



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Determinación y estudio multivariante de actínidos y otros
elementos en muestras de suelos de Zacatecas, México**

Autor: Ramiro Sánchez Miguel.

Tutor/es: Rafael Pardo Almudí.

Edmundo Escareño Juárez.



Universidad de Valladolid

Departamento de
Química Analítica

UVa

Rafael Pardo Almudí, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid, en relación con la SOLICITUD DE DEFENSA Y EVALUACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO según el Reglamento sobre la Elaboración y Evaluación del Trabajo Fin de Grado aprobado en Consejo de Gobierno de 18 de enero de 2012 (BOCyL 15 de febrero de 2012), COMO TUTOR del trabajo “Determinación y estudio multivariante de actínidos y otros elementos en muestras de suelos de Zacatecas, México” realizado por D. RAMIRO SÁNCHEZ MIGUEL,

INFORMO QUE:

Dicho trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica bajo mi supervisión y la de D. Edmundo Escareño Juárez de la Universidad Autónoma de Zacatecas (México). Ha tenido como fin la caracterización de una serie de muestras, facilitadas por D. Edmundo Escareño, procedentes de tres zonas diferentes del Estado de Zacatecas en función de sus características cristalográficas, determinadas por Difracción de Rayos X y los contenidos en Ag, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Th, U y Zn, determinados por Fluorescencia de Rayos o por Espectrometría ICP-OES e ICP-MS. En este último caso, se puso a punto y validó el procedimiento de disolución con ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico, con el correspondiente Material de Referencia Certificado. Los resultados de la determinación de metales, han sido estudiados con procedimientos quimiométricos univariantes y multivariantes, Análisis en Componentes Principales y Análisis de Conglomerados, para encontrar similitudes y diferencias entre las muestras y/o los elementos analizados.

El alumno RAMIRO SÁNCHEZ MIGUEL ha realizado el trabajo satisfactoriamente y con dedicación, demostrando poseer una gran cualificación y capacidad de trabajo y de análisis. Considero que tanto el tema del trabajo como los aspectos científicos desarrollados en el mismo reúnen las condiciones para ser defendidos, ante la correspondiente Comisión Evaluadora, como Trabajo Fin de Grado, por lo que AUTORIZO a la alumna a proceder a su defensa.

Valladolid 14 de julio de 2017

Fdo. Rafael Pardo Almudí

UVa

Universidad de Valladolid. Campus Miguel Delibes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.
47011 Valladolid, Spain. Tel.: +34 983 42 3531; Fax: +34 983 42 3013. E-mail: rpardo@qa.uva.es

A mis padres y a mi familia por su apoyo sincero en todo momento.

A todos los que ya no están con nosotros, va por ellos.

Agradecimientos:

En primer lugar, dar las gracias a Rafael Pardo Almudí, mi tutor en este trabajo, por su gran ayuda y dedicación en la realización de este Trabajo de Fin de Grado y su preocupación y atención en todo momento. No sólo ha sido un excepcional tutor y profesor a lo largo de los cuatro años del grado, sino también una gran persona que hace que aprender a su lado sea más sencillo y ameno.

En segundo lugar, agradecer a D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de la Universidad Autónoma de Zacatecas (México), quien me ha dado la oportunidad que colaborar en su tesis doctoral, además de darme todas las facilidades para la realización de mi Trabajo Fin de Grado, sintiéndome muy orgulloso de que sea co-tutor del mismo. Además de un excelente profesor, el cual me ha enseñado mucho acerca de la desconocida y temida radioquímica, un gran amigo al que le deseo lo mejor, al igual que a Rocío, con la que he atendido las interesantísimas y largas *pláticas* de Edmundo, sin pestañear.

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 imprescindible ayuda de Charo y Paco. Además de otros miembros del Departamento como Marisol Vega y Luis Debán, los cuales siempre están dispuestos a resolver dudas en cualquier momento, por lo cual les estoy muy agradecido.

Por otro lado, agradecer al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Valladolid por ceder sus instalaciones, equipos y sobre todo tiempo a la realización de este trabajo, en especial a Begoña y Salva, por su paciencia infinita y dedicación, haciendo que aprendiéramos el fundamento de cada técnica empleada, a los dos les deseo unas felices y merecidas vacaciones.

Por último, quiero agradecerles a mis padres, a mi hermano, a mi pareja y a toda mi familia y amigos por ayudarme en todo momento durante la carrera, y también en la realización de este Trabajo. Ellos han hecho que los duros momentos de estudio y trabajo sean más llevaderos, y las celebraciones tras los buenos resultados obtenidos, inolvidables. Gracias a ellos sólo me quedo con los buenos momentos vividos durante estos cuatro años, los malos ya están olvidados.

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

Resumen

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado es la caracterización y determinación de los actínidos Th y U y de otros elementos tóxicos, en muestras de suelo tomadas en tres localidades, San Ramón, La Zacatecana y Villa de Cos, del estado Zacatecas (México). Las muestras pertenecen a zonas no alteradas, sin uso agrícola o ganadero, y lejos de industrias contaminantes. Fueron suministradas, hasta un total de 30, por D. Edmundo Escareño Juárez, co-tutor de este trabajo, e incluyen muestras superficiales (0-5 cm) o profundas (30-40 cm).

Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), encontrando sílice y feldspatos como fases mayoritarias. Las muestras de San Ramón y La Zacatecana presentaron una mayor homogeneidad interna y difieren bastante de las de Villa de Cos, de composición más diversa y que llegan a incluir halita (NaCl).

Se determinaron por Fluorescencia de Rayos X (FRX) una serie de elementos encontrando unos contenidos medios que pueden resumirse así: As: 15-40 mg/kg; Cu, Ni y Pb: 15-30 mg/kg; Cr: 30-50 mg/kg; Th y U: 5-15 mg/kg y Zn: 30-90 mg/kg. Las muestras de San Ramón y La Zacatecana contenían niveles inferiores a los indicados en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, mientras que los de Villa de Cos superaban los valores máximos de As permitidos en suelos de uso residencial.

Se aplicó la norma EPA-3052, basada en tratamiento con ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico, a las muestras de suelos, procediéndose a su determinación por ICP-OES e ICP-MS, validando previamente el procedimiento con el correspondiente Material de Referencia Certificado. Se obtienen las siguientes concentraciones: As: 15-40 mg/kg; Ag y Cd: 0,2-0,6 mg/kg; Cu, Ni y Pb: 5-25 mg/kg; Cr: 25-60 mg/kg; Mn: 150-600 mg/kg; Th: 5-20 mg/kg; U: 2-15 mg/kg y Zn: 25-90 mg/kg. De nuevo, las muestras de Villa de Cos superaron los valores límites de As para suelos de uso residencial.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas (FRX e ICP) se compararon mediante pruebas de significación paramétricas y no paramétricas, concluyendo que los resultados difieren significativamente, excepto para Th y Zn.

Los resultados, tanto de FRX como de ICP, se estudiaron por medio de Análisis en Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC). En todos los casos se

detectaron diferencias y similitudes de comportamiento tanto entre los elementos como entre las muestras. En el caso de los elementos, lo más característico es la agrupación As – U, que se comporta siempre de forma opuesta al resto de los elementos analizados.

Respecto de las zonas, se observan diferencias de comportamiento entre las tres zonas, encontrando nuevamente una mayor homogeneidad interna en las muestras de San ramón y La Zacatecana, y un comportamiento más disperso y diferente de las muestras de Villa de Cos, que además presentan concentraciones más grandes de As y U. Asimismo, aparecen diferencias, dentro de cada zona, entre muestras superficiales y profundas, achacables a la meteorización natural. Todas estas similitudes y diferencias entre muestras y/o elementos, se ponen de manifiesto, con ligeros matices, tanto con los resultados de FRX como con los de ICP, lo cual es una prueba de su realidad.

Abstract

The objective of this End of Degree Project is the characterization and determination of the actinides Th and U and other toxic elements, in soil samples taken at three localities, San Ramón, La Zacatecana and Villa de Cos, in the State of Zacatecas (Mexico). The samples (up to a total of 30) were taken in undisturbed areas, without agricultural or livestock use and away from polluting industries. They were supplied by D. Edmundo Escareño Juárez, co-tutor of this work, and include superficial (0-5 cm) or deep (30-40 cm) samples.

The samples were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), finding silica and feldspars as major phases. Samples from San Ramón and La Zacatecana presented greater internal homogeneity and differed considerably from those of Villa de Cos, which have a more diverse composition including halite in some cases (NaCl).

The contents a series of elements were determined by X-Ray Fluorimetry (XRF) finding the following mean ranges: As: 15-40 mg / kg; Cu, Ni and Pb: 15-30 mg / kg; Cr: 30-50 mg / kg; Th and U: 5-15 mg / kg and Zn: 30-90 mg / kg. Samples of San Ramón and La Zacatecana contained levels lower than those indicated in Official Mexican Standard NOM-147-SEMARNAT / SSA1-2004, while the Villa de Cos samples exceeded the maximum authorized As values for soils of residential use.

The EPA-3052 standard, based on a treatment with nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids, was applied to the soil samples, before the determination by ICP-OES and ICP-MS. The procedure was previously validated with the corresponding Certified Reference Material. The following mean ranges were found: As: 15-40 mg / kg; Ag and Cd: 0.2-0.6 mg / kg; Cu, Ni and Pb: 5-25 mg / kg; Cr: 25-60 mg / kg; Mn: 150-600 mg / kg; Th: 5-20 mg / kg; U: 2-15 mg / kg and Zn: 25-90 mg / kg. Again, the Villa de Cos samples exceeded the maximum authorized As values for soils of residential use

A comparative study of the results obtained by both techniques (FRX and ICP) was carried out, by using parametric and non-parametric hypothesis tests, concluding that the results differed significantly except for Th and Zn.

The results from both FRX and ICP techniques, were studied by Principal Component Analysis (PCA) and Cluster Analysis (CA). In all cases, differences and similarities of behavior were detected, both among the elements and between the samples. In the case of the

elements, the most characteristic is the grouping As - U, which always behaves opposite to the rest of the analyzed elements.

Differences amongst the samples of the three zones were also found, with the ones of San Ramón and La Zacatecana showing a more marked internal homogeneity. On the contrary, a more dispersed behavior was found in the case of Villa de Cos samples, which also presented higher concentrations of As and U. Likewise, differences between superficial and deep samples, attributable to natural weathering, have been seen within each zone. All these similarities and differences for samples and/or elements, can be observed, with slight variations, both with the results of FRX and with those of ICP, which is a proof of the reality of their existence.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Problemática medioambiental de los metales pesados	3
1.2	Metales pesados en suelos	5
1.3	Movilidad y disponibilidad de metales pesados	6
1.4	Técnicas analíticas	7
1.4.1	Difracción de Rayos X	7
1.4.2	Fluorescencia de Rayos X	9
1.4.3	Espectrometría de Plasma Inductivo	10
1.4.3.1	ICP-OES	10
1.4.3.1	ICP-MS	13
1.5	Técnicas quimiométricas	15
1.5.1	Análisis en Componentes Principales	15
1.5.2	Análisis de Conglomerados	17
2	OBJETIVOS	19
3	MATERIALES Y MÉTODOS	23
3.1	Zona de muestreo	25
3.2	Difracción de Rayos X	29
3.3	Fluorescencia de Rayos X	31
3.4	Mineralización de las muestras	33
3.4.1	Calcinación	33
3.4.2	Digestión de las muestras	33
3.5	Determinación por ICP	37
3.5.1	ICP-OES	37
3.5.2	ICP-MS	41
3.6	Herramientas informáticas	45
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1	Caracterización de las muestras por DRX	49
4.2	Estudio de los contenidos por FRX	53
4.2.1	Análisis estadístico univariante	54
4.2.2	Evaluación de la peligrosidad	55
4.2.3	Análisis en Componentes Principales	56
4.2.4	Análisis de Conglomerados	64
4.3	Estudio de los contenidos por ICP.....	66
4.3.1	Análisis estadístico univariante	67
4.3.2	Evaluación de la peligrosidad	68
... 4.3.3	Estudio comparativo de los resultados	68
4.3.4	Análisis en Componentes Principales	69
4.3.5	Análisis de Conglomerados	77
5	CONCLUSIONES	83
6	BIBLIOGRAFÍA	85

Capítulo 1
Introducción

1.1 PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS METALES PESADOS

En principio, se suele considerar metal pesado a cualquier elemento químico metálico de densidad relativamente elevada (superior a $4,5 \text{ g/cm}^3$). Dada la importancia medioambiental y la toxicidad de muchos de ellos, tales como cadmio, plomo o níquel, ese término ha venido a ser sinónimo de metales tóxicos que es el que más se utiliza hoy día. No obstante, la terminología sigue siendo confusa (Duffus, 2002; Hodson, 2004; Pardo, 2010) y no es aconsejada por la IUPAC ya que en esa categoría suelen incluirse elementos no-metálicos, como el arsénico y el selenio. A pesar de ello, en el presente trabajo utilizaremos el término “metal pesado” con las salvedades indicadas, puesto que a los elementos habituales se les añade el uranio y el torio que sí que son metales pesados, son tóxicos y además presentan algunos isótopos radioactivos. La mayor parte se encuentra en concentraciones muy pequeñas (trazas) en la corteza terrestre, lo que hace que en ocasiones se les denomine también elementos traza.

Debido a que no son biodegradables, su principal característica desde un punto de vista medioambiental es su recirculación a lo largo de ciclos biogeoquímico globales propulsados por la acción antropogénica (Figura 1).

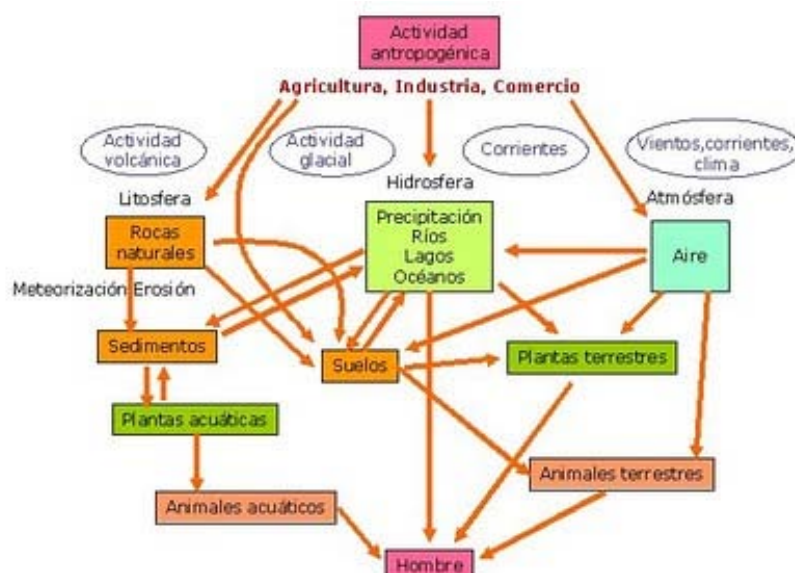


Figura 1. Ciclo geológico de los metales tóxicos.

Dentro de esos ciclos, los metales pesados se acumulan en determinados compartimentos (suelos, sedimentos) que actúan como sumideros, en los que su concentración es mayor que la concentración global, y que facilitan su paso a los organismos vivos y en último término al hombre, causando problemas de salud, perfectamente descritos y conocidos, y que incluyen efectos físicos y problemas sanguíneos, dolores crónicos, o incluso psíquicos como ansiedad o depresión.

Los elementos pueden tener origen geogénico o antropogénico. Los primeros derivan de causas naturales como la actividad volcánica o la lixiviación, mientras que los de origen antropogénico son producto de la actividad humana y consisten generalmente de residuos procedentes de la minería u otras industrias, en cuyo caso entran en la categoría de contaminantes. (Baena, 2008).

El aumento de las concentraciones de estos elementos en el medio ambiente son una gran amenaza para el ser humano (Zhang et al., 2012). El gran desarrollo de la industria en los últimos años ha producido una gran cantidad de residuos tóxicos, que pueden provocar efectos nocivos sobre la salud, además de desencadenar importantes desequilibrios ecológicos. Uno de los problemas de mayor importancia, además de ser ya una realidad, es la degradación progresiva de los recursos humanos, causada por la gran diversidad de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, en agua, suelos, aire, etc., procedentes de las diferentes actividades humanas, generando un irreparable deterioro del medio ambiente (Baltazar y Campos, 2012).

Los residuos procedentes de la industria y la minería son la principal fuente de contaminación ambiental por metales tóxicos, provocando que importantes masas de agua y suelo se hayan visto gravemente perjudicados, aumentando notablemente las concentraciones de estos elementos. El gran aumento de estos valores, causa graves problemas de salud pública y medioambiental, siendo este tipo de contaminación una de las más problemáticas a nivel mundial y de mayor importancia. (Cartaya et al., 2011).

Los problemas medioambientales más graves de los metales pesados están relacionados con su acumulación en los seres vivos, ya que son sustancias persistentes y no biodegradables. En países desarrollados se han establecido unos límites permitidos para cada uno de estos metales, lo que ha permitido una mejor planificación y gestión ambiental de los suelos, y se ha convertido en una forma de control de las entidades ambientales que

permite evaluar los impactos. Por lo que dependiendo del metal presentará diferente disponibilidad e impacto en función de sus características fisicoquímicas (Flores et al., 2011).

En el presente trabajo, se van a estudiar y caracterizar suelos procedentes de tres zonas del estado de Zacatecas (México). El interés radica en caracterizar medioambientalmente estas zonas, contando como condición para su elección, el que no hayan sido utilizadas por la industria, agricultura o ganadería.

1.2 METALES PESADOS EN SUELOS

Junto a las aguas, los suelos son las áreas más afectadas por esta contaminación antropogénica de metales pesados (tóxicos). El peligro que conlleva la contaminación de suelos es la facilidad con la que estos elementos difunden a otros medios, como por ejemplo el aire a través de la volatilización, o las aguas subterráneas por solubilización (Figura 2).

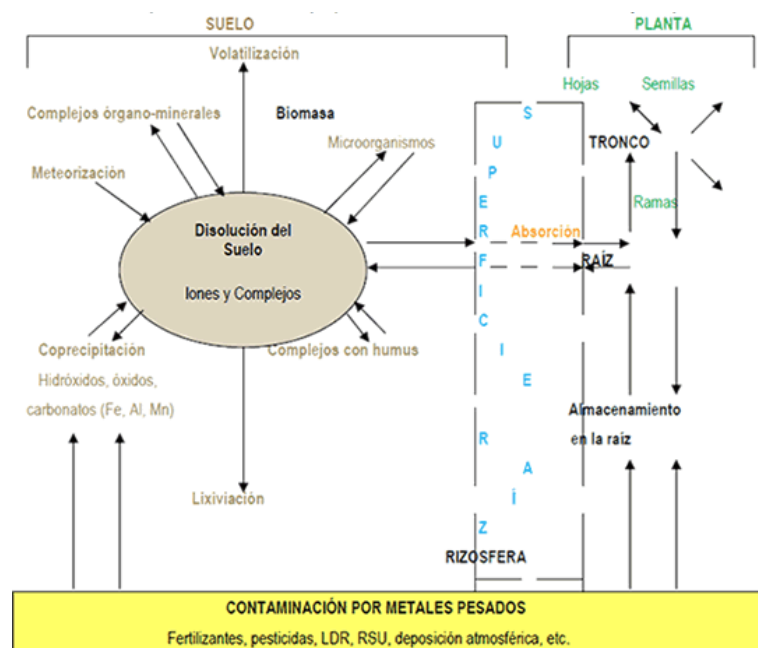


Figura 2. Ciclo geoquímico de los metales tóxicos en suelos.

Y es en este punto donde se tiene conciencia de lo peligrosos que son estos elementos y lo fácilmente que llegan a nuestro organismo, ya sea por el aire, por el agua o indirectamente por otro organismo como plantas o incluso otros animales que se hayan contaminado previamente. Además, a diferencia de lo que ocurre con otros contaminantes

de tipo orgánico, que con el tiempo se van deteriorando y disminuyendo su toxicidad, con los metales pesados ocurre todo lo contrario, ya que como se indicó en el apartado anterior, tienden a acumularse, y a medida que avanza la cadena trófica mayores son sus concentraciones y por tanto su toxicidad.

1.3 MOVILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE LOS METALES PESADOS

A la hora de determinar la concentración de los metales pesados en los diferentes compartimentos medioambientales y, fundamentalmente, en el caso de muestras sólidas como suelos, sedimentos o residuos industriales, hay que diferenciar entre la concentración total, que corresponde a todo el elemento presente en la muestra y a la concentración movilizable, que es la realmente peligrosa, pues es la que circula a lo largo del ciclo biogeoquímico global.

La concentración total se suele determinar mediante técnicas analíticas tales como la Activación Neutrónica (AN) o la Fluorescencia de Rayos X (FRX), o por técnicas espectrofotométricas, tales como la Absorción Atómica, la Emisión de Llama, la Emisión de Plasma etc., después de una mineralización total de la muestra para ponerla en disolución. Tanto la AN como la FRX trabajan con muestras sólidas y no suelen precisar un tratamiento químico complicado, aunque la AN implica instrumentación avanzada que no suele estar al alcance de todos los laboratorios e investigadores (Zeev, 2007). Por su parte, la FRX es más asequible, pero no permite obtener resultados muy precisos.

La determinación por técnicas espectrofotométricas precisa de una puesta en disolución de la muestra, que suele constar de diversas etapas experimentales, lo que aumenta la complejidad del procedimiento y la aparición de diversas fuentes de incertidumbre que deben ser controladas.

Además de las concentraciones totales, en el campo medioambiental se determinan y estudian las concentraciones 'pseudo-totales', que representan el contenido máximo disponible a largo plazo o en condiciones medioambientales extremas (Rao et al., 2008) y que se suelen determinar después de un tratamiento químico de la muestra en condiciones extremas, habitualmente con ácidos concentrados y a temperatura elevada, pero que no

implican su disolución total. Esas concentraciones 'pseudo-totales' se pueden a su vez dividir en partes o fracciones de diferente peligrosidad, por medio de extractantes únicos o secuenciales, con objeto de establecer categorías más definidas de movilidad.

En el presente trabajo se han determinado concentraciones totales por FRX y después de una mineralización total. En este último caso, el procedimiento empleado ha sido un tratamiento de la muestra con ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico con ayuda de microondas siguiendo la norma US-EPA 3052 (USEPA, 1996). Dicho procedimiento ha sido adoptado por muchos países, incluido México, de donde proceden las muestras analizadas, y cuenta además con materiales de referencia certificados, que permiten validar el procedimiento con plenas garantías.

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

1.4.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica de caracterización que permite la identificación tanto de estructuras de grandes moléculas orgánicas y complejos inorgánicos, como de las fases cristalinas de un sólido cristalino de forma cualitativa y cuantitativa. (Skoog, 2002) que es la razón por la que la hemos utilizado en este trabajo.

La técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido, con un haz de rayos x, de una determinada longitud de onda. La estructura cristalina de los sólidos tanto naturales como artificiales no es más que una repetición de átomos o moléculas, de manera periódica, que se extiende en las tres direcciones del espacio. Sobre esa estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos entre sí.

Por tanto, para cada red cristalina, se tienen infinitos planos paralelos entre sí y separados una distancia d . Cuando el haz de rayos X incide entre dos de estos planos, el frente de ondas es difractado por el primer plano con un ángulo determinado, e idéntico al difractado por el segundo plano. Con esta nueva trayectoria pueden ocurrir dos situaciones, la primera es que los dos frentes de ondas no presenten la misma fase, produciéndose entre ellos una interferencia destructiva y provocando que se anulen, o bien, que ambos frentes de onda estén en fase y por tanto el haz de rayos x difractado puede ser detectado.

Esta última situación ocurre cuando la diferencia de recorrido de los frentes es múltiplo de la longitud de onda, condición que viene expresada por la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da esa interferencia constructiva entre haces de rayos x dispersados coherentemente por un determinado cristal:

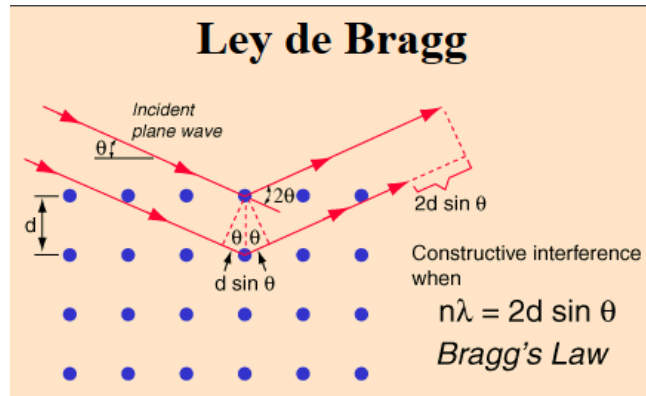


Figura 3. Ley de Bragg.

Ley de Bragg: $n \lambda = 2 d \text{ sen}\theta$

n: número entero (orden).

λ : longitud de onda de la radiación X emitida.

d: distancia entre los planos de la red cristalina.

θ : ángulo entre rayos incidentes y dispersados.

Mediante esta ley se puede obtener la distancia entre los planos de la red cristalina, ya que previo a la medida se selecciona la longitud de onda de la radiación y el ángulo de dispersión, colocando tanto la fuente como el detector en un ángulo concreto respecto a la muestra. Una vez obtenidas las distintas **d**, éstas se comparan con las diferentes características de una gran cantidad de fases cristalinas, que se encuentran recogidas en la base de datos del analizador. El software asigna las distancias obtenidas a determinadas fases cristalinas, dando como resultado la identificación de los compuestos de los cuales está formada la muestra y de manera aproximada y en función de la intensidad de la señal detectada, su concentración en la muestra.

1.4.2 Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica de análisis químico elemental, que proporciona resultados cualitativos y semicuantitativos. Normalmente se emplea para muestras sólidas, pero también se pueden analizar muestras líquidas. Su principal ventaja es que no necesita tratamiento previo de muestra, tan solo la compactación de las muestras en forma de pastilla, la cual se coloca en un portamuestras.

La técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos x (primarios) 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 emitida, de energía inferior a la incidente, que se denomina radiación fluorescente que es la que se detecta. Para ello se emplea un cristal analizador, el cual difracta esa radiación en un ángulo que depende de la longitud de onda a través de la Ley de Bragg. Dicha longitud de onda es característica de los electrones (orbitales) implicados en la transición, y por tanto del elemento químico, mientras que la intensidad es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra.

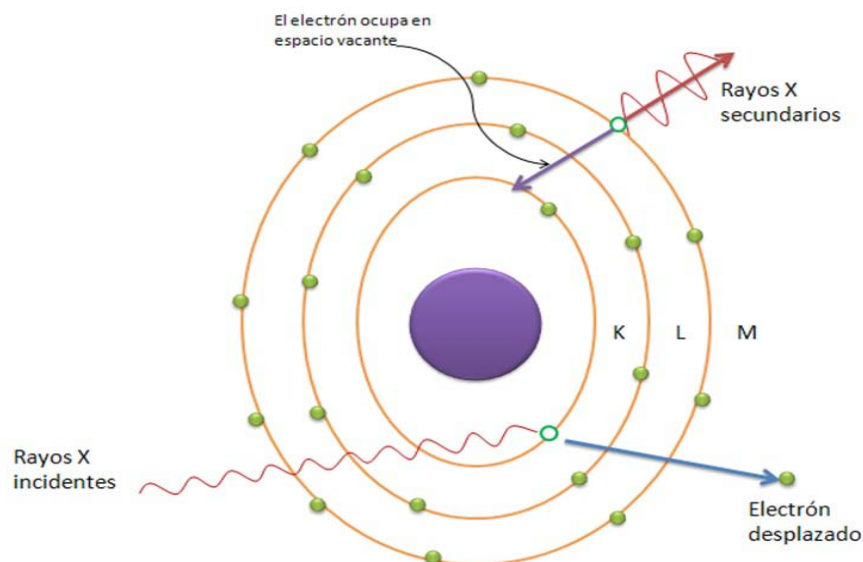


Figura 4. Fluorescencia de Rayos X.

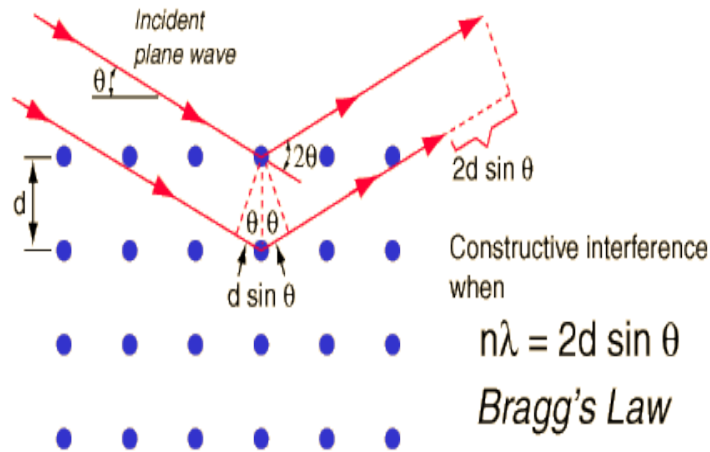


Figura 5. Comportamiento atómico FRX.

La asignación y cuantificación de los rayos x secundarios, y por tanto de los elementos químicos presentes en la muestra sólida, se realiza por medio de dos bases de datos contenidas en el equipo, una para el análisis semicuantitativo de los elementos mayoritarios y otra para el análisis cuantitativo de elementos traza.

1.4.3. Espectrometría de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)

La Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) es una técnica muy usada actualmente debido a las múltiples ventajas que ofrece. Por un lado, utiliza como fuente de excitación de la muestra un plasma de Ar, que alcanza temperaturas del orden de 10.000 K, lo que genera un número menor de interferencias y permite detectar concentraciones muy pequeñas. Por otro, la técnica permite obtener espectros para la mayoría de los elementos utilizando las mismas condiciones de excitación, lo que permite el análisis simultáneo de diferentes elementos, con el correspondiente ahorro de tiempo, y reactivos.

1.4.3.1 ICP-OES

La técnica consiste en la excitación de las muestras hasta su estado de plasma, de manera que los átomos lleguen a un estado excitado pasando después a su estado fundamental emitiendo la energía absorbida. Esa energía emitida es la que se detecta, pues

tiene una frecuencia (longitud de onda) característica de cada elemento, y su intensidad es proporcional a la concentración del mismo.

La muestra se succiona con ayuda de una bomba peristáltica, que la lleva hasta el nebulizador, allí la disolución se transforma en finas gotitas (aerosol) para favorecer a continuación la formación del plasma. Para la nebulización se utiliza gas argón a alta presión, lo que hace que la muestra salga en forma de aerosol:

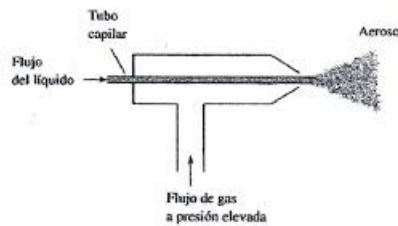


Figura 6. Nebulización de la muestra.

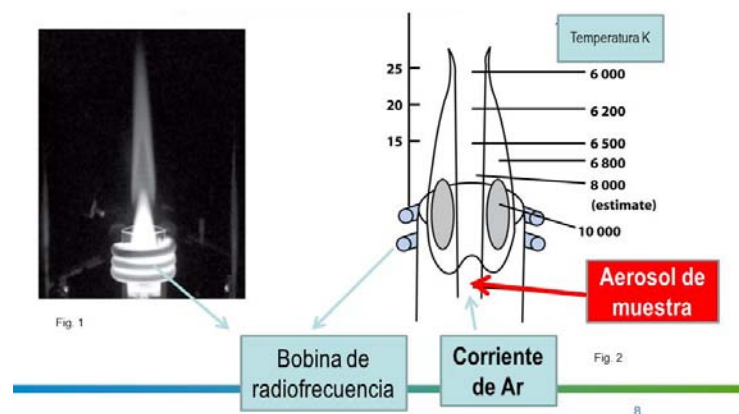


Figura 7. Antorcha de plasma de Ar.

La muestra nebulizada es arrastrada hasta la antorcha, en la que se genera el plasma. Ya que la temperatura necesaria es del orden de 9.000 K, la energía requerida para formarla se aporta por medio de una bobina conductora con la que se generan radiofrecuencias, que hacen que el argón pase a un estado de plasma, junto con los componentes de la muestra.

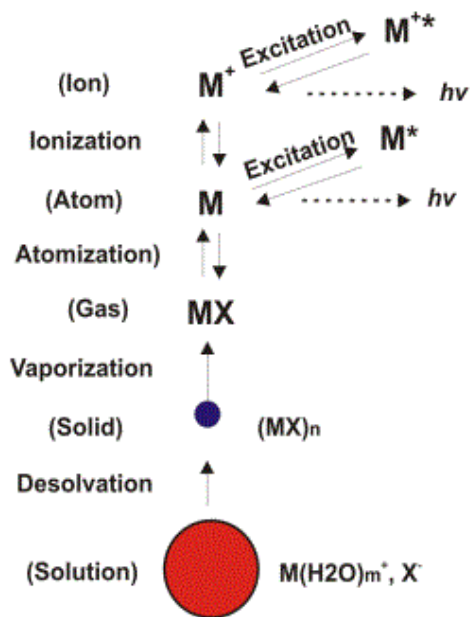


Figura 8. Excitación a estado plasma de los elementos de las muestras.

La detección de la radiación emitida por los diferentes elementos se hace mediante un espectrómetro, que consiste en un policromador de red de escalera (Figura 9). Consta de un prisma de fluoruro de calcio que selecciona la radiación que llega a la red donde las diferentes radiaciones son separadas para cada elemento según la longitud de onda de emisión.

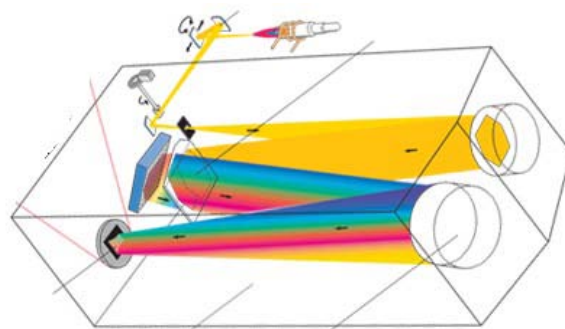


Figura 9. Esquema de un espectrómetro ICP-OES.

Para la determinación analítica, debe elegirse la longitud de onda a la cual cada elemento emite mayor energía, pero en función de los elementos que lo acompañen en la muestra, para evitar interferencias espectrales. La cuantificación se hace en función de la intensidad de las líneas de emisión de cada elemento.

1.4.3.2 ICP-MS

El fundamento es el mismo que el del ICP-OES: el equipo succiona una muestra líquida (diluida), que es nebulizada con argón a presión y arrastrada hasta la antorcha, en la cual, y gracias a una bobina de radiofrecuencias se forma un plasma de argón que hace que los elementos contenidos en la muestra se exciten hasta llegar a ionizarse.

Lo que cambia es el sistema de detección, ya que en ICP-MS se detectan iones, y no radiación. La detección se lleva a cabo con un espectrómetro de masas, siendo la parte crítica del instrumento la interfase, que acopla la antorcha del ICP, la cual trabaja a presión atmosférica, con el espectrómetro de masas que trabaja a vacío (Figura 10).

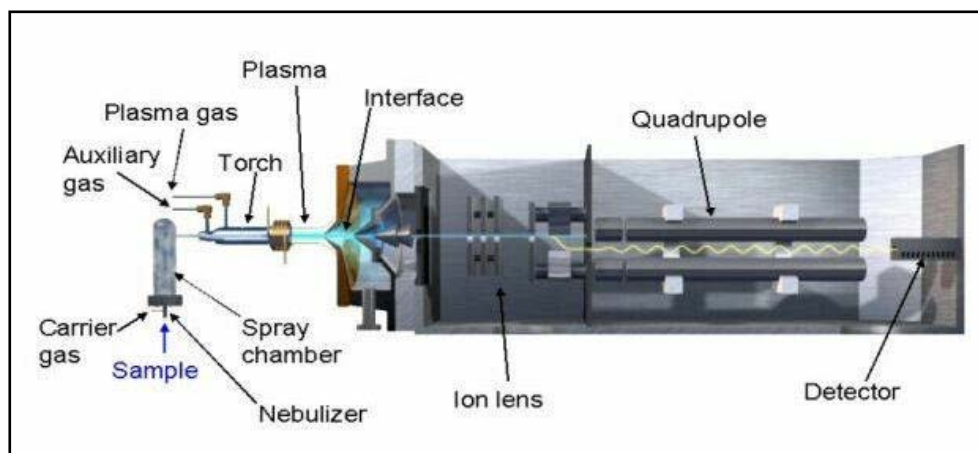


Figura 10. Esquema de un espectrómetro ICP-MS.

Esto se consigue con el cono de muestra, a través del cual el plasma pasa a una región donde la presión es menor. En este punto el plasma sufre una expansión rápida produciendo su enfriamiento. A continuación, una fracción del plasma pasa a un segundo cono llamado separador o *skimmer* que lleva a una cámara que se mantiene a la presión del espectrómetro de masas. En este punto se separan los cationes de los electrones y de las especies moleculares mediante un potencial negativo y son enfocados y acelerados por

diferentes lentes magnéticas hacia el orificio de entrada del analizador de masas cuadrupolar.

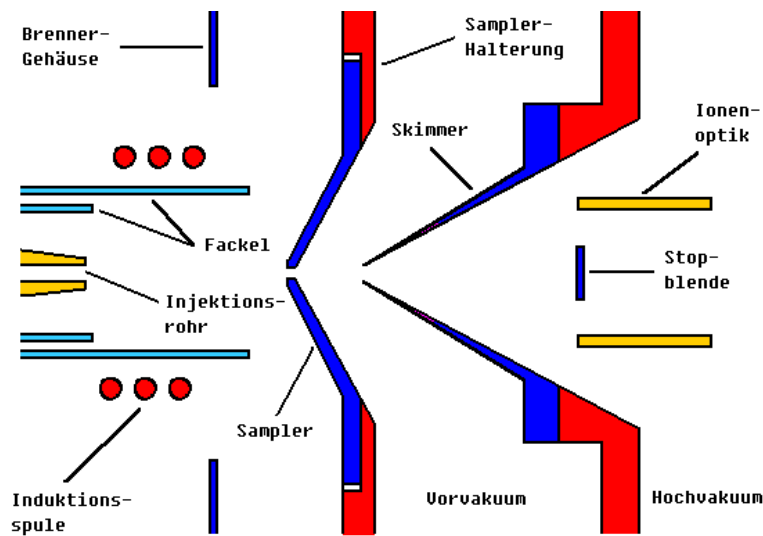


Figura 11. Camino seguido por los iones en el ICP-MS.

El cuadrupolo está formado por cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas están conectadas eléctricamente, unas al polo positivo de una fuente de corriente continua y las otras al polo negativo. De esta forma, los iones irán alcanzando el detector según su relación m/z .

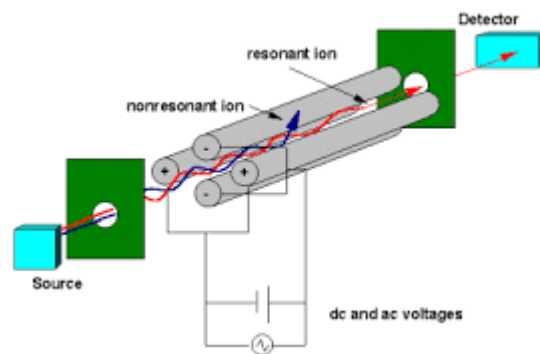


Figura 12. Cuadrupolo y detector de ICP-MS.

Los espectros de masas obtenidos en este caso son mucho más sencillos de interpretar que los espectros ópticos. La cuantificación de los elementos se hará por medio de la intensidad de las líneas de estos espectros de masas, correspondientes a las relaciones m/z de los elementos deseados. Los ICP-MS consiguen separar iones con una unidad de

relación m/z de diferencia. Además, lo hacen en un intervalo dinámico de 6 órdenes de magnitud.

1.5 TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS MULTIVARIANTES

Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo proporcionan información multivariante, es decir, se han determinado distintas variables (elementos químicos) sobre diferentes objetos (suelos), que puede presentarse en forma de tabla o matriz bidimensional **X** de dimensionas (n x p) en la que cada fila es un objeto (de 1 a n) y cada columna una variable (de 1 a p).

Tabla 1. Ejemplo de matriz multivariante.

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

La información presente en ese tipo de tablas o matrices puede estudiarse mejor mediante el uso de técnicas quimiométricas multivariantes, que permiten visualizar de forma sencilla información no asequible a primera vista. En este trabajo, se han utilizado dos de los procedimientos más habituales; el Análisis en Componentes Principales (ACP) y el Análisis Clúster o de Conglomerados (AC) (Pardo y Barrado, 1988; Ramis y García, 2001; Departamento de Química Analítica, 2016; Vandeginste et al., 1998).

1.5.1. Análisis en Componentes Principales

El Análisis en Componentes Principales (ACP) trata de reducir la dimensionalidad inicial de una tabla de datos, concentrando la información existente en las p variables iniciales (concentraciones de elementos químicos) en unas nuevas variables en un número F inferior a p, facilitando así su visualización. (Barbieri et al., 1998; Helena et al., 2000; Simeonov et al., 2000; Singh et al., 2007; Salman et al., 2009; Cid et al., 2011). Para ello, se

parte de la hipótesis de que no todas las p variables originales contienen información relevante sobre los objetos y de que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, por lo que la reducción en su número no implica una pérdida significativa de información. El modelo matemático que se busca es:

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

F es el número de factores o componentes significativos del modelo (ortogonales entre sí), que debe ser tan pequeño como sea posible (2 ó 3). u_{if} son las puntuaciones (o scores), es decir los valores que toman 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. El modelo en forma matricial se puede poner $\mathbf{X} = \mathbf{U}^T \mathbf{B}$.

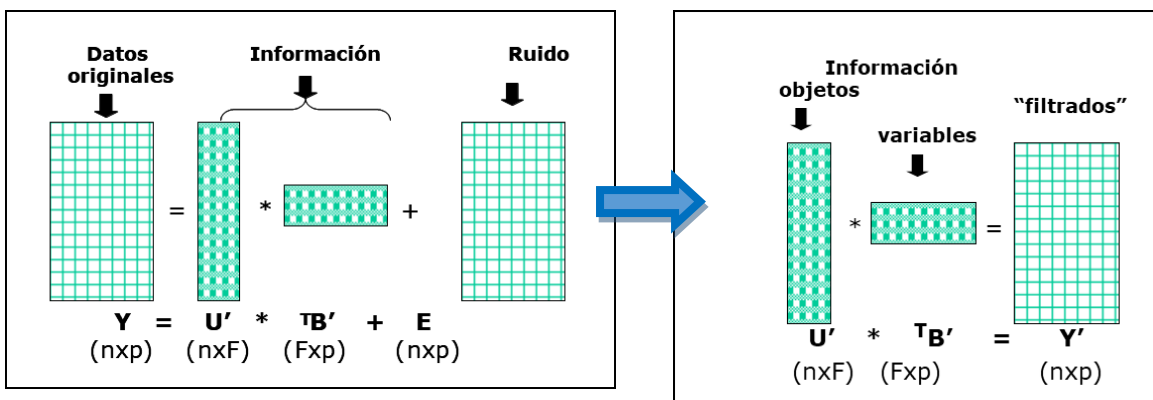


Figura 13. Explicación esquemática del ACP.

Los scores u_{if} se agrupan en una matriz \mathbf{U} ($n \times F$) o matriz de puntuaciones (también llamados componentes principales, factores o variables latentes) que contiene información significativa sobre los objetos o muestras. Por su parte, b_{fj} dan lugar a una matriz \mathbf{B} ($p \times F$), que contiene información significativa sobre las variables originales y sus agrupaciones.

La interpretación del ACP se hace visualizando por separado o conjuntamente, los gráficos de puntuaciones y cargas. La representación de las puntuaciones, u_{if} , permite encontrar similitudes de comportamiento entre los objetos, mientras que la de cargas b_{fj} , permite hacer lo mismo para las variables originales. En general, los objetos o variables que se encuentren cercanos entre sí en, respectivamente, los gráficos de puntuaciones o cargas

estarán muy relacionados entre sí. De la misma manera, los objetos o variables que aparezcan separados en sus respectivos gráficos se comportarán de forma diferente entre ellos. En ambos casos, esas similitudes son más difíciles de apreciar si se buscan en la matriz de datos original.

Una última consideración es que el ACP no explica toda la información contenida en la tabla, ya que $F < p$. Esa pérdida de información queda sobradamente compensada por la simplicidad del modelo matemático y la facilidad de la interpretación de las gráficas.

1.5.2. Análisis de Conglomerados

Es un procedimiento de Reconocimiento de Pautas (Pattern Recognition), es decir una herramienta matemática, que trata de clasificar objetos en clases o categorías distintas, sobre la base de la información proporcionada por las variables. El Análisis de Conglomerados o Clusters (AC) es un método No Supervisado, es decir que se aplica antes de conocer las clases y con el fin de obtenerlas. Es además jerárquico (hierarchical) ya que la información que proporciona es un diagrama de árbol (dendrograma) en el que los objetos (o las variables) se ordenan en función de su similitud. (Singh et al., 2007; Wang et al, 2014).

