerados se han podido observar los mismos agrupamientos que en ACP. Así, mientras las muestras de Santa Cruz poseen contenidos bajos de elementos traza y ultratrazas, algunos tipos de muestras de Salta se diferencian por contenidos puntualmente elevados de ciertos metales pesados. Las diferencias entre muestras de Salta no son, no obstante, muy acusadas, probablemente debido a la proximidad y características homogéneas de la cuenca.
- El factor de enriquecimiento (EF) calculado a partir de los contenidos totales de metales en los sedimentos, utilizando como elemento de referencia el aluminio, permite comparar el contenido de un metal dado con el contenido medio en la corteza terrestre, información que puede usarse para valorar la peligrosidad de los sedimentos en el caso de metales tóxicos. Se ha determinado un enriquecimiento bajo de todos los elementos de los sedimentos excepto para Rb y Cl con un enriquecimiento moderado de estos elementos. Se concluye, por tanto, que los sedimentos procedentes de estas zonas no están enriquecidos en elementos tóxicos y no constituyen, por tanto, un riesgo para el medio ambiente.

Este trabajo pone de relieve la importancia de los factores espaciales, antrópicos y climatológicos para entender y predecir las variaciones producidas en la composición química de los sedimentos.

El estudio debe completarse con la determinación de la composición mineralógica de los sedimentos, para comprender mejor las interacciones entre metales y los mecanismos que podrían potencialmente movilizar los elementos tóxicos.



## **Capítulo 6**

### **Bibliografía**



- Abdelrahman, H.A. y H. Al-Ajmi. (1994). Heavy metals in some water and wastewater irrigated soils of Oman. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 25, 605-613.
- Balaram. V. (2019) Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10, 1285-1303.
- Barranquero, R., Varni, M., Vega, M., Pardo, R., & Ruiz de Galarreta, A. (2017). Arsenic, fluoride and other trace elements in a basin located in the Argentina Pampean plain. *Geologica Acta*, 15. <http://dx.doi.org/10.1344/GeologicaActa2017.15.3.3>.
- Botello AV, Ponce Vélez G, Toledo A, Díaz-González G, Villanueva S (1996) Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México. En Botello AV, Rojas-Galaviz JL, Benítez JA, Zárate Lomelí D (Eds.) *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. EPOMEX. Serie Científica N°5. Universidad Autónoma de Campeche. México. pp. 25-44.
- Buat-Menard P, Chesselet R (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet Sci Lett* 42, 399–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
- Cajuste, L.J. y R.J. Laird. (2000). The relationships between the phytoavailability and the extractability of heavy metals in contaminated soils. In: Iskandar, I.K. (ed.). *Environmental restoration of metals-contaminated soils*. Lewis Publishers. New York. pp. 189-198.
- Cala-Rivero, V., J. Rodríguez-Sanchidrian y A. Guerra-Delgado. (1985). Contaminación de metales pesados en suelos de la Vega de Aranjuez. (I) Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Cr. *Anal. Edaf. Agrobiol.* 32, 1595-1608.
- Cartaya, O. E., Reynaldo, I., Peniche, C., & Garrido, M. (2011). Empleo de polímeros naturales como alternativa para la remediación de suelos contaminados por metales pesados. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(1), 41-46.
- Cid, F., Antón, R., Pardo, R., Vega, M., & Caviedes-Vidal, E. (2011). Modelling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Analytica Chimica Acta*, 705, 243-252.
- Dai. L, Wang Lianfang Li. L, Liang. T, Zhang. Y, Ma. C, Xing. B (2018). Multivariate geostatistical analysis and source identification of heavy metals in the sediment of Poyang Lake in China. *Science of the Total Environment* 621, 1433–1444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.085>.