Como medida de similitud los objetos o variables se agrupan en función de la distancia que les separa. Esa distancia se define en base a una serie de condiciones. Así, dados dos objetos A y B, la distancia entre ellos, d_{AB} , debe ser tal que:

$$\begin{aligned} d_{AB} &\geq 0 \\ d_{AA} &= 0 \\ d_{AB} &= d_{BA} \\ \text{Si } d_{AB} &< d_{AC} \text{ es preferible agrupar A y B antes que A y C} \end{aligned}$$

Hay varias alternativas matemáticas que cumplen esas condiciones (Departamento de Química Analítica, 2016). Para los objetos la más utilizada es la distancia euclídea:

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

En el caso de las variables, la distancia se cuantifica a partir del coeficiente de correlación: dos variables que se comporten de forma parecida estarán correlacionadas positivamente. De esa manera, la distancia entre ellas se puede cuantificar como:

$$d_{ij} = 1 - r_{ij}$$

A partir de la matriz de distancias, se construye un diagrama en forma de árbol o dendrograma (Figura 14), en el cual los objetos/variables se muestran en función de su distancia y por tanto de su similitud. Entre los diferentes métodos de construcción del diagrama (linkage) el más empleado es el de Ward, que minimiza la distancia entre objetos/variables similares y maximiza la distancia entre objetos/variables diferentes.

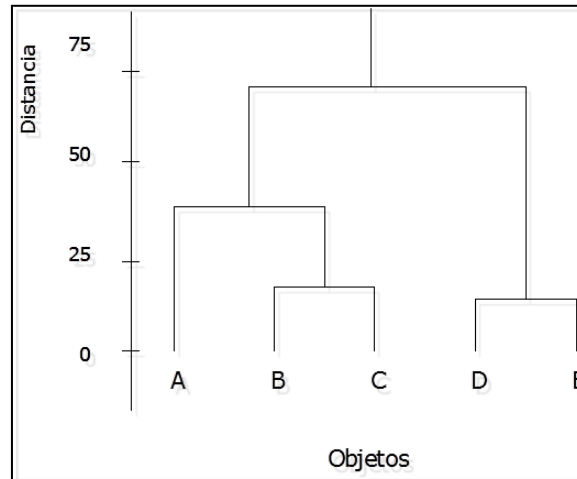


Figura 14. Ejemplo de dendrograma.

Al contrario que el ACP, el AC utiliza toda la información existente en la tabla de datos original, pero no hace suposición matemática alguna en forma de modelo subyacente. Ambas técnicas permiten en general apreciar las mismas relaciones, o su ausencia, entre objetos y variables y son, por tanto, complementarias entre sí.

Capítulo 2

Objetivos

El presente Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo general la determinación de las concentraciones de Actínidos (Th y U) y otros metales pesados (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb y Zn) en muestras de suelos “vírgenes” (no empleados en agricultura, ganadería o industria) procedentes de tres zonas (San Ramón, La Zacatecana y Villa de Cos) del estado de Zacatecas, México.

Las muestras fueron proporcionadas por D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de Química Nuclear en la Universidad Autónoma de Zacatecas, y de cuya tesis doctoral forma parte el presente trabajo.

Los objetivos específicos de este Trabajo Fin de Grado han sido:

- Caracterizar de forma cristalográfica las muestras de las distintas zonas, por medio de Difracción de Rayos X, con objeto de evaluar la homogeneidad de las distintas zonas.
- Determinar los distintos elementos contenidos en las muestras, por medio de Fluorescencia de Rayos X, técnica analítica no destructiva.
- Poner a punto un procedimiento de digestión de las muestras, siguiendo la norma US-EPA 3052 y aplicarlo a la determinación mediante Espectrometría ICP-OES e ICP-MS
- Evaluar la peligrosidad medioambiental de los suelos por comparación con los valores límites establecidos por la correspondiente Norma Mexicana.
- Comparar y discutir los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas.
- Encontrar agrupaciones y diferencias entre los distintos elementos y las zonas de muestreo, mediante el uso de técnicas quimiométricas multivariantes, Análisis de Componentes Principales y Análisis de Conglomerados.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 ZONA DE MUESTREO

Las muestras fueron proporcionadas por D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de la Universidad Autónoma de Zacatecas y co-tutor de este trabajo fin de grado, y forman parte de su tesis doctoral. Proceden de varias zonas de Zacatecas, un estado perteneciente a los Estados Unidos Mexicanos y con capital en Zacatecas. El interés se centra en la localidad de Villa de Cos, en cuyo término aparecen valores atípicos de concentración y actividad de Uranio y Torio.



Figura 15. Localización del estado de Zacatecas (México).

Los lugares de muestreo seleccionados fueron tres:

- **San Ramón**

La localidad de San Ramón pertenece al municipio de Guadalupe. Se sitúa a 2285 metros sobre el nivel del mar y su población es de 613 personas.

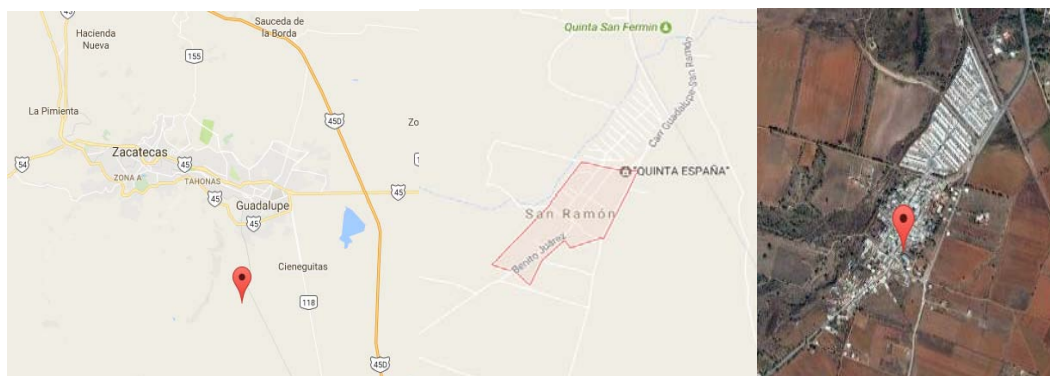


Figura 16. Localidad de San Ramón (Guadalupe).

- **La Zacatecana**

La localidad de La Zacatecana también pertenece al municipio de Guadalupe. Se sitúa a 2210 metros sobre el nivel del mar y su población es de 2525 personas.



Figura 17. Localidad de La Zacatecana (Guadalupe).

- **Villa de Cos**

La localidad de Villa de Cos pertenece al municipio de Villa de Cos. Se sitúa a 1980 metros sobre el nivel del mar y su población es de 5019 personas.



Figura 18. Localidad de Villa de Cos (Villa de Cos).

En cada zona se tomó un punto de referencia, a partir del cual se tomaron muestras a 10 m de distancia en diferentes direcciones (Figura 19), tanto de la capa superficial (0-5 cm) como de la capa más profunda (30-40 cm). La Tabla 3 describe con detalle la situación geográfica de cada una de las 30 muestras.

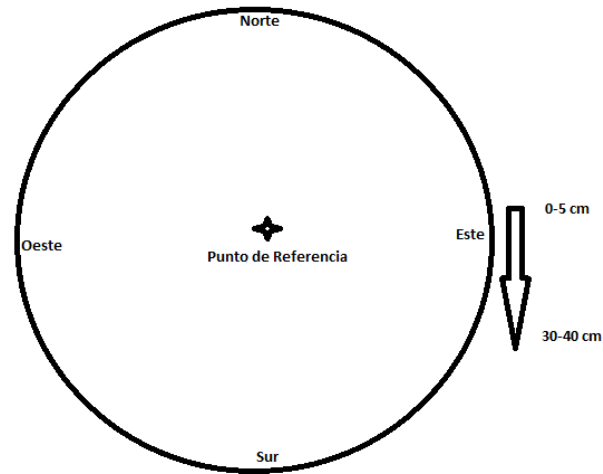


Figura 19. Modo de muestreo.

En cada punto de muestreo se tomaron una muestra superficial y otra a una determinada profundidad, por lo que las muestras impares corresponden siempre a muestras superficiales y las pares a muestras profundas. Los puntos concretos fueron escogidos evitando aquéllos en los que la presencia de rocas o raíces impiden la toma de muestras por debajo de la superficie.

Una vez trasladadas al laboratorio, las muestras fueron tamizadas y trituradas a 0,2 mm utilizando un molino de discos vibratorios, a continuación, se envasaron en bolsas de plástico herméticas y debidamente etiquetadas, que fueron enviadas a Valladolid.

La tabla 2 presenta a modo de resumen la asignación de muestras a las diferentes zonas, siendo las impares superficiales y correspondiendo las pares a un muestreo en profundidad.

Tabla 2. Asignación de muestras	
Muestras	Localización
U1-U8	San Ramón
U9-U18	La Zacatecana
U19-U30	Villa de Cos

Tabla 3. Situación de las muestras.

MUESTRA	LUGAR DE MUESTREO	POSICIÓN RESPECTO AL PUNTO DE REFERENCIA	PROFUNDIDAD	FECHA DE MUESTREO
1	San Ramón	Sur-Este	0-5 cm	15/12/2011
2	San Ramón	Sur-Este	30-40 cm	15/12/2011
3	San Ramón	Sur-Oeste	0-5 cm	15/12/2011
4	San Ramón	Sur-Oeste	30-40 cm	15/12/2011
5	San Ramón	Nor-Este	0-5 cm	15/12/2011
6	San Ramón	Nor-Este	30-40 cm	15/12/2011
7	San Ramón	Sur	0-5 cm	15/12/2011
8	San Ramón	Sur	30-40 cm	15/12/2011
9	La Zacatecana	Norte	0-5 cm	7/12/2011
10	La Zacatecana	Norte	30-40 cm	7/12/2011
11	La Zacatecana	Nor-Este	0-5 cm	7/12/2011
12	La Zacatecana	Nor-Este	30-40 cm	7/12/2011
13	La Zacatecana	Nor-Oeste	0-5 cm	7/12/2011
14	La Zacatecana	Nor-Oeste	30-40 cm	7/12/2011
15	La Zacatecana	Sur	0-5 cm	7/12/2011
16	La Zacatecana	Sur	30-40 cm	7/12/2011
17	La Zacatecana	Referencia (0 m)	0-5 cm	7/12/2011
18	La Zacatecana	Referencia (0 m)	30-40 cm	7/12/2011
19	Villa de Cos	Referencia (0 m)	0-5 cm	10/12/2011
20	Villa de Cos	Referencia (0 m)	30-40 cm	10/12/2011
21	Villa de Cos	Nor-Oeste	0-5 cm	10/12/2011
22	Villa de Cos	Nor-Oeste	30-40 cm	10/12/2011
23	Villa de Cos	Sur-Oeste	0-5 cm	10/12/2011
24	Villa de Cos	Sur-Oeste	30-40 cm	10/12/2011
25	Villa de Cos	Sur	0-5 cm	10/12/2011
26	Villa de Cos	Sur	30-40 cm	10/12/2011
27	Villa de Cos	Nor-Este	0-5 cm	10/12/2011
28	Villa de Cos	Nor-Este	30-40 cm	10/12/2011
29	Villa de Cos	Oeste	0-5 cm	10/12/2011
30	Villa de Cos	Oeste	30-40 cm	10/12/2011

Una vez en el departamento de Química Analítica, se utilizó parte de cada una de las muestras tal como se recibió para su caracterización por Difracción de Rayos X y su análisis por Fluorescencia de Rayos X. Otra parte se calcinó a 600° C durante 4 horas en una mufla para eliminar materia orgánica y humedad, y posteriormente someterlas a análisis químico y radioquímico. El resto, se dejó como reserva.



Figura 19. Molino de discos vibratorios RETSCH.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El equipo utilizado es un analizador de Difracción de Rayos X BRUKER modelo D8 DISCOVER situado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid (Campus Miguel Delibes), que aparece en la Figura 20.

La fuente de rayos x es un tubo cerámico de cobre que trabaja a una potencia de 2.2 KW, con un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 30 mA. El detector es modelo LYNXEYE (BRUKER) de tipo dispersivo de energía. Los parámetros operacionales del equipo han sido:

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: 3180

Tiempo total de medida: 28 min aproximadamente

El software utilizado es DIFFRAC.EVA propiedad de BRUKER, que permite la adquisición de los datos y la asignación de las diferentes fases cristalinas por consulta con las bases de datos, en este caso se emplea la base de datos PDF-2/Release 2013 RDB.



Figura 20. Analizador de Difracción de Rayos X BRUKER D8 DISCOVER.

La técnica de Difracción de Rayos X no precisa de ninguna manipulación previa de la muestra. Después de tamizada ésta, se toman aproximadamente 1 g de la misma y se extiende sobre un soporte, tomando la precaución de que la cara que quede expuesta a la radiación sea lo más plana y uniforme posible para evitar problemas de reproducibilidad, para lo que se alisa la superficie retirando la muestra sobrante. Por último, se coloca el soporte en posición.



Figura 21. Portamuestras.

3.3 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis por Fluorescencia de Rayos X se lleva a cabo con el equipo de FRX BRUKER modelo S8 TIGER del LTI de la UVa:

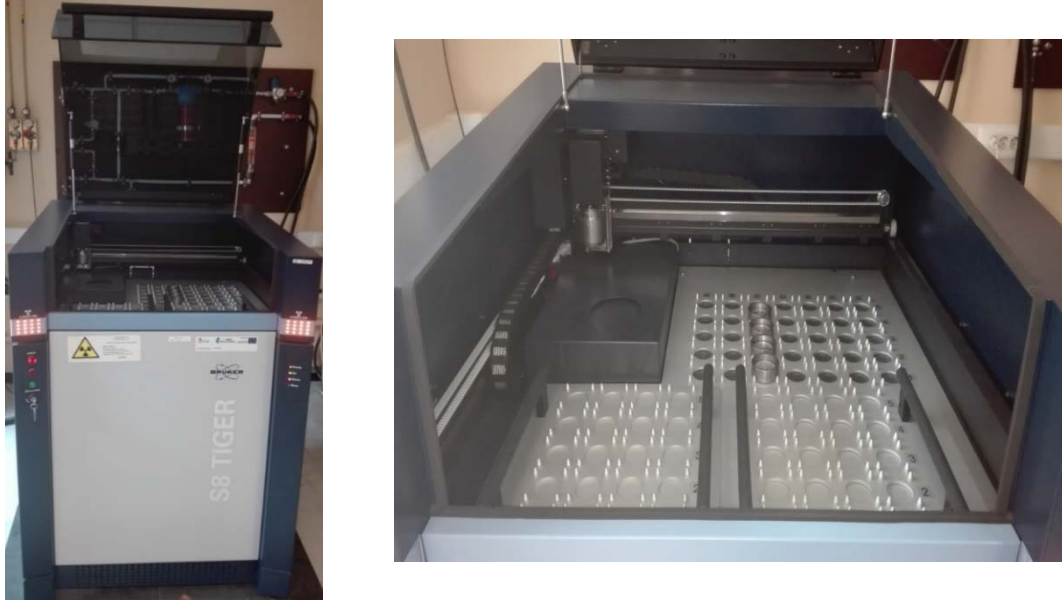


Figura 22. Analizador de fluorescencia de rayos X BRUKER S8 TIGER.

La fuente de rayos X (primarios) del equipo es un tubo catódico de rodio que trabaja a una potencia de 4 KW. Al tratarse de un equipo dispersivo de longitudes de onda, posee una serie de cristales analizadores (LiF 200, LiF 220, PET y XS-55) que se alternan en función del metal a cuantificar. Además, con objeto de poder abordar un amplio rango de los elementos de la tabla periódica, el equipo incorpora dos detectores de radiación x secundaria. Uno de centelleo que permite detectar la radiación emitida por metales pesados, y un segundo proporcional para los elementos más ligeros, lo que hace que este equipo sea muy adecuado para un trabajo como este, en el cual se pretende la determinación de múltiples elementos.

El equipo emplea las bases de datos QUANT-EXPRESS, para el análisis semi-cuantitativo de los elementos mayoritarios y GEOQUANT para los elementos traza, siendo ambas, propiedad de BRUKER.

Preparación de la muestra

La técnica de FRX precisa de manipulación previa, con objeto de inmovilizar la muestra en un soporte transparente a la radiación, que se denomina coloquialmente como pastilla. Para su preparación, se pesan aproximadamente 9 g de muestra pulverizada y desecada, y se pasan a un mortero de ágata, que es una variedad de cuarzo con una elevada dureza, densidad y resistencia a agentes químicos. Se añaden ahora 4 ml de aglomerante. El empleado aquí es Elvacite (al 20% en acetona), que es un co-polímero de Metacrilato de Metilo (MMA) y Metacrilato de n-Butilo (nBMA), que tiene la propiedad de que al ser sometido a mucha presión actúa como aglomerante de partículas sólidas. Los aglomerados producidos se trituran hasta que la mezcla quede totalmente homogénea y seca.

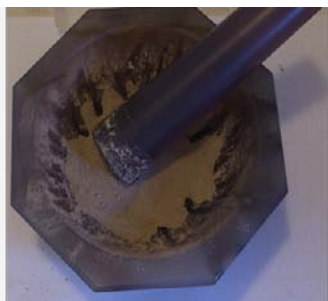


Figura 23. Mezcla de muestra y Elvacite.

A continuación, se lleva la mezcla a una prensa hidráulica Nannetti, situada también en el LTI, y se le aplica la adecuada presión durante aproximadamente 10 segundos, obteniéndose finalmente una pastilla como la que se muestra en la Figura 24.



Figura 24. Pastilla y portamuestras para FRX.

3.4 MINERALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Al contrario que en el caso de las técnicas de rayos X, la determinación por ICP precisa de la puesta en disolución de las muestras. Para ello, se han seguido las siguientes etapas:

3.4.1 Calcinación

Se pesan con exactitud del orden de 10 g de las muestras tal como se recibieron, en un crisol de porcelana (tarado). A continuación, la muestra se introduce en una mufla (Figura 25) previamente calentada a 600°, y se mantiene a esa temperatura durante 4 horas.



Figura 25. Calcinación de la muestra en la mufla.

Una vez terminada la calcinación, se introduce el crisol con la muestra en un desecador y cuando alcance la temperatura ambiente se pesa de nuevo. De esta manera se calcula la pérdida de masa de la muestra. Una vez pesada la muestra se almacena en frascos de vidrio adecuadamente etiquetados (Figura 26).



Figura 26. Muestras ya calcinadas.

3.4.2 Digestión de las muestras

La digestión es la disolución completa de la muestra con una mezcla de ácidos concentrados y a temperaturas elevadas, con objeto de destruir la estructura cristalina de

los minerales que contiene el suelo y liberar los elementos metálicos que contienen. Suelen emplear ácidos clorhídrico y nítrico concentrados (37% y 65% respectivamente), pero en este caso al tratarse de muestras de suelo, que contienen silicatos se añade además ácido fluorhídrico concentrado (50%), capaz de disolver los silicatos como SiF_4 volátil. Eso obliga a utilizar material de polietileno o de teflón.

Para que la digestión se lleve a cabo de forma completa, rápida y limpia, la mejor vía es la utilización de un horno de microondas, que es un equipo en el que se alcanza de manera rápida y homogénea la temperatura necesaria para llevar a cabo la digestión, y además permite tratar varias muestras simultáneamente (hasta 6 en el empleado por nosotros). En este trabajo se ha utilizado un equipo de microondas MILESTONE modelo ETHOS PLUS (Figura 27) ubicado en el departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias. El equipo permite tratar simultáneamente hasta 6 muestras diferentes en sendos reactores de teflón, uno de los cuales lleva un termopar para el control de la temperatura.



Figura 27. Horno microondas ETHOS PLUS MILESTONE.



Figura 28. Carrusel, encamisados, llave dinamométrica y reactores

Material y Reactivos

- Material del laboratorio: balanza analítica, espátula, frasco lavador con agua desionizada, campana extractora, jeringas, tubos de centrífuga, filtros de 0,45 μm , frascos de polietileno, micropipeta, vasos de teflón, etc.
- Material de vidrio: Pipetas, matraces aforados, vasos de precipitados, embudos cónicos, varillas, cuentagotas, etc.
- Material de digestión: 6 reactores de digestión de teflón y sus correspondientes encamisados. Carrusel para los vasos de digestión. Llave dinamométrica.
- Reactivos: HCl 37 % pureza P.A. Merck. HNO_3 65 % pureza P.A. Scharlau. HF 50 % pureza Carlo Erba. Agua de calidad MILIQ. Material de referencia certificado (GBW07402 GSS-2) del Instituto de Exploración Geofísica y Geoquímica de Langfang, China.

Procedimiento experimental

La digestión se realiza siguiendo la norma US-EPA 3052 (USEPA, 1996), que realiza la mineralización con ayuda de microondas y adaptando los volúmenes a los aconsejados para el ETHOS PLUS MILESTONE. En primer lugar, se pesan 2 g de cada muestra repartidos en 3 reactores (0,666 g), en una balanza analítica directamente sobre los reactores, anotando el peso exacto. A continuación, se añade a cada reactor: 8 ml de HCl al 37 %, 5 ml de HNO_3 al 65 % y 3 ml de HF al 50%, arrastrando con los ácidos los restos de muestra que haya en los bordes y paredes del reactor.

Una vez añadidos los ácidos, se seca bien la boca de los reactores, se colocan sus tapas y adaptadores y se introducen en los encamisados. A continuación, se colocan en el carrusel y se aprietan las tuercas que hay sobre cada encamisado con ayuda de la llave dinamométrica. El carrusel se introduce en el horno microondas ETHOS PLUS MILESTONE y se coloca el termopar en el reactor de referencia, se enciende el equipo y se conectan los ventiladores. Se enciende el ordenador y se ejecuta el software del equipo. El programa de temperatura utilizado tiene a una rampa de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 210 $^{\circ}\text{C}$ en 10 minutos, manteniéndose a 210 $^{\circ}$ durante 20 minutos. A partir de ese momento, las muestras se dejan enfriar hasta que se alcanza de nuevo la temperatura

ambiente. El proceso de digestión completo dura aproximadamente 2 horas. Por último, con ayuda de la llave dinamométrica se sacan los encamisados del carrusel, y se abren los reactores en la campana de extracción, se mezclan los líquidos procedentes de las tres porciones en un vaso de teflón, arrastrando con agua desionizada. Por su parte, los reactores se lavan con agua abundante y posteriormente se secan a 110°C durante una noche.

Las muestras se llevan a sequedad para eliminar el exceso de HF. En esta etapa se utiliza un baño de arena (Figura 29), con el que consigue una calefacción más homogénea que con una placa calefactora, y que además permite tratar varias muestras simultáneamente. La eliminación del HF se hace en dos etapas. En la primera, que dura aproximadamente 2 horas, debido al gran volumen inicial, hay que tener precaución para evitar que se produzcan proyecciones. Una vez llevado a sequedad se añaden 5 ml de HNO₃ (65%) y se disuelve de nuevo el residuo. Esta segunda etapa es muy rápida, de nuevo hay que tener precaución y no dejar que el residuo se recaliente, ya que se podría descomponer formándose óxidos insolubles en agua. Una vez frío, se añade 1 ml de HNO₃ (65%), se disuelve el residuo y se enrasa a 50 ml con agua desionizada de calidad MILIQ.



Figura 29. Baño de arena.

Las muestras se transfieren después a sendos tubos de centrifuga, y se centrifugan a 3.500 rpm durante 10 minutos en una centrifuga ALC Centrifuge PK120 (Figura 30).



Figura 30. Centrifuga ALC Centrifuge PK120.

Por último, las muestras se pasan, con ayuda de una jeringuilla, a través de sendos filtros de nylon de 0,45 μm (Figura 31) y el líquido final resultante se almacena en frascos de polietileno debidamente etiquetados para su posterior análisis.



Figura 31. Filtros de 0,45 μm .

Este procedimiento se aplica de forma idéntica al correspondiente Material de Referencia Certificado y a los blancos de procedimiento.

3.5 DETERMINACIÓN POR ICP

3.5.1 ICP-OES

El equipo utilizado es un Espectrómetro ICP-OES Varian 725E del LTI de la UVa:



Figura 32. Espectrómetro ICP-OES Varian 725E.

El esquema del equipo es el siguiente:

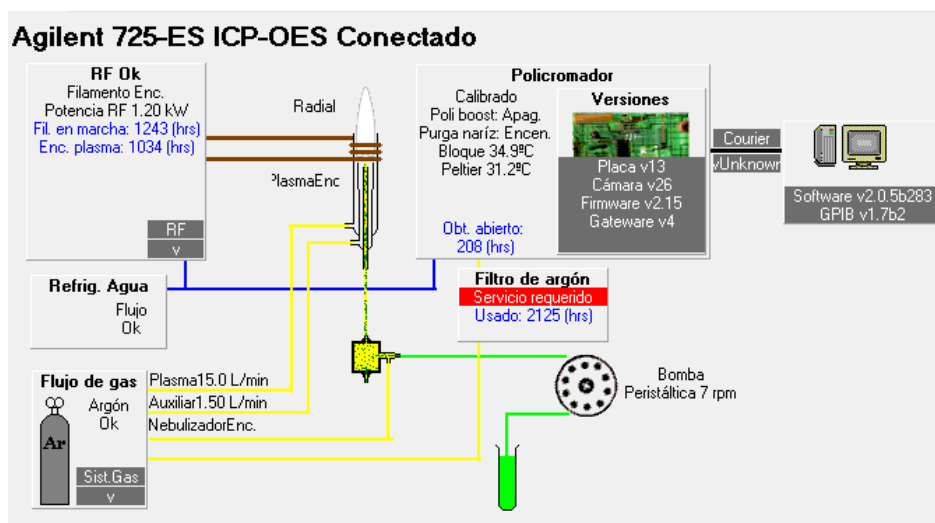


Figura 33. Esquema del espectrómetro de ICP-OES.

Las condiciones de trabajo fueron:

- Parámetros de introducción de muestra
Velocidad bomba peristáltica: 15 rpm
Tiempo de lavado: 10 s
- Parámetros del equipo:
Potencia RF: 1.3 kW
Flujo Ar plasma: 15 L/min
Flujo Ar auxiliar: 1.5 L/min
Presión del nebulizador: 180 KPa
Altura visión de la antorcha: 10 mm
Número de réplicas por muestra: 3

Para cada elemento hay que seleccionar la longitud o longitudes de onda de medida, teniendo en cuenta la intensidad y las interferencias espectrales que se puedan producir en cada caso. Para ello hay que hacer los correspondientes estudios previos. En nuestro caso, se han seleccionado finalmente las siguientes longitudes de onda para cada elemento:

Tabla 4. Longitudes de onda (nm) para ICP-OES.

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
328.068	188.980	226.502	283.563	324.754	257.610	231.604	220.353	283.730	385.957	213.857

Para la obtención de las líneas de calibrado de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn se empleó un patrón multielemental de SCHARLAB de concentración 1000 ppm (mg/L) para

cada elemento, en HNO₃ al 5%. Para Ag, Th y U se utilizaron patrones individuales, también de concentración 1000 ppm y en HNO₃ al 5%. A partir de los patrones comerciales se preparó, por pesada, un patrón único que contuviera a todos los elementos citados en concentración aproximada 200 ppm y a partir de ella, las correspondientes diluciones que contuvieran entre 0,25 y 75 mg/L en cada elemento, con los que se realizaron las correspondientes líneas de calibrado para cada elemento.

La Tabla 5 y las Figuras 34 y 35 muestran, a modo de ejemplo, los parámetros de algunas de las líneas de calibrado empleadas a lo largo del trabajo.

Tabla 5. Parámetros de las líneas de calibrado para ICP-OES.

Elemento	Ordenada en el origen			Pendiente			r ²
	Valor	Intervalo		Valor	Intervalo		
Ag	30,12	-249,10	309,34	2337,08	1862,52	2811,63	0,995
As	0,51	-2,69	3,70	36,06	34,94	37,17	0,999
Cd	23,33	-177,28	223,95	1835,61	1525,80	2145,42	0,997
Cr	60,66	-70,88	192,20	2191,62	2145,68	2237,57	0,999
Cu	84,05	-139,92	308,031	1665,89	1320,00	2011,78	0,995
Mn	237,00	-342,67	816,67	8929,38	8888,33	8970,43	0,999
Ni	8,74	-0,74	18,23	122,31	115,48	129,13	0,999
Pb	1,67	-2,93	6,27	65,31	61,10	68,61	0,999
Th	12,80	-26,86	52,46	107,31	100,59	114,04	0,999
U	26,88	-25,81	79,57	264,45	246,34	282,56	0,999
Zn	49,84	-23,61	123,29	1379,23	1366,63	1391,83	0,999

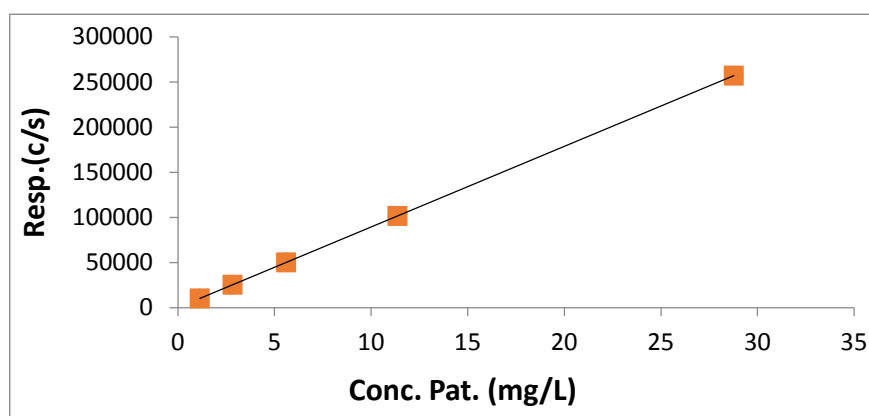


Figura 34. Línea de calibrado obtenida para el Mn.

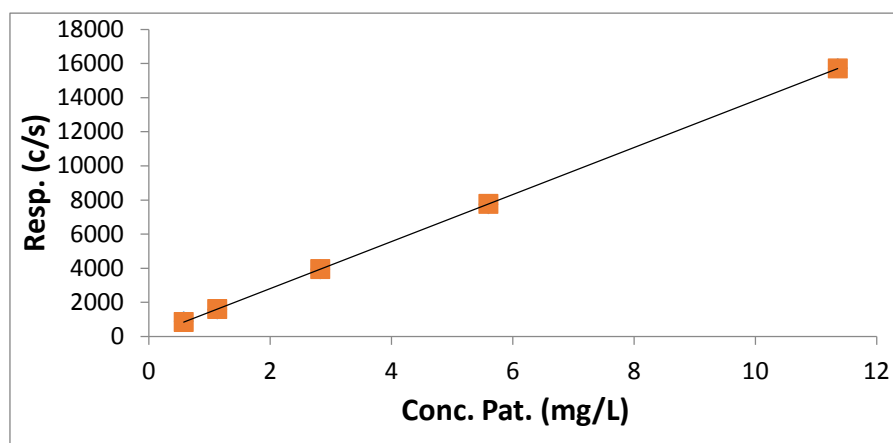


Figura 35. Línea de calibrado obtenida para el Zn.

Límites de Detección y Cuantificación instrumentales

El límite de detección (LOD) es la concentración mínima de analito que se puede detectar por un método analítico determinado. Para calcularlo se ha empleado la fórmula:

$$X_{LOD} = 3.29 * \frac{S_e}{b_1}$$

Siendo s_e el error típico asociado a la regresión y b_1 la pendiente de la línea de calibrado.

Por su parte, el límite de cuantificación (LOQ) es la concentración mínima de analito que se puede cuantificar por un método analítico determinado. La fórmula es la siguiente:

$$X_{LOQ} = 10 * \frac{S_e}{b_1}$$

Los valores obtenidos han sido:

Tabla 6. Límites de detección y cuantificación por ICP-OES (mg/kg).

Límites de detección

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
2,96	3,52	2,69	2,39	3,31	2,67	3,24	2,94	8,43	4,66	2,08

Límites de cuantificación

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
8,93	10,7	8,16	7,24	10,0	8,10	9,83	8,93	25,61	14,16	6,32

Validación del procedimiento

El procedimiento fue validado aplicando el procedimiento completo, incluyendo digestión, filtración y determinación por ICP-OES al Material de Referencia Certificado GBW07402 (GSS-2). Los resultados obtenidos se representan en la siguiente tabla, y cabe destacar que en todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado del MRC.

Tabla 7. Valores certificados y encontrados del CRM GSS-2 por ICP-OES.

Elemento	Valor certificado (mg/kg)	Intervalo Certificado (mg/kg)	Valor encontrado (mg/kg)
Ag	0,054	0,047--0,061	0,055
As	13,7	12,5--14,9	12,7
Cd	0,071	0,057--0,085	0,058
Cr	47	43--51	43
Cu	16,3	15,4--17,2	15,5
Mn	510	494--526	497
Ni	19,4	18,1--20,7	18,2
Pb	20	17--23	18
Th	16,6	15,8--17,4	16,2
U	1,4	1,1--1,7	1,3
Zn	42	39--45	39

3.5.2 ICP-MS

El equipo utilizado es un Espectrómetro ICP-MS Agilent 7500c (Octopole Reaction System) ubicado en el LTI de la UVa:



Figura 36. Espectrómetro ICP-MS Agilent 7500c.

El esquema del equipo es el siguiente:

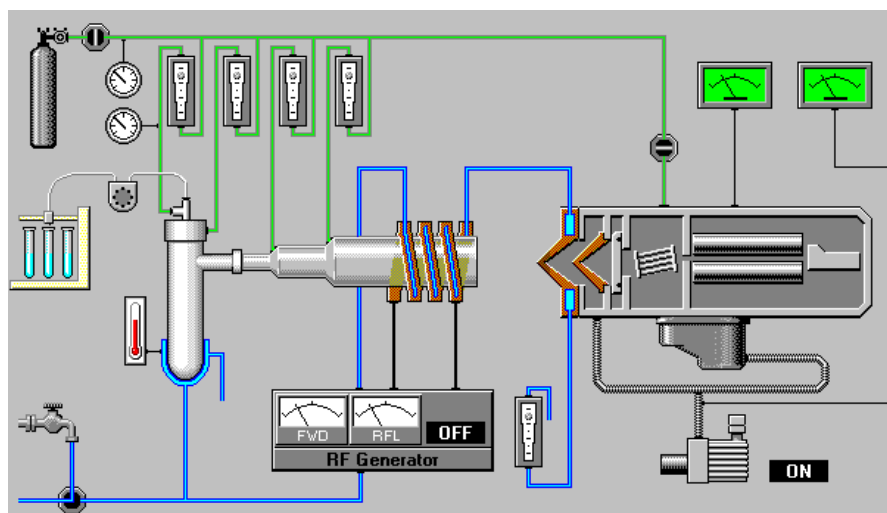


Figura 37. Esquema del espectrómetro de ICP-MS.

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

Los isótopos que se van a medir para cada elemento se seleccionan en base a dos condiciones, la primera es que el isótopo sea lo suficientemente abundante en la naturaleza como para poder ser observado, y la segunda es que no tenga interferencias. La tabla muestra los isótopos de los elementos determinados. Es de resaltar el hecho de que Mn y Zn no fueron estudiados por ICP-MS, dado que los estudios previos indicaron que ambos aparecían en las muestras en órdenes de concentración muy superiores a los del resto de los elementos. Eso obligaría a diluir mucho la muestra para su determinación por ICP-MS, aumentando así tanto el tiempo de análisis como la incertidumbre de los resultados. Estos son los isótopos medidos para cada elemento:

Tabla 8. isótopos medidos en ICP-MS.

Elemento	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U
Isótopo	107	75	111	52	63	60	208	232	238

Los patrones comerciales empleados para esta técnica son los mismos que los de ICP-OES. A partir de ellos se preparan, por pesada, diluciones con concentraciones entre 2 y 500 µg/l. La Tabla 9 presenta los parámetros de algunas líneas de calibrado típicas.

Tabla 9. Parámetros de las líneas de calibrado para ICP-MS.

Elemento	Ordenada en el origen			Pendiente			r ²
	Valor	Intervalo		Valor	Intervalo		
Ag	-247,51	-888,20	393,18	2313,49	2262,95	2364,03	0,999
As	-646,84	-1511,21	217,54	590,15	582,92	597,38	0,999
Cd	-0,39	-67,77	66,99	468,36	462,98	473,74	0,999
Cr	-524,57	-3191,73	2142,58	4152,90	4140,15	4165,65	0,999
Cu	301,01	-1217,99	1820,01	2383,43	2359,52	2407,34	0,999
Ni	-440,11	-1806,36	926,13	999,98	988,55	1011,41	0,999
Pb	-3914,9	-8479,60	649,76	2787,58	2749,39	2825,77	0,999
Th	-2246,8	-4983,51	489,97	1265,60	1217,98	1313,22	0,999
U	-1302,5	-3764,27	1159,26	5129,52	5081,09	5177,95	0,999

A continuación, se representan algunas de las líneas de calibrado obtenidas en ICP-MS:

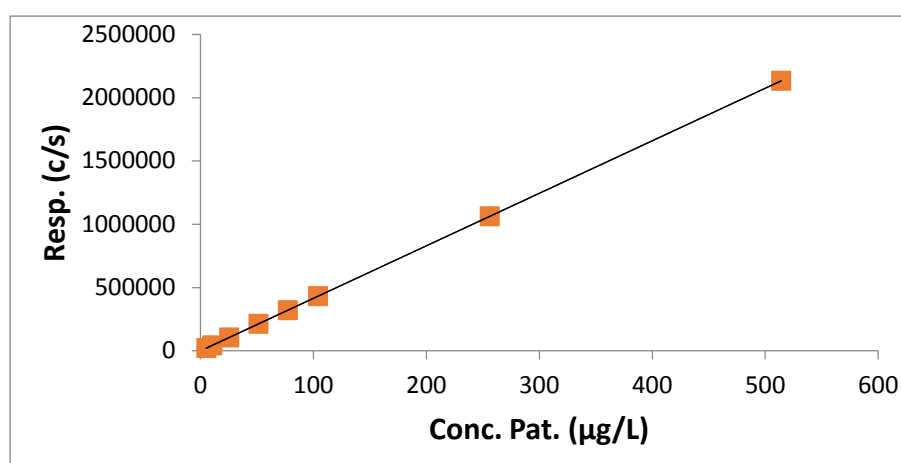


Figura 38. Línea de calibrado obtenida para el Cr (52).

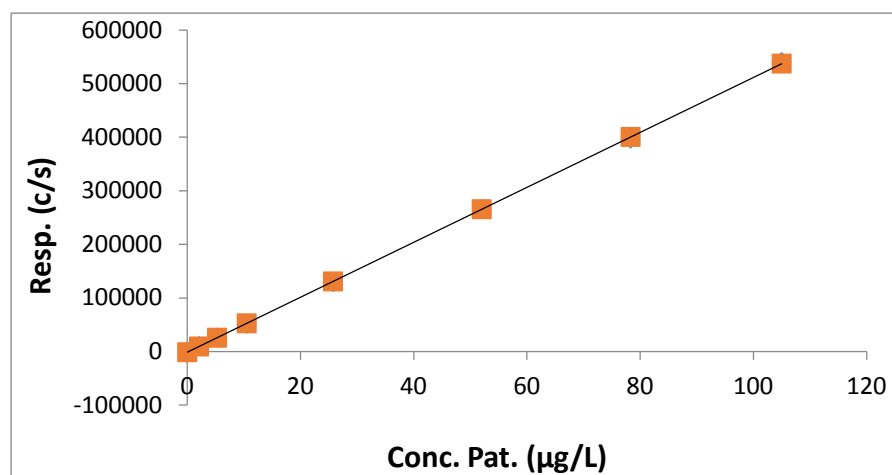


Figura 39. Línea de calibrado obtenida para el U (238).

Límites de Detección y Cuantificación instrumentales

Fueron calculados con las mismas ecuaciones empleadas en ICP-OES y se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Límites de detección y cuantificación por ICP-MS (mg/kg).

Límites de detección

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U
0,012	0,073	0,006	0,047	0,020	0,068	0,081	0,11	0,033

Límites de cuantificación

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U
0,035	0,22	0,018	0,141	0,060	0,21	0,25	0,34	0,10

Es de destacar el que los LOD y LOQ obtenidos por ICP-MS son, como era de esperar, muy inferiores a los encontrados por ICP-OES, lo cual tuvo incidencia en la técnica elegida para determinar los diferentes elementos en las muestras estudiadas, ya que Mn y Zn aparecen en concentraciones dos órdenes superiores en magnitud al resto.

Validación del procedimiento

Se llevó a cabo con el mismo Material de referencia certificado que en el caso del ICP-OES, comprobándose que todos los elementos entran en los intervalos certificados.

Tabla 11. Valores certificados y obtenidos del CRM GSS-2 por ICP-MS.

Elemento	Valor certificado (mg/kg)	Intervalo Certificado (mg/kg)	Valor hallado (mg/kg)
Ag	0,054	0,047--0,061	0,047
As	13,7	12,5--14,9	12,7
Cd	0,071	0,057--0,085	0,081
Cr	47	43--51	43
Cu	16,3	15,4--17,2	15,5
Ni	19,4	18,1--20,7	18,7
Pb	20	17--23	17
Th	16,6	15,8--17,4	16,6
U	1,4	1,1--1,7	1,3

Por último, la siguiente tabla resume la técnica espectroscópica y las condiciones más genéricas utilizadas para los diferentes elementos:

Tabla 12. Resumen de las técnicas empleadas para cada elemento.

ICP-OES	Mn	$\lambda=257.610$ nm
	Zn	$\lambda=213.857$ nm
ICP-MS	Ag	Isótopo: 107
	As	Isótopo: 75
	Cd	Isótopo: 111
	Cr	Isótopo: 52
	Cu	Isótopo: 63
	Ni	Isótopo: 60
	Pb	Isótopo: 208
	Th	Isótopo: 232
	U	Isótopo: 238

3.6 HERRAMIENTAS INFORMÁTICAS

Durante el tratamiento de datos se utilizó el programa Excel 2016 tanto para realizar los cálculos como para obtener las rectas de calibrado, mientras que a la hora de llevar a cabo las pruebas estadísticas se emplearon los paquetes estadísticos STATGRAPHICS Centurion XVII y Minitab 18.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Tabla 14 muestra los resultados procedentes de la caracterización mediante Difracción de Rayos X de las muestras. Se indican las fases cristalinas mayoritarias, así como una estimación de su contenido. Recordemos la asignación de las muestras, así como que las impares son superficiales, mientras las pares son profundas.

Tabla 13. Asignación de muestras.

Muestras	Localización
U1-U8	San Ramón
U9-U18	La Zacatecana
U19-U30	Villa de Cos

Tabla 14. Composición mineralógica de las muestras.

Muestra U1, U9, U10-U18

Cuarzo	SiO ₂	A
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*

Muestra U2-U8

Cuarzo	SiO ₂	A
Kaolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B-M
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Magnetita	Fe ₃ O ₄	I

Muestra U19, U25

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	M
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B-M
Halita	NaCl	B

Muestra U21, U27

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	A
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B*
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B
Halita	NaCl	B-M

Tabla 14. Composición mineralógica de las muestras (cont.).

Muestra U22, U26, U30

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	B
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B
Halita	NaCl	B
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	I

Muestra U20

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	B
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B
Halita	NaCl	B

Muestra U23

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	A
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B
Halita	NaCl	B

Muestra U24

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	M
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B
Halita	NaCl	B
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	I

Muestra U28

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	B
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B

Muestra U29

Cuarzo	SiO ₂	A
Calcita	CaCO ₃	M
Plagioclasas (Anortita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B *
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Basanita	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	B

Concentración estimada: A=Alta M=Media B= Baja I= Indicios

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

A modo de ejemplo, se presentan difractogramas correspondientes a suelos de las tres zonas estudiadas (Figuras 41 a 42). En todos se aprecia que las señales más intensas son las correspondientes a SiO_2 , como bien se refleja en la composición mineralógica.

Se observa que, en general, las muestras de las zonas de San Ramón y La Zacatecana tienen bastante coherencia interna, ya que su composición por zonas es bastante similar. En cambio, las muestras de Villa de Cos son más diferentes entre sí y contienen calcita (CaCO_3) en concentración media-baja que no se observa ni siquiera a nivel de trazas en los difractogramas de las otras muestras, así como halita (NaCl) en algunos casos a baja concentración, un compuesto que no suele presentarse en suelos, ya que es fácilmente soluble en agua, y que es síntoma de desertización.

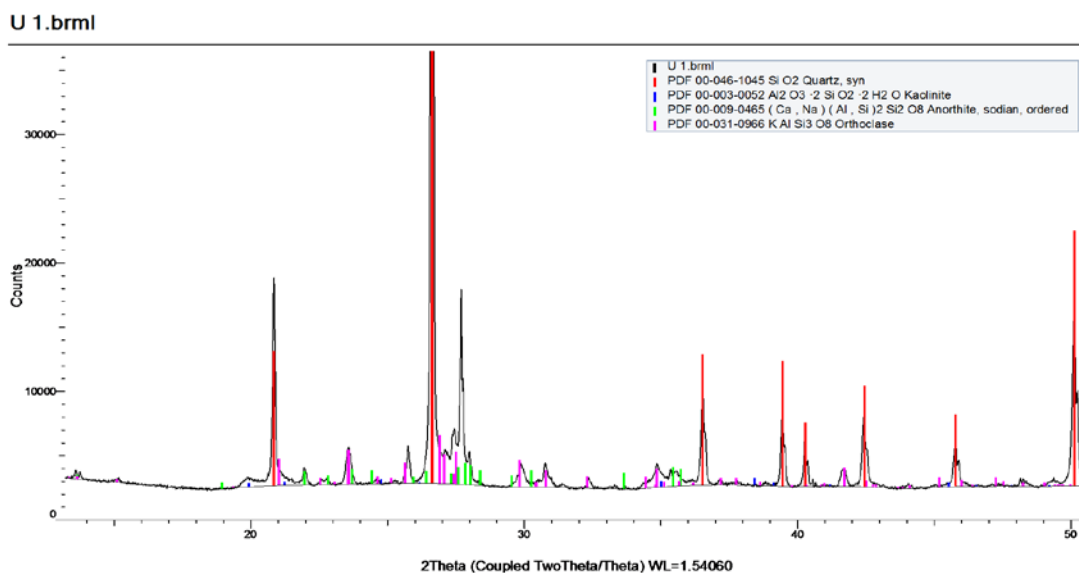


Figura 40. Difractograma correspondiente a la muestra U1 (San Ramón).