- del Águila Juárez, P., Lugo de la Fuente, J., & Vaca Paullín, R. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia ergo sum*, 12(2), 155-161.
- Escareño-Juárez, E., Pardo, R., Gascó-Leonate, C., Vega, M., Sánchez-Báscones, M. and Barrado-Olmedo, A. (2019). Determination of natural uranium by various analytical techniques in soils of Zacatecas State (Mexico). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Volume 319, *Issue 3*, pp 1135–1144. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06428-6>
- Galán Huertos E., Fernández Caliani J.C., González Díez I., Aparicio Fernández P., Romero Baena A. J.(2008). Influence of Geological Setting on Geochemical Baselines of Trace Elements in Soils. Application to Soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98 (3), 89-106.
- Georgieff, S.M. y Díaz, A. Modelo paleoambiental de la Formación Las Arcas (Mioceno Superior), Quebrada de Malpaso, Valles Calchaquíes del sur de Salta. 14 Reunión Argentina de Sedimentología, 114, 2014. Puerto Madryn, Chubut.
- Giménez Forcada, E., & Vega Alegre, M. (2015). Arsenic, barium, strontium and uranium geochemistry and their utility as tracers to characterize groundwaters from the Espadan-Calderona Triassic Domain, Spain. *Science of the Total Environment*, 512, 599-612.
- Góngora, J.M., Georgieff, S.M., Moreno, y C.A. Los modelos litológicos y la geoquímica sedimentaria aplicada a los paleo ambientes de la Formación San José (Mioceno medio-tardío), Salta. XIV Reunión Argentina de Sedimentología. 1-5 de Septiembre de 2014. Puerto Madryn, Chubut, Argentina. Libro de resúmenes digital: 131–132,2014.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M. A., Sandoval-Castro, E., Pérez-Magaña, A., & Gordillo-Martínez, A. J. (2011). Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(4), 290-301.
- Gutiérrez-Galindo E, Villaescusa-Celaya J, Arreola-Chimal A (1999). Bioaccumulation of metals in mussels from four sites of the coastal region of baja California. *Ciencias Marinas*, 25(4), 557–578. <http://dx.doi.org/10.7773/cm.v25i4.726>.
- Helena, B., Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Fernández, J., & Fernández, L. (2000). Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research*, 34, 807-8016.
- Hernández Crespo, C. (2013). Evaluación del contenido de Sulfuros Ácidos Volátiles y Metales Extraídos Simultáneamente en los sedimentos de L'Albufera de Valencia.

- Modelación matemática de procesos biogeoquímicos en el perfil del sedimento. (M. Martín Moneris, Ed.) Valencia: Universitat Politècnica de València.
- Ji, H., Ding, H., Tang, L., Li, C., Gao, Y., & Briki, M. (2016). Chemical composition and transportation characteristic of trace metals in suspended particulate matter collected upstream of a metropolitan drinking water source, Beijing. *Journal of Geochemical Exploration*, 169, 123-136.
- Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: Solomons, W., U. Förstner y P. Mader. *Heavy metals: Problems and solutions*. Springer Verlag. Berlin, Germany. pp. 3-18.
- Lee PK, Touray JC, Baillif P, Ildefonse JP (1997). Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Sci Total Environ* 201,1-15. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)84048-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)84048-X).
- McLennan SM (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem Geophys Geosyst* 2:2000GC000109. <https://doi.org/10.1029/2000GC000109>.
- Muller G (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *J Geol* 2:108-118.
- Paramasivam, K., Ramasamy, V., & Suresh, G. (2015). Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 397-407.
- Rodríguez Barroso, M., García Morales, J., Coello Oviedo, M., & Quiroga Alonso, J. (2010). An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statical analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163, 489-501.
- Rudnick RL, Gao S (2014). Composition of the continental crust. In: Turekian K, Holland H (eds) *Treatise on geochemistry*, vol 4, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>.
- Shafie, N., Aris, A., Zakaria, M., Haris, H., Lim, W., & Isa, N. (2013). Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. *Journal of Environmental Science and Health*, 48 (Part A), 182-190.
- Serra, A., Cuadrado, D., & Botté, S. (2014). Índice de geoacumulación (Igeo) y factor de enriquecimiento (FE) en sedimentos del estuario de Bahía Blanca. <https://doi.org/10.13140/rg.2.1.4715.7364>.

- Smolinski, A.; Walczak, B.; Einax, J.W. (2002). Hierarchical clustering extended with visual complements of environment data set. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 64, 45-54.
- Sutherland RA (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
- Taylor SR, McLennan SM (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys* 33, 241–265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- U.S. Geological Survey (2018). Mineral Commodity Summaries 2018. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, pp. 132e133. <https://doi.org/10.3133/70194932>.
- USEPA (1996) Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., Debán, L. (1998). Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research*, 32, 3581-3592.
- Verdecchia, S.O., Murra, J.A., Baldo, E.G., Casquet, C., Pascua, I., Saavedra, J. (2014). Geoquímica de las rocas metasedimentarias del Cámbrico medio al Ordovícico temprano de la Sierra de Los Llanos (Sierras Pampeanas, Argentina): Fuente de sedimentos, correlación y ambiente geotectónico. *Andean geology*. 41, 380-400. <http://dx.doi.org/10.5027/andgeoV41n2-a06>.
- Wang J, Liu G, Lu L, Zhang J, Liu H (2015). Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. *CATENA* 129,30–38. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.02.008>
- Zhang, H., Worton, D. R., Lewandowski, M., Ortega, J., Rubitschun, C. L., Park, J. H., Surratt, J. D. (2012). Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9437-9446.

- Webgrafía

CiudadCiencia. (CSIC, FECYT). Cómo clasificar rocas. Disponible en: <http://www.ciudadciencia.es/talleres/la-geologia-nos-habla/geo-clasificar-rocas/>.  
Último acceso: 05/07/2019