U 10.brml

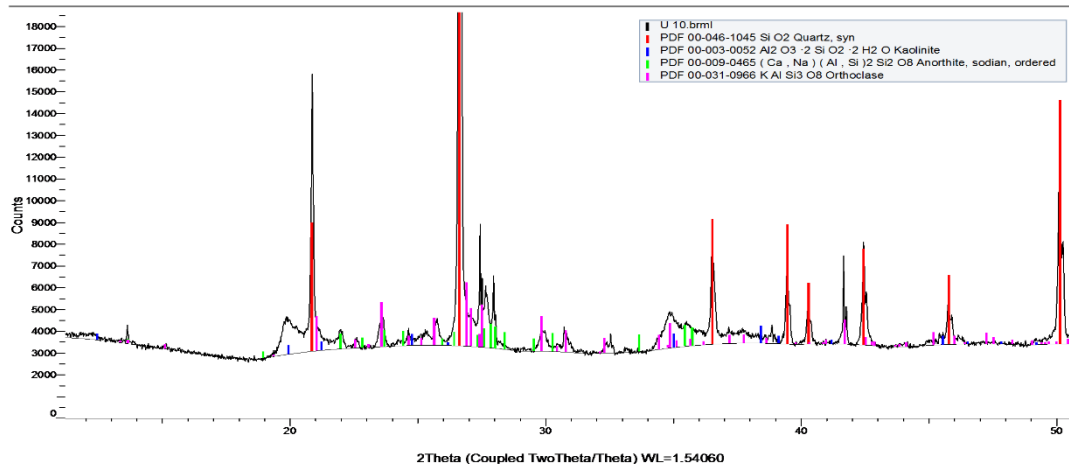


Figura 41. Difractograma correspondiente a la muestra U10 (La Zacatecana).

U 30.brml

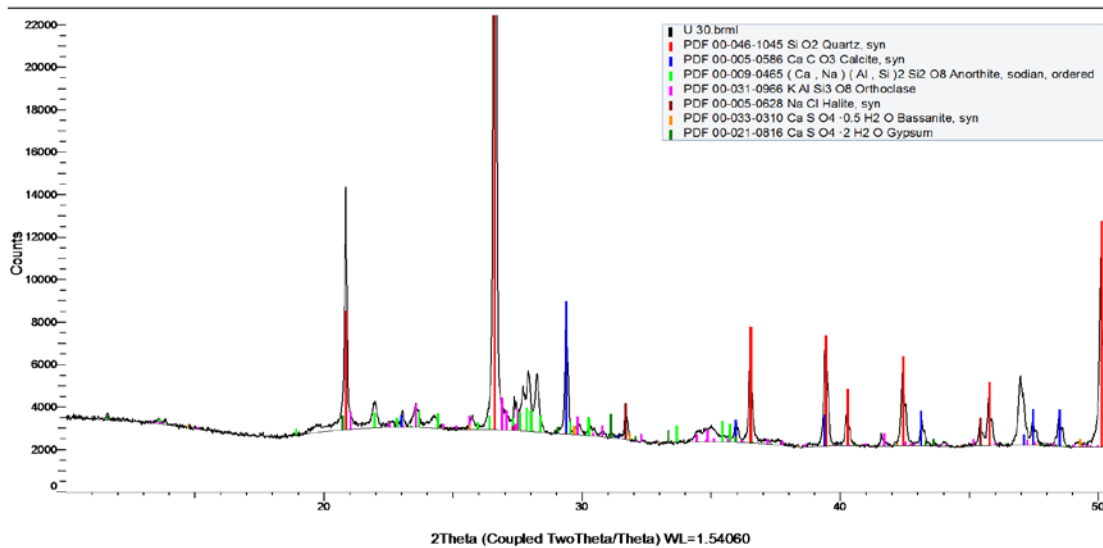


Figura 42. Difractograma correspondiente a la muestra U30 (Villa de Cos).

4.2 ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La Tabla 15 muestra los resultados obtenidos mediante FRX que, recordemos, se obtienen sin tratamiento químico de las muestras, obtenidos a través de la base de datos Geoquant, utilizada habitualmente para el análisis cuantitativo de trazas geológicas.

Tabla 15. Contenidos de las muestras por FRX (mg/kg).

Muestra	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U	Zn
U1	21	45	15	15	22	13	4	48
U2	17	49	17	36	20	14	2	104
U3	17	44	16	19	21	12	3	51
U4	16	46	18	40	21	16	3	99
U5	16	51	16	16	20	12	4	45
U6	21	43	17	25	23	13	3	75
U7	17	42	15	18	21	13	4	50
U8	20	42	15	30	25	16	3	87
U9	18	47	26	31	35	14	3	86
U10	22	72	30	42	28	19	5	89
U11	16	47	27	33	39	15	4	98
U12	19	85	31	76	24	16	2	132
U13	15	52	25	34	34	15	4	90
U14	26	81	32	50	29	17	4	92
U15	15	42	22	31	33	14	4	88
U16	29	74	30	45	35	19	4	87
U17	14	52	23	30	33	14	3	88
U18	20	76	32	67	25	18	3	124
U19	32	45	19	15	16	7	15	43
U20	35	19	12	10	6	6	30	23
U21	64	14	15	11	4	11	23	28
U22	61	28	13	9	6	6	39	25
U23	56	42	20	16	14	7	17	39
U24	63	25	14	12	13	6	28	30
U25	29	48	19	15	17	7	11	43
U26	83	20	10	10	6	5	43	24
U27	67	11	15	8	5	11	19	29
U28	49	30	12	8	5	5	35	22
U29	46	72	26	22	18	6	8	46
U30	30	19	9	9	6	6	33	24

Los elementos Ag, Cd y Mn no se pudieron cuantificar, por lo que sus contenidos no se podrán comparar con los obtenidos por ICP tras una mineralización.

4.2.1. Análisis Estadístico Univariante

La Tabla 16 muestra un resumen estadístico univariante (variable a variable) de cada uno de los elementos determinados.

Tabla 16. Parámetros estadísticos para los contenidos por FRX.

Parámetro	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U	Zn
Media	31,80	45,43	19,70	26,10	20,13	11,77	12,10	63,63
Mediana	21,50	45,00	17,50	20,50	21,00	13,00	4,00	50,50
Desv. Típ.	19,58	19,80	6,90	17,34	10,46	4,54	12,85	33,09
Error típico	3,57	3,61	1,26	3,17	1,91	0,83	2,35	6,04
Curtosis	0,23	-0,39	-0,97	1,48	-0,99	-1,31	0,07	-1,14
Coef. Asim.	1,18	0,26	0,48	1,26	-0,05	-0,16	1,21	0,32
Rango	69	74	23	68	35	14	41	110
Mínimo	14	11	9	8	4	5	2	22
Máximo	83	85	32	76	39	19	43	132

La Figura 43 muestra, por su parte, un diagrama de caja y bigotes (box-plot) de los elementos analizados, que permite visualizar de forma rápida e intuitiva las formas y magnitudes de las distribuciones estadísticas de los elementos.

Se observa que el Zn es el elemento que parece en mayores concentraciones en todas las muestras, ya que es un elemento bastante común en suelos. Por el contrario, los elementos que aparecen en menor concentración son los dos radiactivos, U y Th, lo que es normal debido a su baja abundancia en la corteza terrestre.

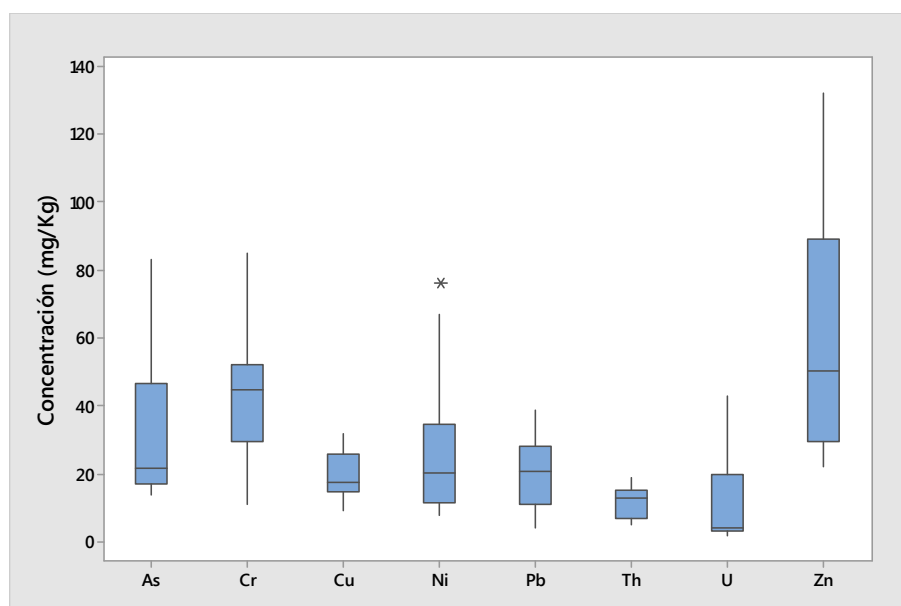


Figura 43. Boxplot de los contenidos por FRX.

4.2.2 Evaluación de la peligrosidad

A la hora de evaluar la peligrosidad de las muestras analizadas, hay que comparar los obtenidos con alguna normativa legal, que en nuestro caso ha sido la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, cadmio, cromo, níquel, plata y plomo, y que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 17. Valores Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

	Uso residencial	Uso industrial
Concentraciones de referencia totales por tipo de uso (mg/kg)		
Ag	390	5100
As	22	260
Cd	37	450
Ni	1600	20000
Cr	280	510
Pb	400	800

Aunque los valores se basan en un procedimiento operativo diferente al utilizado aquí (en concreto la Norma usa la US-EPA 3051) puede ser interesante la comparación con los valores obtenidos por nosotros por FRX, para los elementos que aparecen en la Norma mexicana. En concreto, podemos ver que la mayoría de las muestras de la zona de Villa de Cos, superan el nivel de referencia de As para suelos de uso residencial.

4.2.3 Análisis en Componentes Principales (ACP)

El primer paso para este análisis (aunque hoy día es transparente al usuario, ya que se utilizan paquetes estadísticos) es la construcción de la matriz de correlación de las variables, que aparece en la Tabla 18.

Tabla 18. Matriz de correlación de los contenidos por FRX.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Th	U	Zn
As	1							
Cr	-0,563	1						
Cu	-0,439	0,877	1					
Ni	-0,540	0,833	0,835	1				
Pb	-0,751	0,686	0,746	0,648	1			
Th	-0,668	0,642	0,690	0,787	0,776	1		
U	0,818	-0,699	-0,645	-0,636	-0,819	-0,801	1	
Zn	-0,694	0,752	0,772	0,932	0,797	0,856	-0,772	1

El r crítico correspondiente a un $\alpha=0,05$ y $30-2 = 28$ g.d.l. resulta ser 0,361. Eso significa que todas las correlaciones encontradas, tanto positivas como negativas, son significativas. La mayoría son positivas, pero destaca el que As y U aparecen correlacionados negativamente con el resto de los elementos, pero positivamente entre sí.

A continuación, se procede a extraer los valores propios de la matriz de correlación, que es un paso muy importante ya que su cuantía relativa permite explicar la cantidad de varianza asociada a cada una de las nuevas variables o factores por medio de:

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

La Tabla 19, tomada de STATGRAPHICS, presenta esos valores propios acompañados del porcentaje de varianza y varianza acumulada:

Tabla 19. Valores propios y varianzas.

Factor	Valor propio	% Varianza	% Var. Acumulada
1	6,13	76,66	76,66
2	0,83	10,42	87,08
3	0,39	4,84	91,92
4	0,28	3,56	95,48
5	0,19	2,36	97,84
6	0,10	1,24	99,07
7	0,06	0,78	99,85
8	0,01	0,15	100,00

Para que un valor propio pueda considerarse significativo debe ser mayor de 1, ya que ello significa que explica más información que una variable original. Según se aprecia en la tabla, solo hay un factor significativo que explica un 76,66 %, lo que significa que un único factor es capaz de explicar casi toda la información de la tabla de datos original. STATGRAPHICS también ofrece otro método más visual para la selección de los factores significativo, el gráfico de Scree o de Sedimentación, que se muestra a continuación:

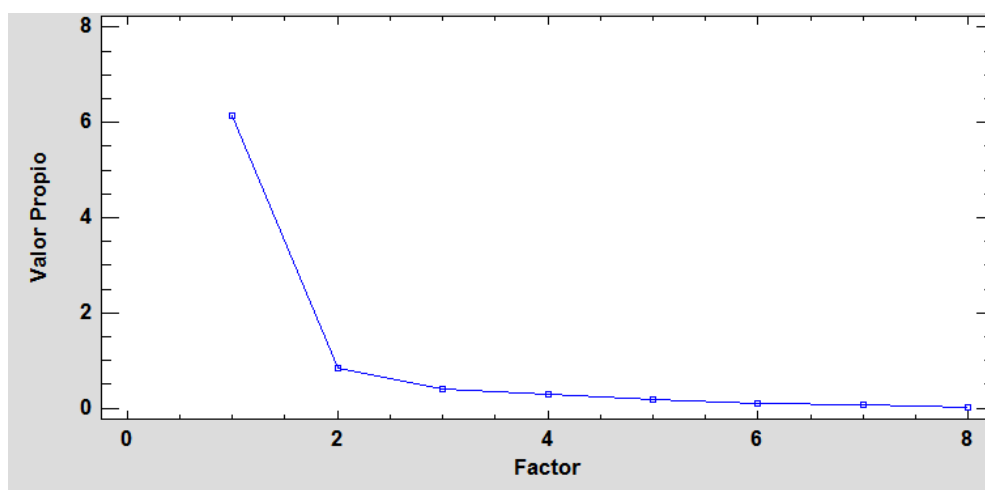


Figura 44. Gráfico de Sedimentación.

Los valores representados son los mismos que los de la tabla, y al igual que en ella se observa que el factor 1 tiene un valor propio mucho mayor que los demás, que ni siquiera alcanzan el valor umbral mínimo de 1.

El siguiente paso es la obtención de la matriz de cargas (loadings), que son los coeficientes del modelo lineal utilizado para obtener los valores de las puntuaciones (scores o nuevas variables) a partir de las originales., que se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Matriz de cargas de los contenidos por FRX.

	Factor							
	1	2	3	4	5	6	7	8
As	-0,776	0,539	0,078	0,265	-0,113	-0,107	0,082	-0,004
Cr	0,865	0,311	-0,297	-0,188	-0,098	0,073	0,129	0,021
Cu	0,860	0,408	-0,193	0,159	0,019	0,023	-0,171	0,016
Ni	0,891	0,340	0,226	-0,174	0,053	-0,024	-0,006	-0,075
Pb	0,889	-0,205	-0,159	0,293	0,219	-0,007	0,092	-0,027
Th	0,891	-0,098	0,323	0,183	-0,172	0,171	0,020	0,011
U	-0,882	0,330	0,112	-0,026	0,261	0,175	0,021	0,018
Zn	0,942	0,058	0,250	-0,063	0,130	-0,145	0,024	0,066
Valor propio	6,13	0,83	0,39	0,28	0,19	0,10	0,06	0,01
% Varianza	76,7	10,4	4,8	3,6	2,4	1,2	0,8	0,2
% Var. acum	76,7	87,1	91,9	95,5	97,8	99,1	99,9	100,0

Los valores resaltados, indican que los elementos alcanzan su máxima contribución en el factor 1, que es el que más información explica de todo los obtenidos. La información de la tabla anterior se suele representar en forma de gráfico de cargas (Figura 45), en el que se muestran los valores de los primeros factores.

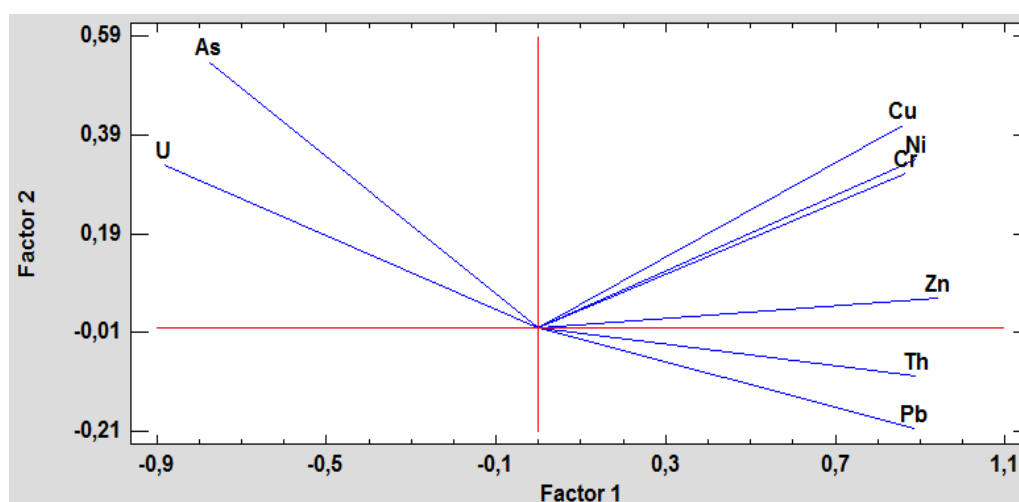


Figura 45. Gráfica de cargas para los factores 1 y 2 de los contenidos por FRX.

En este caso, bastaría con el primer factor (76,7 % de información) pero a la hora de discriminar comportamientos, es conveniente representar al menos los dos primeros. En nuestro caso, el segundo explica el 10,4% de la varianza y dado que los factores del ACP son ortogonales y no comparten información, entre ambos explican el 87,1 % de la información de la tabla original respecto de las relaciones entre las variables (elementos químicos) determinadas por FRX.

En la figura anterior se resalta el hecho de que U y As están muy separados del resto de elementos que aparecen concentrados entre sí en la parte derecha de la figura, una información que ya aparecía en la matriz de correlación de los elementos. Adicionalmente, Cu, Ni y Cr, tienen un comportamiento algo diferente de Zn, Th y Pb. Hay que recordar que el eje de abscisas lleva más información que el de ordenadas, por lo que la separación de As y U del resto de los elementos, es de mayor importancia que la separación de Cu, Ni y Cr de Zn, Th y Pb.

La representación de las cargas de los tres primeros factores origina un gráfico 3D, que permite a veces diferenciar más los comportamientos de las variables. En nuestro caso, dicho gráfico (Figura 46) explica un 91,9% de la información. En él se aprecia un comportamiento diferencial del Pb respecto del Th, ya que el Pb aparece más cercano a Cr y Cu, mientras que el Th está más cerca de Zn y Ni. Como la información no está repartida por igual entre los tres ejes, estas conclusiones deben tomarse con precaución.

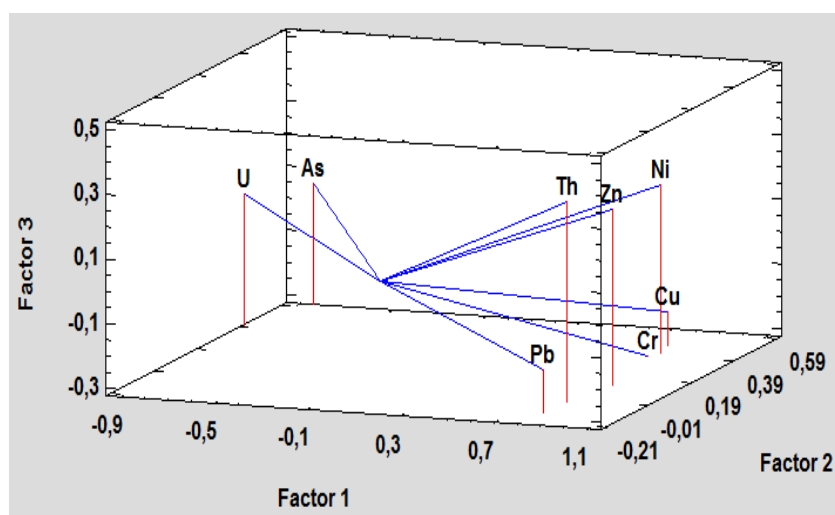


Figura 46. Gráfica de cargas 3D de los contenidos por FRX.

Por último, se calculan los valores de las puntuaciones (scores) es decir de las nuevas variables, y cuyos valores se muestran en la Tabla 47.

Tabla 21. Matriz de puntuaciones de los contenidos por FRX.

Muestra	Factores							
	1	2	3	4	5	6	7	8
U1	-0,24	-1,10	-0,18	0,01	-0,22	0,06	0,07	-0,01
U2	3,18	-0,55	0,47	-0,37	-0,04	-0,16	0,05	0,03
U3	0,08	-1,07	-0,20	-0,12	-0,16	0,01	0,01	-0,02
U4	3,69	-0,53	0,63	-0,25	-0,06	-0,06	0,01	0,01
U5	-0,05	-1,01	-0,37	-0,19	-0,23	0,09	0,04	0,00
U6	1,36	-0,81	0,11	-0,05	-0,06	-0,09	0,03	0,00
U7	-0,08	-1,17	-0,08	-0,08	-0,18	0,06	0,02	-0,01
U8	2,47	-0,96	0,51	0,01	-0,07	-0,04	0,11	0,00
U9	4,62	-0,42	-0,17	0,38	0,23	-0,05	-0,06	0,00
U10	6,95	0,62	0,01	0,17	-0,15	0,22	-0,02	0,02
U11	5,73	-0,43	-0,07	0,48	0,37	-0,04	-0,05	0,01
U12	10,01	1,61	0,36	-0,62	0,05	-0,10	-0,01	-0,02
U13	5,14	-0,39	-0,06	0,24	0,21	0,01	-0,02	0,00
U14	7,69	1,15	-0,21	0,05	-0,10	0,13	0,00	0,00
U15	3,84	-0,75	0,06	0,23	0,25	-0,06	-0,02	-0,01
U16	7,52	0,74	-0,09	0,42	-0,07	0,18	0,08	-0,01
U17	4,45	-0,61	-0,14	0,16	0,19	-0,03	0,01	0,01
U18	9,42	1,33	0,43	-0,29	-0,01	0,00	-0,07	0,00
U19	-2,76	-0,04	-0,52	-0,17	0,04	-0,04	-0,05	0,01
U20	-7,79	-0,31	0,07	-0,31	0,17	0,09	-0,11	-0,01
U21	-7,29	0,37	0,55	0,34	-0,32	0,00	-0,10	0,00
U22	-8,91	0,82	0,09	-0,03	0,16	0,10	0,05	0,02
U23	-4,08	0,74	-0,38	0,14	-0,10	-0,13	-0,01	0,00
U24	-7,35	0,54	-0,01	0,23	0,12	-0,09	0,06	-0,02
U25	-2,15	-0,20	-0,63	-0,20	-0,02	-0,06	-0,04	0,00
U26	-10,96	1,27	0,35	0,22	0,19	-0,03	0,16	0,00
U27	-7,31	0,22	0,53	0,47	-0,39	-0,08	-0,11	0,00
U28	-8,62	0,38	-0,09	-0,28	0,14	0,10	0,01	0,01
U29	-0,36	1,13	-1,12	-0,12	-0,19	-0,15	0,01	0,01
U30	-8,19	-0,57	0,15	-0,44	0,25	0,15	-0,05	-0,01
Valor propio	6,13	0,83	0,39	0,28	0,19	0,10	0,06	0,01
% Varianza	76,7	10,4	4,8	3,6	2,4	1,2	0,8	0,2
% Var. acum	76,7	87,1	91,9	95,5	97,8	99,1	99,9	100,0

La información de dicha tabla puede representarse de varias formas. La Figura 47 muestra la representación gráfica de las puntuaciones correspondientes a los dos primeros factores (87,1 % información), habiéndose asignado símbolos diferentes a las muestras de las tres zonas objeto de estudio.

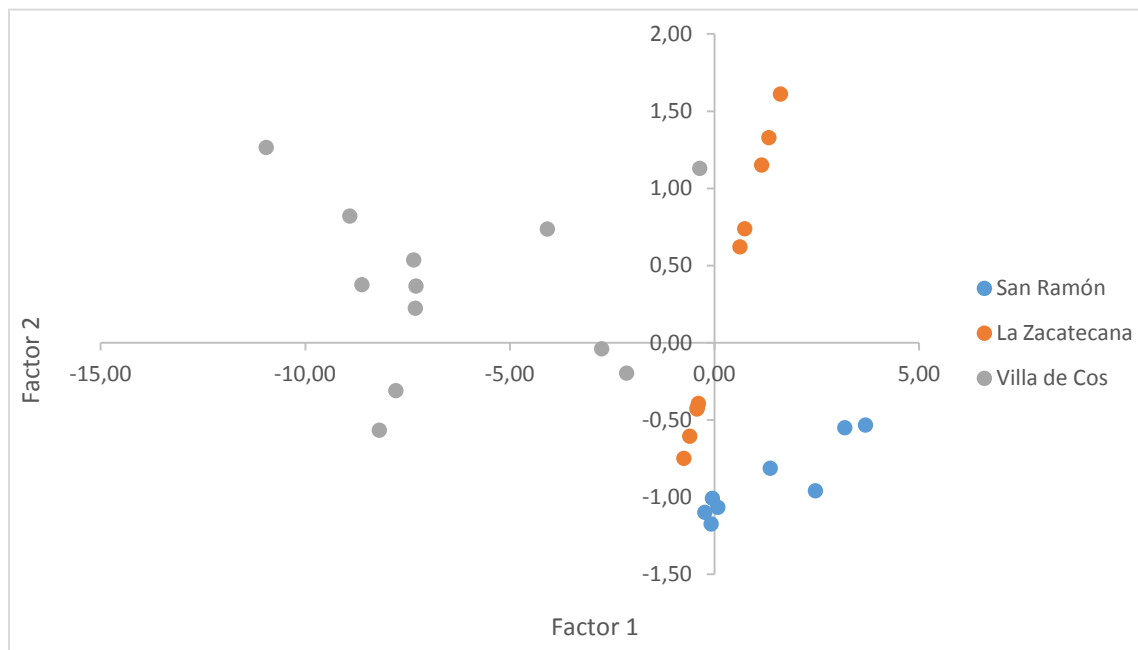


Figura 47. Gráfico de puntuaciones para los contenidos por FRX.

En la Figura 47 se aprecia el comportamiento diferencial de las tres zonas, siendo la de Villa de Cos la que presenta un mayor grado de diferenciación interna, mientras que las otras dos están más concentradas. Conviene volver a recordar que el eje de abscisas explica casi 8 veces más información que el de ordenadas. En este caso, un gráfico 3D de puntuaciones, no permite sacar ninguna conclusión coherente.

Si se representan por separado los valores de las puntuaciones correspondientes a las tres zonas (Figura 48) se aprecian agrupamientos diferenciales entre las muestras en función de su profundidad. Para San Ramón y la Zacatecana, las superficiales aparecen hacia la izquierda y las profundas a la derecha. Para Villa de Cos, la posición se invierte. Estas diferencias en función de la profundidad, pueden achacarse a fenómenos de meteorización natural, dado que las zonas muestreadas son “vírgenes”.

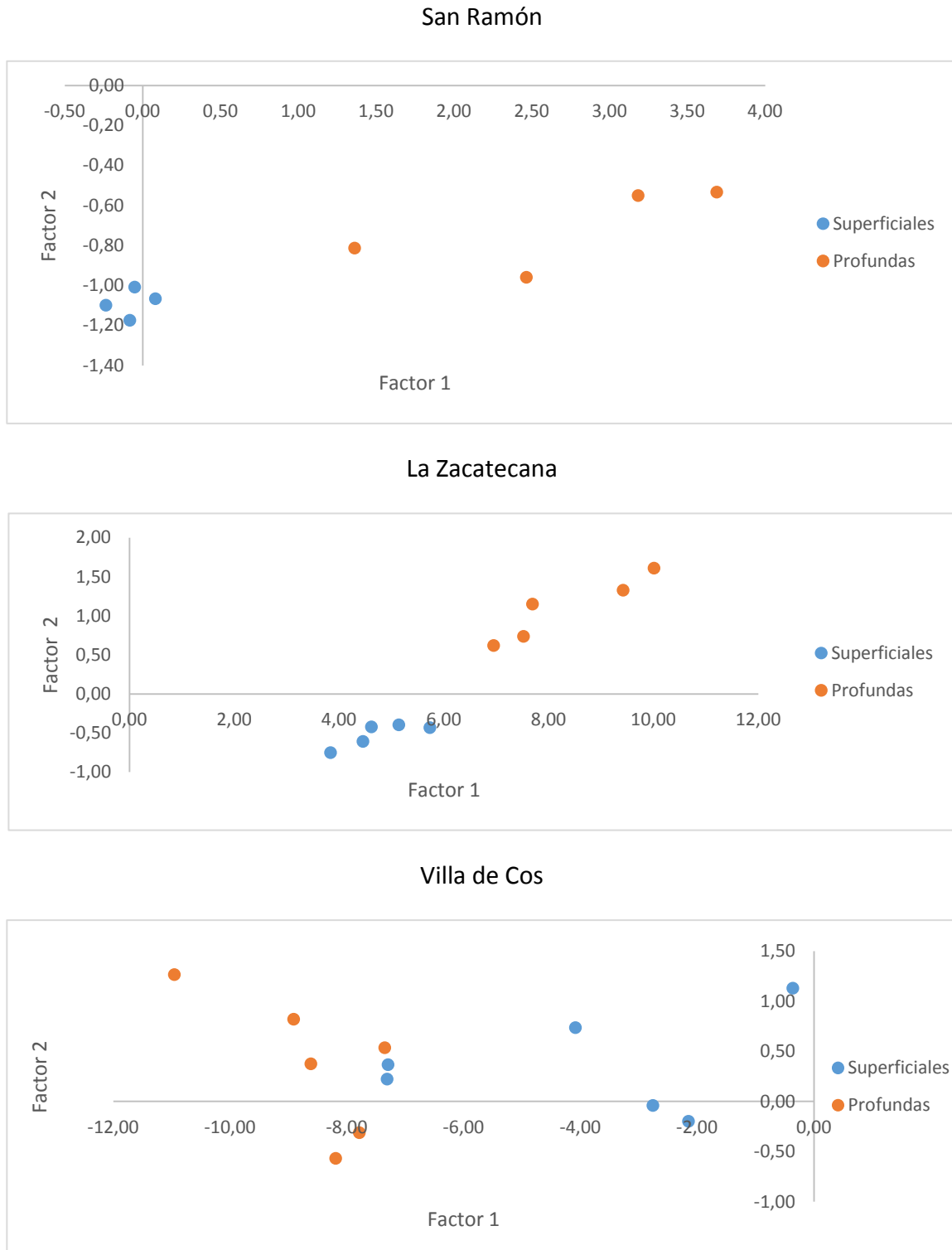


Figura 48. Gráficos de puntuaciones por zonas de muestreo a distinta profundidad.

El último paso del ACP consiste en la construcción de gráficas bivariadas, que presentan en la misma imagen los valores de cargas y puntuaciones, y permiten extraer conclusiones respecto del comportamiento diferencial de objetos (suelos) y variables (elementos). La Figura 49 muestra la gráfica correspondiente a los dos primeros factores.

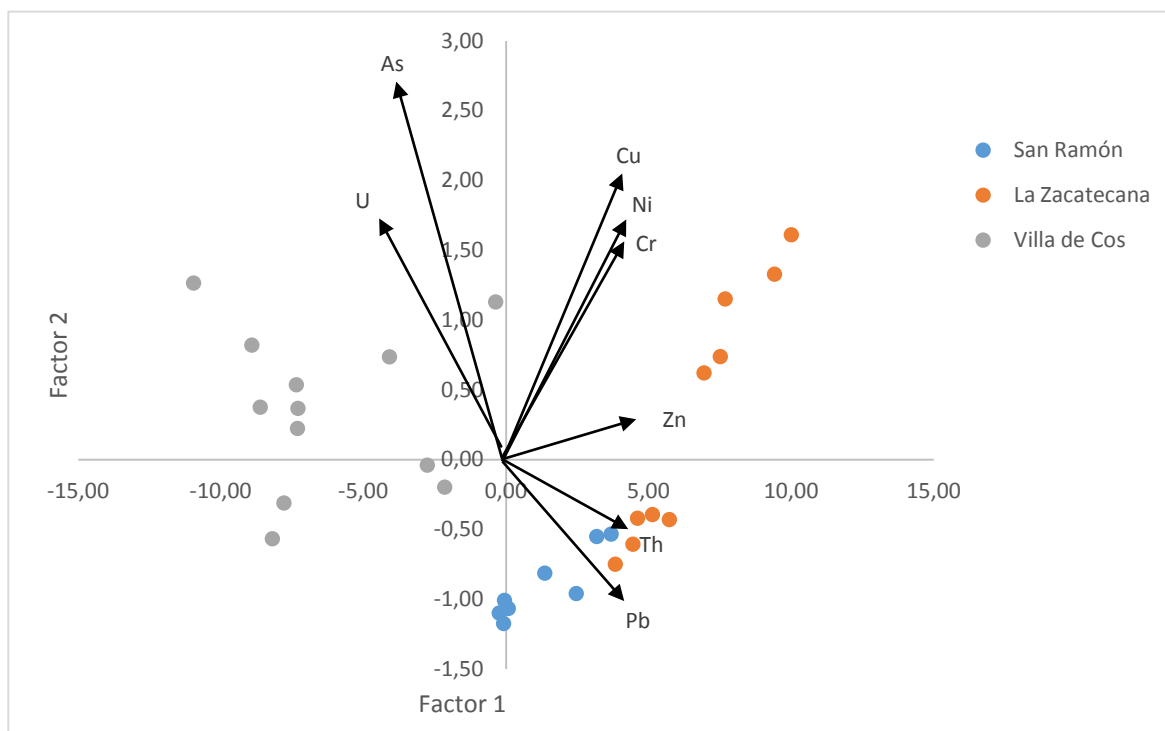


Figura 49. Gráfico bivariado (escala cargas 5:1) de los contenidos por FRX.

La interpretación del gráfico bivariado es sencilla y análoga a las otras gráficas: una muestra que aparezca cerca de una variable tendrá contenidos elevados en la misma y una muestra alejada de una variable tendrá contenidos pequeños en la misma.

En este caso se aprecia que las muestras de la zona de Villa de Cos presentan contenidos más altos en As y U, como se puede confirmar por observación directa de la Tabla 15, en la que se ve que las muestras U1-U18 (San Ramón y La Zacatecana) presentan valores entre 2-5 ppm en U, mientras que las U19-U30 (Villa de Cos) presentan valores entre 8-43 ppm y lo mismo puede decirse para el As. Para el resto de los elementos, las conclusiones no son claras.

No hay que olvidar que las gráficas del ACP no muestran nunca el 100 % de la información, sino que reflejan las tendencias mayoritarias en lo referente a similitudes y diferencias entre objetos (muestras) y/o variables (elementos químicos)

4.2.4 Análisis de Conglomerados (AC)

Al contrario que el ACP, el AC no busca un modelo matemático subyacente y basado en correlaciones entre variables para explicar la información de una tabla de datos, sino que directamente clasifica las muestras o variables según su similitud, presentando esa información en forma de árbol (dendrograma). La Figura 50 muestra el dendrograma correspondiente a variables, basado en el coeficiente de correlación y obtenido por el método de Ward.

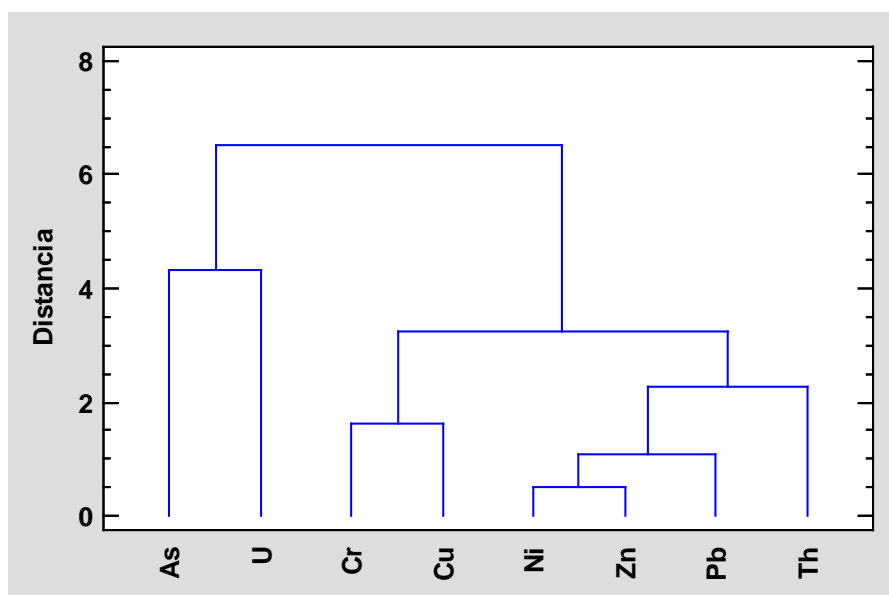


Figura 50. Dendrograma de variables de los contenidos por FRX.

Se aprecian unas agrupaciones de variables que coinciden con las obtenidas en el ACP. Así se agrupan el As y el U de forma muy clara y diferenciada del resto de los elementos, que aparecen a su vez divididos en varios subgrupos: por un lado Cr y Cu, y por otro Ni, Zn, Pb y Th, de una forma algo distinta a la puesta de manifiesto por el ACP, aunque en general la división principal es análoga en ambas técnicas multivariantes.

A continuación, se muestra el dendrograma de muestras basado en la distancia euclídea y el método de Ward.

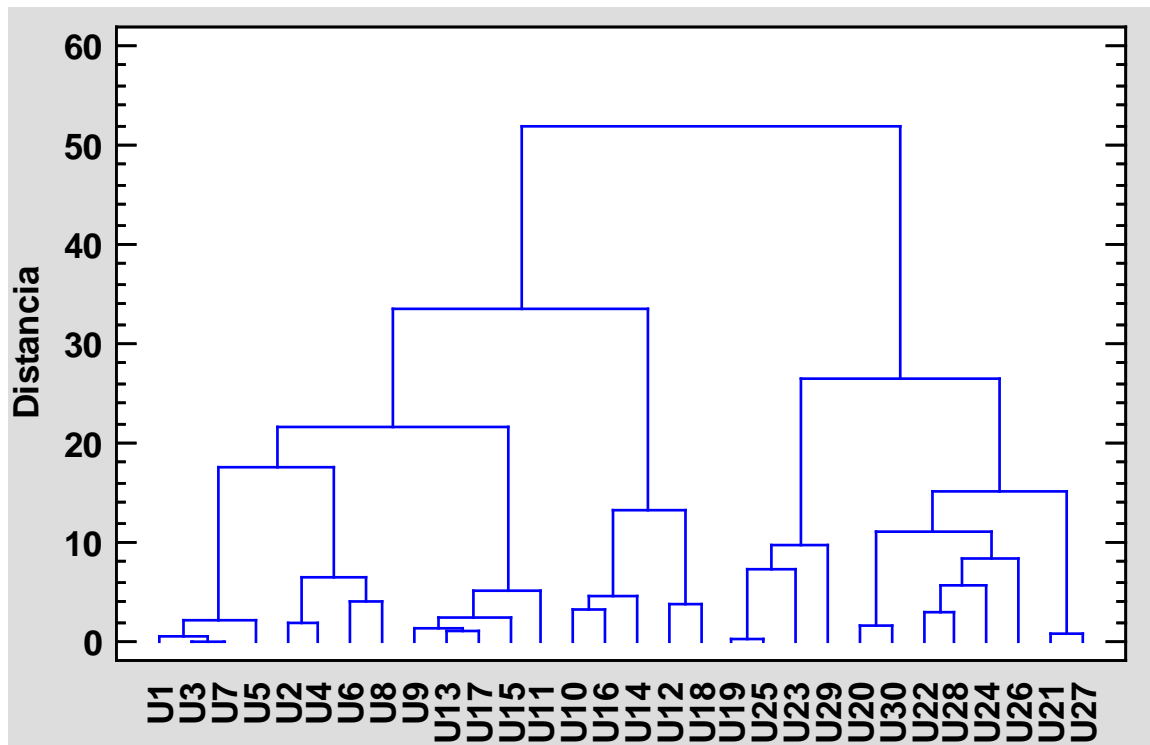


Figura 51. Dendrograma de observaciones de los contenidos por FRX.

Lo primero que se observa es que las muestras de Villa de Cos (U19-U30), se comportan de forma diferencial, pues aparecen todas en una rama independiente, a la derecha del diagrama. Las muestras de San Ramón (U1-U8) aparecen también separadas a la izquierda del árbol, con las superficiales (impares) y las profundas (pares) en ramas distintas. Esto mismo sucede con las muestras de La Zacatecana, que también aparecen divididas en superficiales (impares) y profundas (pares). Esta regularidad en relación a la profundidad del muestreo no es tan evidente en las muestras de Villa de Cos, aunque se cumple en algunas ocasiones.

4.3. ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS POR ESPECTROMETRÍA DE PLASMA

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos por espectrofotometría ICP, después de la puesta en disolución mediante digestión ácida.

Tabla 22. Contenidos de las muestras por ICP (mg/kg).

Muestra	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
U3	0,8	14,0	0,4	53,8	15,1	345,7	8,2	20,4	8,7	2,4	54,1
U4	1,0	17,8	0,3	60,2	16,8	372,9	27,4	19,5	15,4	1,9	107,5
U5	0,6	12,3	0,2	40,3	12,3	335,9	5,3	17,7	6,2	2,0	46,2
U6	0,6	26,3	0,2	60,2	17,2	290,8	15,7	23,4	1,1	1,8	82,5
U7	0,5	13,5	0,1	47,4	13,3	354,0	7,1	19,3	15,5	1,9	52,5
U8	0,5	19,4	0,2	57,9	15,7	257,3	17,7	21,6	11,0	1,7	89,6
U9	1,0	10,9	0,3	62,0	24,4	789,1	21,1	30,1	33,7	2,1	86,6
U10	1,8	20,6	0,2	82,0	26,8	574,2	28,2	24,9	35,6	2,5	84,5
U11	0,9	16,0	0,3	72,1	27,1	905,1	26,5	35,5	4,8	2,3	105,3
U12	1,2	21,3	0,2	99,3	34,9	529,9	73,6	21,4	1,6	1,6	149,1
U13	0,6	11,0	0,3	60,2	21,7	661,5	20,7	27,3	2,4	1,9	85,8
U14	0,6	26,8	0,2	106,4	31,4	610,4	36,5	25,9	22,4	2,4	87,8
U15	0,7	14,3	0,3	64,8	23,2	867,1	21,7	30,3	10,9	2,2	95,8
U16	0,6	25,0	0,2	107,3	32,1	655,3	32,6	32,0	21,3	2,8	89,0
U17	0,5	13,2	0,7	54,3	20,4	832,6	18,9	28,4	23,8	2,0	88,9
U18	0,8	19,5	0,2	88,6	27,9	533,0	49,9	20,9	35,2	1,9	118,8
U19	2,2	25,2	0,1	29,0	11,3	209,6	6,8	6,6	17,2	9,1	41,2
U20	0,3	20,0	0,1	17,6	4,3	100,1	0,8	3,7	15,5	16,3	21,1
U21	0,1	36,4	0,2	19,8	8,8	140,2	2,8	4,5	0,3	17,8	21,9
U22	0,2	53,9	0,1	35,8	7,8	131,9	2,8	5,2	17,1	31,0	23,3
U23	0,4	53,3	0,1	32,8	15,9	237,4	8,5	11,0	0,2	11,6	39,1
U24	0,2	57,6	0,1	27,7	9,0	154,6	4,4	10,5	8,9	21,7	25,6
U25	0,4	26,5	0,3	33,0	11,2	220,9	5,6	10,6	10,7	6,5	37,1
U26	0,5	73,3	0,1	26,4	4,2	113,6	1,6	5,3	18,4	30,7	21,9
U27	0,1	39,2	0,1	18,4	7,7	154,5	4,0	5,2	0,2	14,0	26,9
U28	0,1	43,8	0,1	25,7	5,4	117,2	1,9	5,2	18,7	25,5	20,2
U29	0,5	47,9	0,2	49,9	18,5	262,3	12,6	15,8	18,2	5,0	41,1
U30	0,2	27,5	0,1	18,8	6,4	129,5	2,3	5,5	14,4	24,6	19,6

En este caso se han determinado algunos elementos adicionales, como Ag, Cd y Mn que no se pudieran cuantificar por FRX. Los resultados de Mn y Zn se obtuvieron por ICP-OES, mientras que Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Th, U y Zn se determinaron por ICP-MS. Las muestras 1 y 2 no se pudieron analizar por falta de material original.

4.3.1. Análisis Estadístico Univariante

Las tablas y gráficas que se obtienen son las mismas que en el apartado 4.2.1, por lo que sólo se discutirán los resultados. Respecto del resumen estadístico univariante (Tabla 22), se aprecia que el Mn aparece a niveles de concentración mayores que el resto, mientras que Ag; Mn y Cd, que no se pudieron medir por FRX, aparecen a concentraciones muy bajas.

Tabla 23. Parámetros estadísticos de los contenidos por ICP.

Parámetros	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
Media	0,6	28,1	0,2	51,8	16,8	388,8	16,6	17,4	13,9	8,8	63,0
Mediana	0,6	23,1	0,2	51,9	15,8	313,3	10,6	19,4	14,9	2,4	53,3
Desv. Típ.	0,5	16,4	0,1	26,9	9,0	257,6	16,8	9,9	10,3	9,8	36,4
Error típico	0,1	3,1	0,0	5,1	1,7	48,7	3,2	1,9	1,9	1,8	6,9
Curtosis	4,0	0,7	6,9	-0,4	-0,9	-0,8	3,9	-1,3	-0,1	0,1	-0,8
Coef. Asim.	1,8	1,2	2,1	0,6	0,4	0,7	1,8	0,0	0,6	1,2	0,4
Rango	2,1	62,3	0,7	89,7	30,7	805,0	72,8	31,8	35,5	29,4	129,5
Mínimo	0,1	10,9	0,0	17,6	4,2	100,1	0,8	3,7	0,2	1,6	19,6
Máximo	2,2	73,3	0,7	107,3	34,9	905,1	73,6	35,5	35,6	31,0	149,1

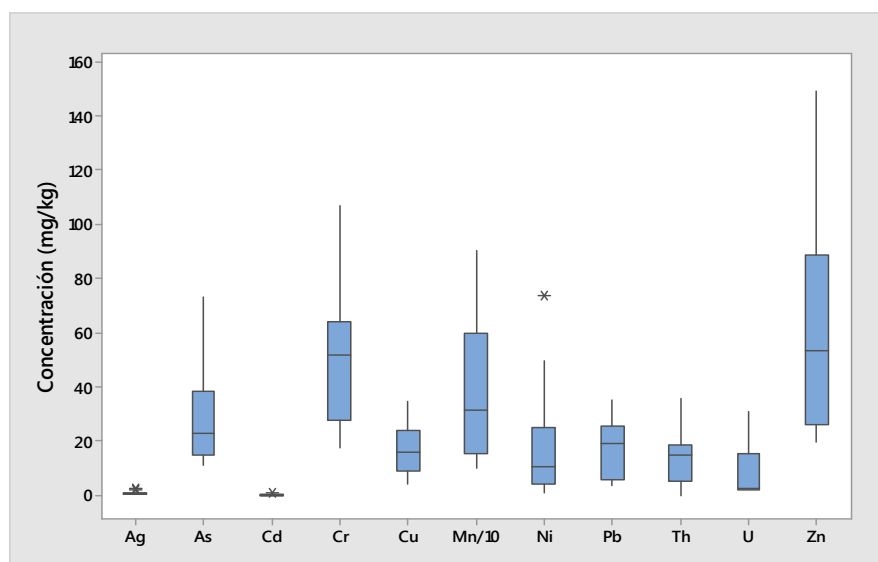


Figura 52. Boxplot de los contenidos por ICP.

En el gráfico de caja y bigotes se aprecia la diferencia de magnitud que hay entre la concentración de Mn y la del resto de elementos, así como que presenta un intervalo de concentraciones en las distintas muestras mucho más grande.

4.3.2 Evaluación de la peligrosidad.

Como en el caso anterior, hemos comparado los valores obtenidos por nosotros con los de Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados, que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 24. Valores Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

	Uso residencial	uso industrial
<i>Concentraciones de referencia totales por tipo de uso (mg/Kg)</i>		
Ag	390	5100
As	22	260
Cd	37	450
Ni	1600	20000
Cr	280	510
Pb	400	800

Tomados con las mismas precauciones que antes ya que los valores se basan en un procedimiento operativo diferente al utilizado aquí, podemos ver que la mayoría de las muestras de la zona de Villa de Cos, superan nuevamente el nivel de referencia de As para suelos de uso residencial, al igual que algunas muestras individuales de las otras dos zonas.

4.3.3 Estudio comparativo de los resultados

Las técnicas utilizadas para la determinación de los elementos estudiados, FRX e ICP, presentan diferencias fundamentales. La FRX no precisa de tratamiento de muestra y por tanto no hay pérdidas de analito y es más rápida. Sin embargo, no proporciona resultados muy precisos a la hora de la determinación de elementos a nivel de trazas, por lo que sus resultados suelen considerarse únicamente orientativos para ese nivel de concentraciones.

Por el contrario, la determinación por ICP es mucho más precisa, pero, en el caso de muestras sólidas, necesita de un tratamiento previo de puesta en disolución que, en este

caso, es largo y complicado y puede conllevar la posible pérdida de analito, aunque la utilización de Materiales de Referencia Certificados, permite comprobar si esas pérdidas son significativas, cosa que no ha sucedido en nuestro caso.

Con objeto de comprobar si ambas técnicas producían resultados comparables, se llevaron a cabo las correspondientes pruebas de significación (o tests de hipótesis) paramétrica y no paramétrica. La prueba paramétrica fue la prueba t de comparación de pares de valores y la no paramétrica fue la prueba de los rangos de Wilcoxon para pares de valores. Dichas pruebas se aplicaron únicamente a las muestras y elementos comunes a las Tablas 15 y 21. Los resultados de las pruebas se presentan resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 25. Resumen de las pruebas de comparación.

Elemento	Prueba t (p)	Prueba de Wilcoxon
As	No comparables (p = 0,004)	No comparable
Cr	No comparables (p = 0,015)	No comparable
Cu	No comparables (p = 0,000)	No comparable
Ni	No comparables (p = 0,000)	No comparable
Pb	No comparables (p = 0,000)	No comparable
Th	Comparables (p = 0,254)	Comparable
U	No comparables (p = 0,000)	No comparable
Zn	Comparables (p = 0,837)	Comparable

Se aprecia que ambas técnicas no dan, en general, resultados comparables excepto en el caso del Zn y del Th. Dado que la cuantificación por FRX es intrínsecamente imprecisa a nivel de trazas, serán preferibles las conclusiones sacadas a partir de los contenidos obtenidos por ICP, ya que se dispone de Material de Referencia Certificado que permite validarlo y se trata de una técnica habitualmente utilizada en estudios similares al nuestro.

4.3.4 Análisis en Componentes Principales (ACP)

La Tabla 25 muestra la matriz de correlación con los valores significativos resaltados. En este caso, el r crítico con $\alpha=0,05$ y $28 - 2 = 26$ g.d.l. 0,374. Los resultados son un poco diferentes al caso de la FRX y así, el Th no se correlaciona significativamente con ningún otro elemento, mientras que la Ag tampoco lo está con As, Cd, Mn, Pb y obviamente Th. El resto de las tendencias se siguen manteniendo, como la correlación negativa de As y U con el resto de los elementos y positiva entre sí.

Tabla 26. Matriz de correlación de los contenidos por ICP.

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Th	U	Zn
Ag	1										
As	-0,374	1									
Cd	0,183	-0,503	1								
Cr	0,409	-0,442	0,310	1							
Cu	0,454	-0,481	0,398	0,954	1						
Mn	0,365	-0,614	0,639	0,728	0,818	1					
Ni	0,429	-0,386	0,218	0,871	0,886	0,606	1				
Pb	0,345	-0,634	0,592	0,813	0,846	0,924	0,612	1			
Th	0,331	-0,122	0,126	0,332	0,259	0,275	0,203	0,209	1		
U	-0,464	0,782	-0,572	-0,678	-0,735	-0,681	-0,576	-0,798	-0,072	1	
Zn	0,477	-0,596	0,425	0,866	0,885	0,772	0,908	0,819	0,173	-0,760	1

La tabla 26 muestra los valores propios y el porcentaje de varianza o información descrito por cada una de las nuevas variables.

Tabla 27. Valores propios y varianzas.

Factor	Valor propio	% Varianza	% Var. Acumulada
1	6,85	62,24	62,24
2	1,29	11,69	73,93
3	0,99	8,98	82,91
4	0,78	7,13	90,04
5	0,38	3,49	93,53
6	0,32	2,94	96,46
7	0,21	1,94	98,40
8	0,09	0,81	99,21
9	0,07	0,64	99,85
10	0,01	0,10	99,95
11	0,005	0,05	100

Hay ahora dos factores significativos, que pueden extenderse a tres, pues el siguiente tiene un valor propio muy cercano a la unidad. El primer factor no explica tanta varianza como antes (62,24 vs. 76,7), e incluso entre los tres primeros explican un 10 % menos de información que en los contenidos determinados por FRX, lo que significa que la información está más repartida. El gráfico de Scree muestra gráficamente lo anterior:

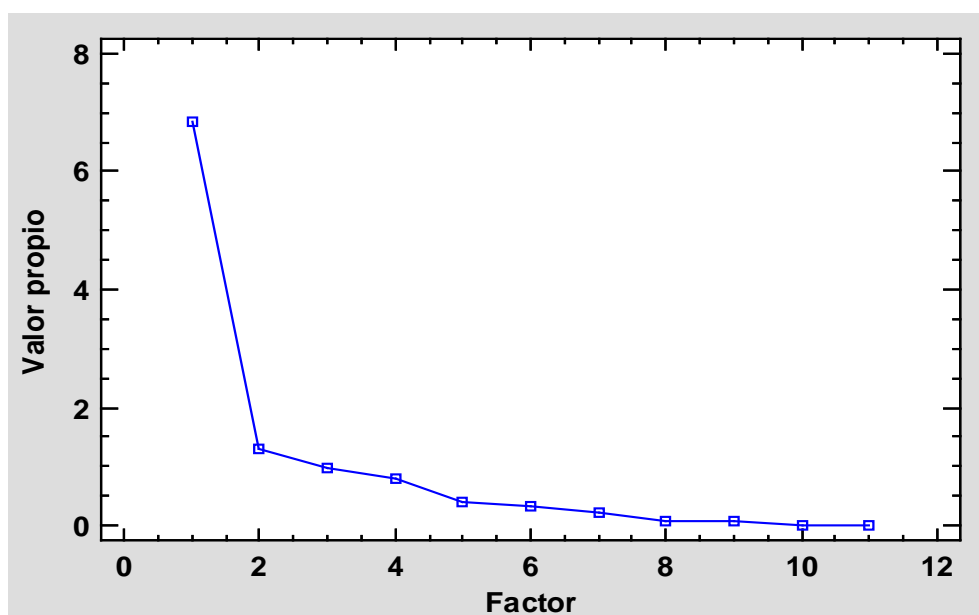


Figura 53. Gráfico de Scree o de sedimentación.

La matriz de cargas aparece en la Tabla 27. La principal diferencia con el caso anterior, aparte de la existencia de dos (o 3) factores significativos, es que algunos elementos aparecen muy repartidos entre los factores, como es el caso de la Ag que aparece en proporción elevada hasta en cuatro factores. Igual sucede con el Th, que en el caso de FRX aparecía junto al resto de los elementos en el primer factor, y ahora lo hace en el segundo y el tercero, donde es el predominante. Este comportamiento diferencial puede deberse a las bajas concentraciones en el caso de la Ag y al tratamiento químico de disolución que implica el uso de ácido fluorhídrico, que interacciona fuertemente con el Th(IV) por medio de la formación de precipitados y complejos estables.

Tabla 28. Matriz de cargas de los contenidos por ICP.

	Factor										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	0,55	0,35	0,39	-0,54	0,31	-0,06	0,02	-0,01	0,03	0,00	0,00
As	-0,70	0,42	-0,27	0,27	0,37	-0,05	-0,18	0,07	-0,05	-0,01	0,00
Cd	0,62	-0,57	0,23	0,25	0,29	0,30	-0,07	-0,04	0,04	0,00	0,00
Cr	0,90	0,29	-0,20	0,12	-0,08	-0,04	-0,12	-0,07	0,16	-0,05	0,00
Cu	0,94	0,20	-0,20	0,07	0,03	-0,06	-0,06	-0,14	-0,06	0,05	0,04
Mn	0,89	-0,15	0,07	0,24	0,14	-0,22	0,22	-0,04	-0,10	-0,05	0,00
Ni	0,82	0,36	-0,33	-0,04	-0,03	0,27	0,10	-0,02	-0,06	0,01	-0,04
Pb	0,92	-0,17	-0,02	0,17	0,02	-0,28	-0,02	0,11	0,07	0,05	-0,03
Th	0,29	0,52	0,68	0,37	-0,16	0,07	-0,04	0,04	-0,03	0,01	0,00
U	-0,86	0,28	-0,04	0,25	0,13	0,03	0,30	-0,04	0,12	0,02	0,01
Zn	0,94	0,09	-0,20	-0,06	0,00	0,15	0,10	0,20	0,01	-0,01	0,04
Valor propio	6,85	1,29	0,99	0,78	0,38	0,32	0,21	0,09	0,07	0,01	0,005
% Varianza	62,2	11,7	9,0	7,1	3,5	2,9	1,9	0,8	0,6	0,1	0,1
% Var. acum	62,2	73,9	82,9	90,0	93,5	96,5	98,4	99,2	99,9	100,0	100,0

Las Figuras 54 y 55 muestran respectivamente, los gráficos de puntuaciones (scores) de los dos y tres primeros factores.

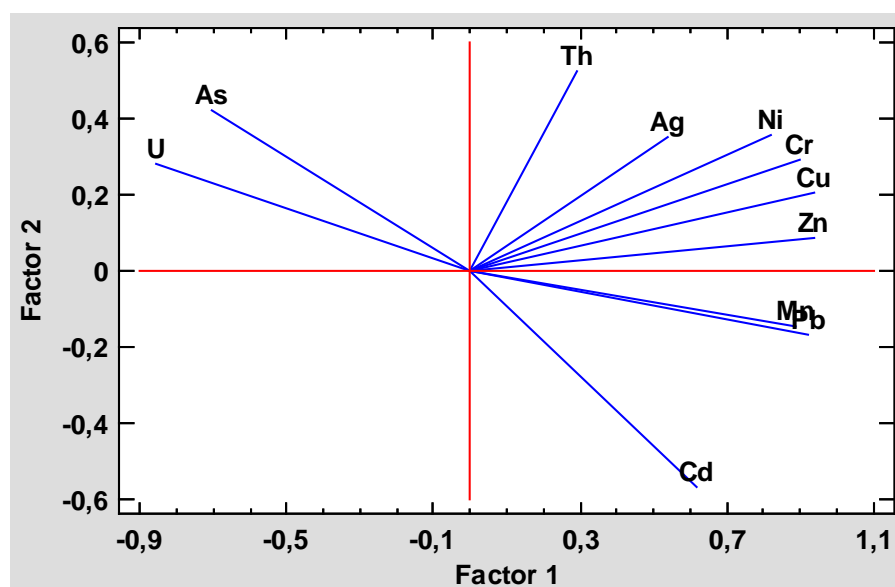


Figura 54. Gráfica de cargas para los factores 1 y 2 de los contenidos por ICP.

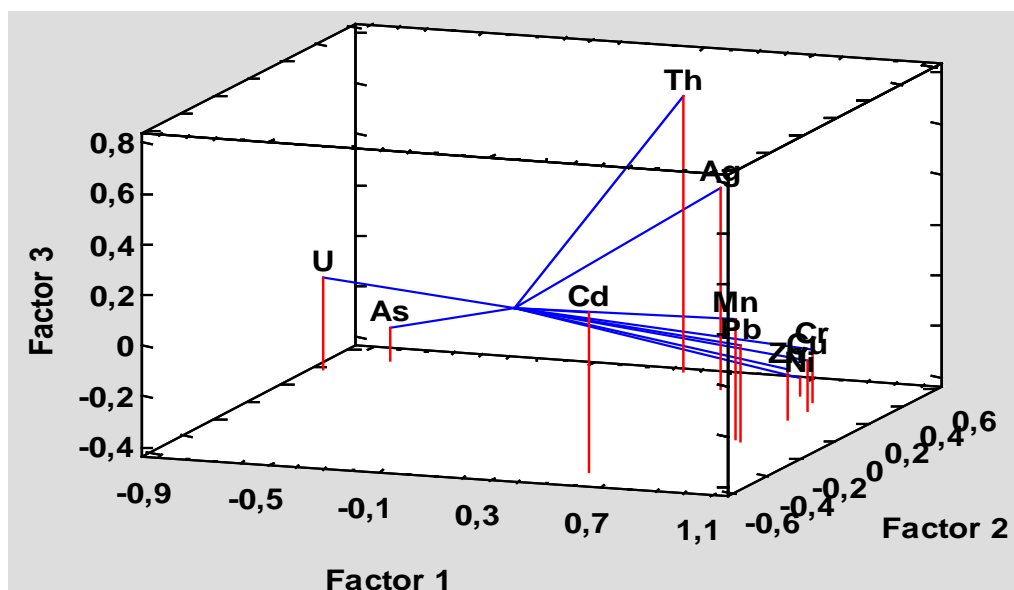


Figura 55. Gráfica de cargas 3D de los contenidos por ICP.

En el gráfico bidimensional se aprecia de nuevo el comportamiento diferencial de As y U respecto del resto de los elementos. A su vez, Cr, Cu, Ni y Zn aparecen en una zona similar, aunque ahora el Zn se acerca más a los otros tres. El Pb mantiene su posición, pero ahora el Th aparece en el primer cuadrante en vez de en el cuarto. De los tres nuevos elementos, la Ag se incluye en el grupo de Cr, Cu, Ni y Zn; el Mn es similar al Pb y el Cd aparece aislado. Como en el caso de los contenidos por FRX, hay que recordar que el eje de abscisas contiene cinco veces ($6,85/1,29 = 5,34$) más información que el de ordenadas, por lo que la diferenciación más importante es la que se produce de izquierda a derecha

La gráfica 3D, potencialmente interesante por la magnitud relativa de los valores propios, es de difícil interpretación, pero confirma lo anterior: As y U están agrupados y lejos del resto, el Cd aparece aislado y Mn y Pb son muy similares. Sin embargo, la Ag no está tan cerca de Cr, Cu, Ni y Zn como se intuía, y parece estar más relacionada con el Th.

Finalmente, la Tabla 28 muestra las puntuaciones (scores) de las muestras de suelos.

Tabla 29. Matriz de puntuaciones de los contenidos por ICP.

Muestra	Factores										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
U3	1,46	-1,75	0,59	-0,38	0,18	0,18	-0,23	-0,09	0,14	0,00	-0,01
U4	4,01	-0,12	0,23	-0,60	0,04	0,48	-0,01	0,18	0,05	-0,01	0,01
U5	-1,00	-1,49	0,22	-0,75	-0,35	-0,20	-0,08	-0,03	0,00	-0,01	-0,01
U6	1,26	-0,83	-1,03	-0,61	-0,02	-0,14	-0,23	0,14	0,09	0,01	0,00
U7	-0,54	-0,53	0,43	-0,39	-0,75	-0,36	-0,09	0,06	-0,04	-0,01	-0,01
U8	1,50	-0,53	-0,37	-0,35	-0,42	0,11	-0,18	0,20	0,07	0,01	0,01
U9	7,23	0,24	1,71	0,64	-0,12	-0,26	0,16	0,04	-0,09	0,02	0,00
U10	7,26	2,21	1,78	-0,45	0,18	-0,19	-0,10	-0,04	0,02	0,01	0,00
U11	8,33	-1,00	-0,70	0,04	0,42	-0,58	0,33	0,03	0,00	0,00	0,00
U12	10,50	1,62	-2,54	-1,15	0,20	0,67	0,26	-0,06	-0,02	0,01	-0,01
U13	4,83	-1,62	-0,65	-0,20	0,03	-0,24	0,19	-0,02	0,01	0,00	0,00
U14	7,30	1,34	-0,64	0,79	-0,29	-0,14	-0,22	-0,16	0,04	-0,02	0,00
U15	6,62	-1,06	-0,14	0,30	0,15	-0,41	0,30	0,04	-0,06	-0,02	0,00
U16	7,97	1,07	-0,63	0,89	-0,26	-0,41	-0,19	-0,11	0,10	0,00	0,00
U17	7,37	-2,45	1,46	1,60	0,64	0,61	0,05	-0,01	-0,02	0,00	0,00
U18	8,00	2,15	0,27	0,52	-0,56	0,54	0,01	0,06	-0,10	-0,01	0,00
U19	-2,53	1,32	1,95	-2,43	0,61	-0,10	0,04	-0,07	0,00	-0,01	0,00
U20	-7,67	-0,43	0,78	-0,32	-0,64	0,21	0,17	-0,05	-0,02	0,00	0,00
U21	-7,83	-1,17	-0,66	-0,04	0,09	0,24	0,05	-0,13	-0,01	0,00	0,01
U22	-9,10	1,14	-0,07	0,96	0,20	0,10	0,18	-0,04	0,13	0,00	0,01
U23	-5,30	0,01	-1,29	-0,19	0,42	-0,24	-0,22	-0,02	-0,13	0,01	0,01
U24	-8,11	0,43	-0,66	0,56	0,34	-0,12	-0,06	0,06	-0,01	0,02	-0,01
U25	-3,28	-1,26	0,38	-0,07	-0,01	0,33	-0,23	-0,07	-0,03	0,00	0,00
U26	-10,82	2,12	-0,05	0,70	0,61	-0,17	0,06	0,15	0,03	-0,02	-0,01
U27	-7,93	-0,82	-0,88	-0,28	-0,09	0,03	0,00	-0,02	-0,11	-0,01	0,00
U28	-9,01	0,56	0,30	0,76	-0,17	0,16	0,14	0,00	0,04	0,00	0,00
U29	-1,80	0,50	-0,01	0,45	0,18	-0,04	-0,54	-0,01	-0,11	0,01	0,00
U30	-8,75	0,33	0,23	0,00	-0,60	-0,07	0,40	-0,05	0,02	0,02	0,00
Valor propio	6,85	1,29	0,99	0,78	0,38	0,32	0,21	0,09	0,07	0,01	0,005
% Varianza	62,2	11,7	9,0	7,1	3,5	2,9	1,9	0,8	0,6	0,1	0,1
% Var. acum	62,2	73,9	82,9	90,0	93,5	96,5	98,4	99,2	99,9	100,0	100,0

Al representar los dos primeros factores significativos, se obtiene el gráfico de puntuaciones, que explica el 73,93 % de la información, un 10 % menos que antes.

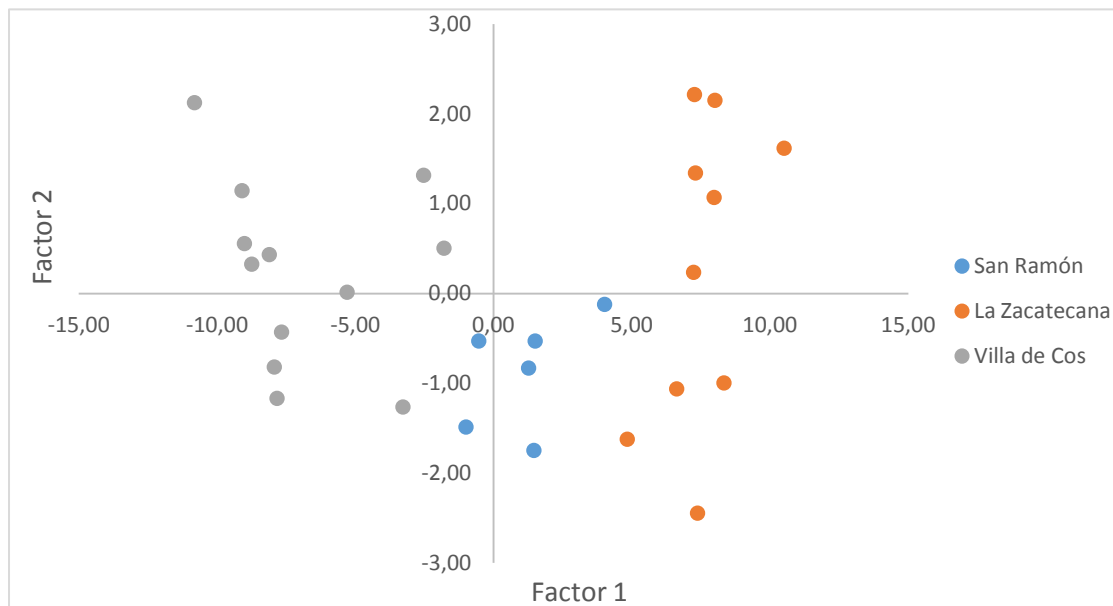


Figura 56. Gráfico de puntuaciones de los contenidos por ICP.

Se vuelve a observar la separación entre las tres zonas de muestreo, siendo la de San Ramón la más homogénea. Villa de Cos aparece en la misma zona que antes, pero San Ramón y La Zacatecana han invertido su posición, siendo ahora esta última la que aparece más a la derecha.

Representando separadamente los valores de cada zona y rotulándolos en función de la profundidad del muestreo, se obtiene la Figura 57. En general, las muestras se agrupan siempre en función de dicha profundidad, pero no de forma tan clara como lo hacían antes. En el caso de la zona de San Ramón, al eliminar dos muestras, los agrupamientos son menos vistosos, y en la zona de Villa de Cos, dos muestras superficiales tienen contenidos similares a las profundas. Por su parte, en la zona de La Zacatecana, se diferencian perfectamente las muestras superficiales de las profundas. Como ya se dijo anteriormente, estas diferencias en función de la profundidad, pueden achacarse a fenómenos de meteorización natural, dado que las zonas muestreadas se eligieron en función de su carácter inalterado.

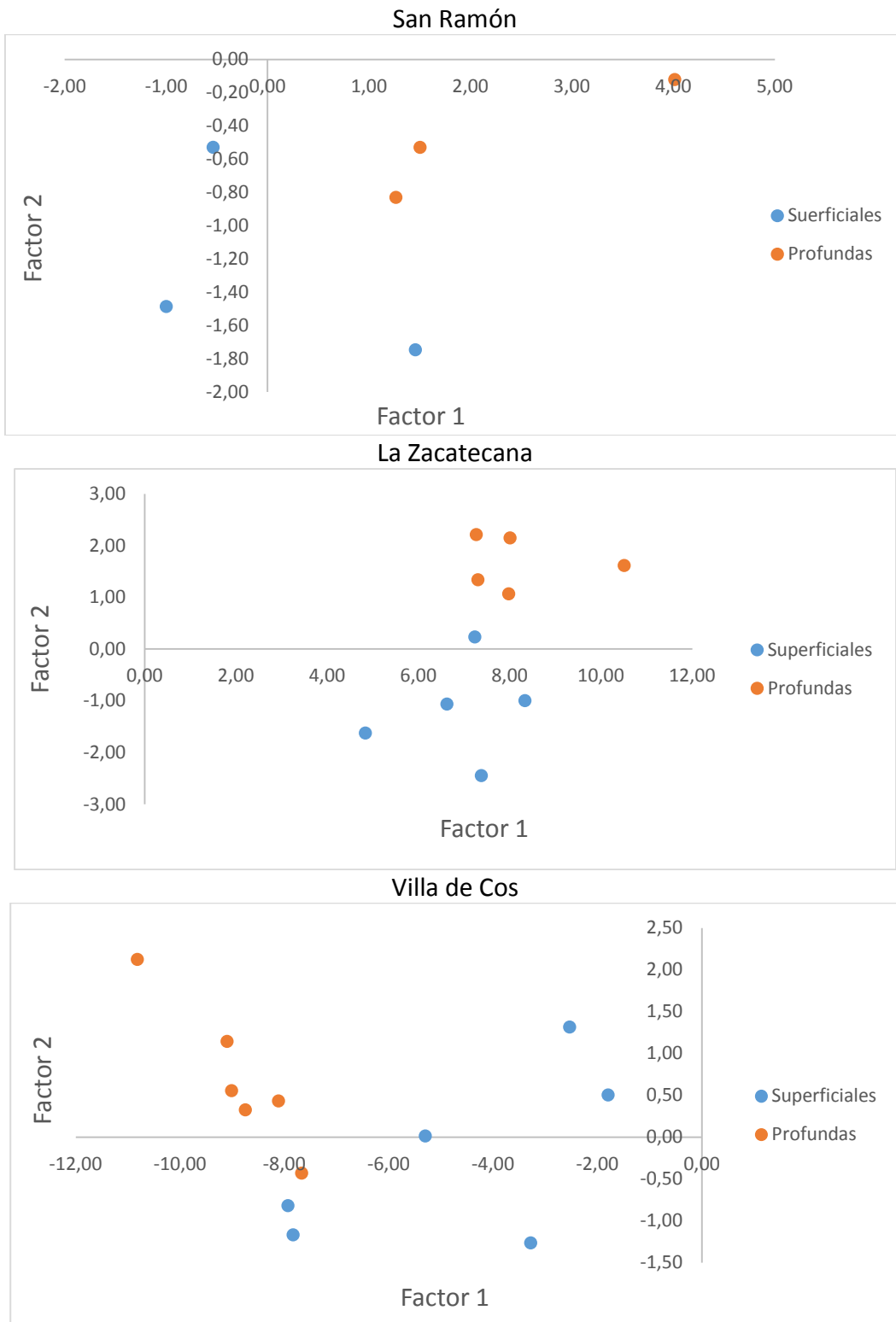


Figura 57. Gráficos de puntuaciones por zonas de muestreo a distinta profundidad.

La gráfica bivariada en 2D se muestra en la Figura 58:

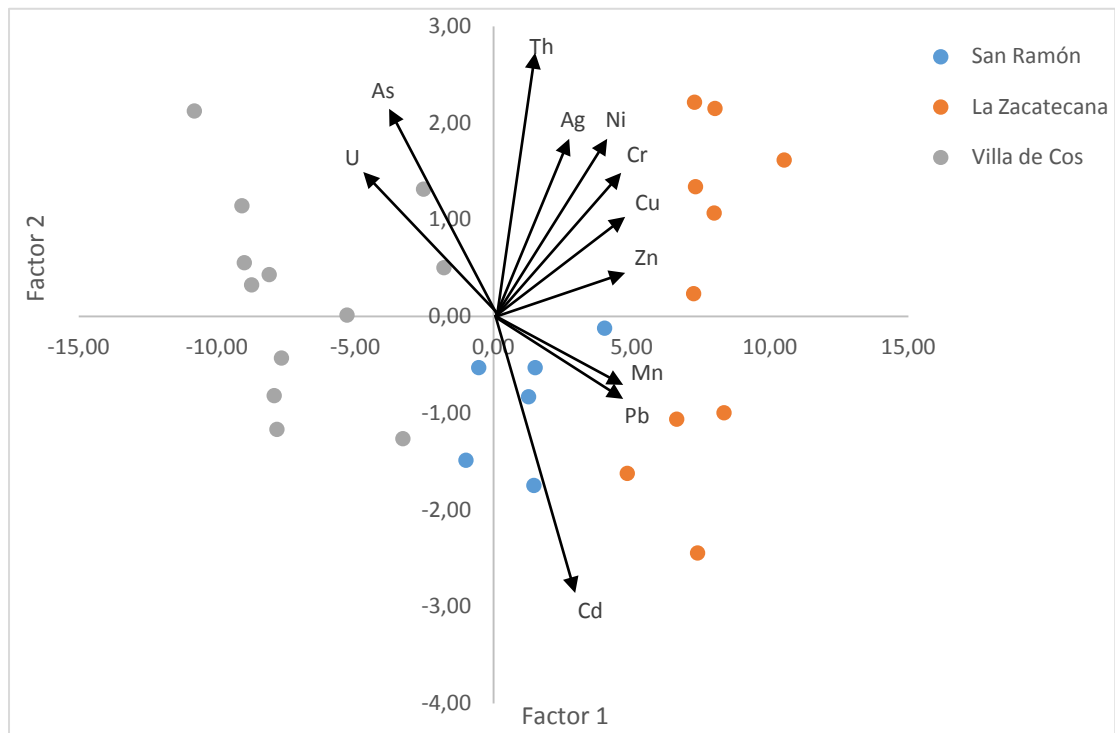


Figura 58. Gráfico bivariado (escala cargas 5:1) de los contenidos por ICP.

La zona de Villa de Cos, al igual que se vio para los contenidos por FRX, presenta los valores más altos para los elementos As y U, lo que se confirma localizando dicha zona en la matriz de concentraciones. Las muestras de La Zacatecana presentan diferencias entre las superficiales, próximas a Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Th y Zn en la gráfica, y las profundas, más cercanas a Mn y Pb. Por último, San Ramón presenta en general altos contenidos en Mn y Pb.

4.3.5 Análisis de Conglomerados (AC)

La Figura 59 muestra el dendrograma de variables, obtenido de forma similar al caso de los contenidos por FRX, con el coeficiente de correlación y el método de Ward.

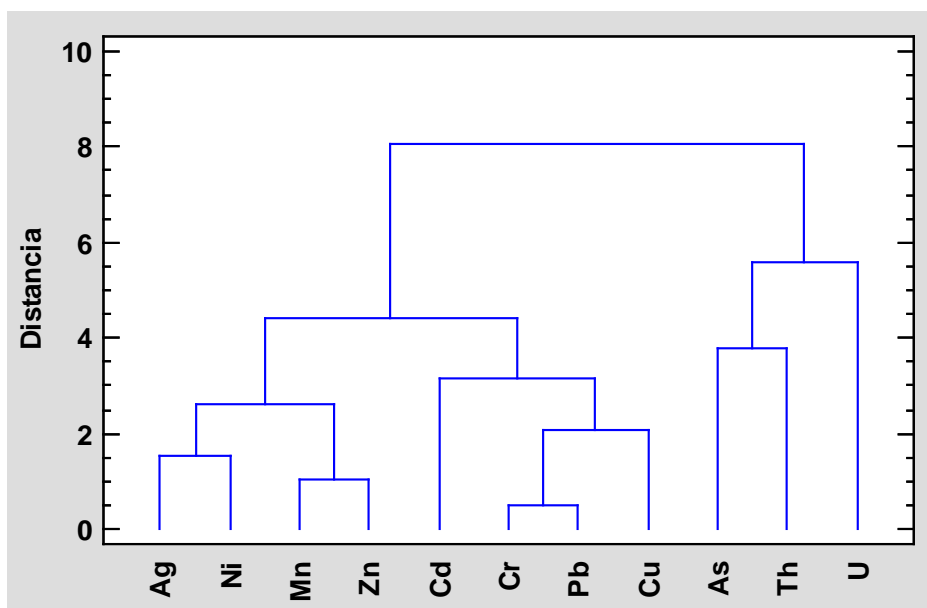


Figura 59. Dendrograma de variables de los contenidos por ICP.

Se aprecia que ahora el Th se ha unido a As y U en un mismo conglomerado. Dado que Th y U son elementos radioactivos y que el Th forma parte de la serie de desintegración del U, esta agrupación no parece ilógica, pero es sustancialmente diferente de la obtenida con los contenidos por FRX. La otra gran rama se subdivide en dos grupos: por un lado, están Ag, Mn, Ni y Zn, mientras que por el otro aparecen Cd, Cr, Cu y Pb, agrupaciones que son diferentes de las que aparecen en el ACP.

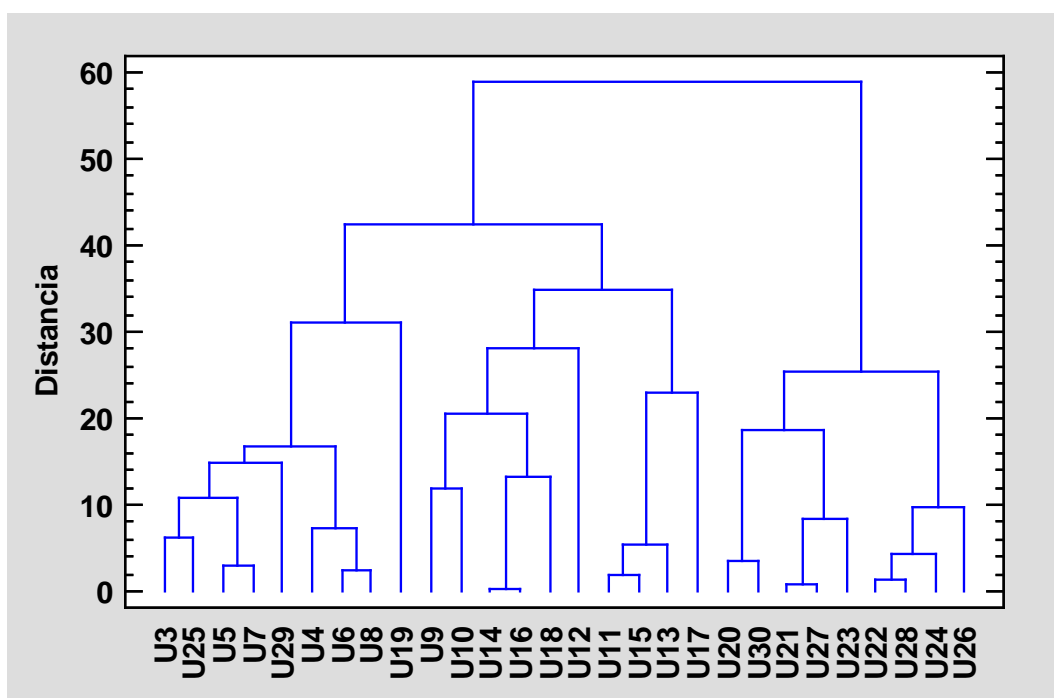


Figura 60. Dendrograma de observaciones de los contenidos por ICP.

Por último, la Figura 60 muestra el dendrograma de las muestras basado en la distancia euclídea y el método de Ward. Hay una rama conteniendo únicamente muestras de la zona de Villa de Cos, lo que concuerda tanto con la gráfica de puntuaciones del ACP, como con el dendrograma homólogo con los contenidos por FRX. Sin embargo, no todas las muestras de Villa de Cos están en esa rama del diagrama, si no que tres de ellas se intercalan con las de la zona de San Ramón. Este hecho difiere del dendrograma de observaciones de contenidos totales, pero sí que se parece a la gráfica de puntuaciones por zonas, que presenta a algunas muestras de Villa de Cos muy cerca de las de San Ramón. La rama de la izquierda agrupa por un lado a todas las muestras de San Ramón (junto con las tres de Villa de Cos) y por otro a las de La Zacatecana, y aunque no tan claramente como en el caso de los contenidos por FRX, se aprecia la subdivisión en muestras superficiales y profundas.

Capítulo 5
Conclusiones

Se ha llevado a cabo la determinación de las concentraciones de los Actínidos Th y U, además de los metales pesado Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb y Zn en muestras de suelos “vírgenes”, no utilizados para agricultura ni ganadería y alejados de actividades industriales.

Las muestras fueron suministradas por D. Edmundo Escareño Juárez, profesor de la Universidad Autónoma de Zacatecas (México), y fueron tomadas en las localidades de San Ramón (1-8), La Zacatecana (9-18) y Villa de Cos (19-30). Fueron un total de 30 muestras, tomadas por parejas, una superficial (impar) y otra a 30-40 cm de profundidad (par), y en distintas direcciones respecto de un punto de referencia central.

Las muestras fueron caracterizadas cristalográficamente mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), encontrándose en todas ellas una composición mayoritaria en SiO₂, acompañada de feldespatos. Sin embargo, las muestras de Villa de Cos, no son tan homogéneas como el resto y además presentan pequeñas concentraciones de NaCl, lo que hace de esta zona especialmente árida y estéril.

Los contenidos en los elementos se determinaron por Fluorescencia de Rayos X (FRX), sin necesidad de tratamiento químico de la muestra. Las concentraciones encontradas aparecen dentro de los siguientes intervalos, Th y U: 5-15 mg/kg; Cu, Ni y Pb: 15-30 mg/kg; As: 15-40 mg/kg; Cr: 30-50 mg/kg y Zn: 30-90 mg/kg.

Previamente a la determinación por Espectrometría de Plasma ICP, las muestras se disolvieron de acuerdo a la norma US-EPA 3052 (USEPA, 1996), consistente en la digestión total de las muestras ayudada por microondas, por adición de ácidos clorhídrico, fluorhídrico y nítrico. Las cantidades de ácidos y condiciones de digestión se adaptaron a las posibilidades de funcionamiento del equipo de microondas ETHOS PLUS MILESTONE. El procedimiento fue validado con el MRC GBW07402 GSS-2.

Una vez disueltas las muestras, se llevó a cabo su determinación tanto por ICP-OES como por ICP-MS. Las concentraciones de los elementos están comprendidas en los siguientes intervalos: Ag y Cd: 0,2-0,6 mg/kg; U: 2-15 mg/kg; Th: 5-20 mg/kg; Cu, Ni y Pb: 5-25 mg/kg; As: 15-40 mg/kg; Cr: 25-60 mg/kg; Zn: 25-90 mg/kg y Mn: 150-600 mg/kg.

Los valores encontrados se compararon con los límites propuestos por la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, encontrando que solo las muestras de Villa de Cos superaban los límites establecidos de As, para uso residencial de suelos.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas analíticas, FRX e ICP, se compararon por medio de la prueba de significación paramétrica de pares de valores y con la prueba no paramétrica de Wilcoxon, encontrándose resultados comparables únicamente para Th y Zn. Dada la baja sensibilidad intrínseca de la FRX y que la técnica de ICP con digestión previa dispone de MRC apropiados, es preferible la utilización de esta última técnica a pesar de su complicación experimental.

Los estudios multivariantes, Análisis en Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC), han permitido encontrar una serie de relaciones muy marcadas entre suelos y/o elementos, con independencia de si se aplican a los contenidos obtenidos por FRX o ICP, y que coinciden con lo observado en la caracterización por DRX:

- As y U presentan comportamientos similares en las distintas muestras, al igual que lo hacen Cr y Cu, o Mn y Pb, mientras que, para el resto de elementos, las agrupaciones no son tan claras.
- Las tres zonas de muestreo se diferencian claramente y, como ya se vio en la caracterización por DRX, la zona de Villa de Cos es la que más difiere, tanto internamente como con respecto a las otras zonas, presentando valores más elevados de U y As.
- Dentro de cada zona de muestreo, las muestras difieren en función de la profundidad a la que fueron tomadas, lo cual puede achacarse a fenómenos de meteorización natural.

Capítulo 6
Bibliografía

- Baena Romero, A. J., González Díez, I., Galán, E. (2015) Mineralogía y Geoquímica aplicada al estudio de suelos contaminados por elementos traza. Aplicación a casos de estudio en la Comunidad Andaluza. En Innovación en la gestión e investigación ambiental
- Baltazar, C. D. L., & Campos, J. A. A. (2012). Proteínas queladoras de metales pesados en plantas hiperacumuladoras. Revista deficiencia y tecnología de la UACJ, 10, 21-30.
- Barbieri P., Adami G., Favretto A., Reisenhofer E. (1998) A chemometric survey of three sites in Muggia Bay (Northern Adriatic Sea): meteorological effects on heavy metal patterns in surface coastal waters, Fresenius J. Anal. Chem., 361: 349-352.
- 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.D., Antón R.I., Pardo R., Vega M., Caviedes-Vidal E. (2011) Modeling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial water reservoir in the semiarid Midwest of Argentina, Anal. Chim. Acta, 705: 243-52.
- Departamento de Química Analítica (2016). Apuntes de Quimiometría y Control de Calidad Medioambiental. Parte de Métodos Multivariantes. Curso 2016-2017.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals: A meaningless term, Pure Applied Chemistry, 74, 793-807.
- Flores-González, 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.
- Helena B.A., Pardo R., Vega M., Barrado E., Fernández J.M., Fernández L. (2000) Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis, Wat. Res., 34: 807-816.
- Hodson, M.E. (2004). Heavy metals - geochemical bogey men, Environmental Pollution, 129, 341-343.
- Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Pardo, R. (2010). Los metales pesados y el medio ambiente, Alkaid, 7, 36-43.
- Pardo R., Barrado E., Métodos de Reconocimiento de Pautas (Pattern Recognition) (1988) en Quimiometría, Blanco M. y Cerdá V (Eds.) Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales, Universitat Autònoma de Barcelona, ISBN: 8474883954.
- Ramis G. y García M.C. (2001) Quimiometría. Editorial Síntesis. ISBN: 8477389047.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., López Sánchez J.F. (2008). A review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, Water Air Soil Pollution, 189, 291-333.

- Salman S.R., Y.H. (1999) Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan, *Environ. Geol.*, 38: 265-270.
- Simeonov V. , Massart D.L., Andreev G., Tsakovski S. (2000) Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of 'hot spot' sediments from the Black Sea, *Chemosphere*, 41: 1411-1417.
- Singh K.P., Malik A., Sinha S., Mohan D., Singh V.K. (2007) Exploring groundwater hydrochemistry of alluvial aquifers using multi-way modeling, *Anal. Chim. Acta*, 596: 171-182.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T., Settle, F. A., Rubinson, K. A., Rubinson, J. F., & Chasteen, T. G. (2002). *Principios de Análisis Instrumental*. México.
- USEPA, (1996). Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- Vandeginste B.G.M., Massart D.L., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P-J., Smeyers-Verbeke J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*. Elsevier. ISBN: 0444828532.
- Wang ZM., Chen LD., Zhang HP., Sun RH. (2014) Multivariate Statistical Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals Monitored in Surface Sediment of the Luan River and its Tributaries, China, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 20: 1521-1537.
- Zeev, Alfassi, B. (2007). Instrumental neutron activation analysis (INAA), in *Determination of Trace Elements* (ed Z. B. Alfassi), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527615773.ch07.
- 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.