

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERIA
INGENIERIA CIVIL INDUSTRIAL



**ANALISIS ESTADISTICO DE CONCENTRACIONES Y
DISTRIBUCIONES DE METALES PESADOS PARA EL MUNICIPIO
DE SENTMENAT, ESPAÑA**

CRISTIAN YERKO RIQUELME MUNDACA

**INFORME DE PROYECTO DE TÍTULO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL**

Profesor Guía

Dr. Pedro Tume Zapata

Profesor Informante

Dr. María Teresa Bull Torres

Concepción, Diciembre 2015

Resumen Ejecutivo

El estudio se realizó para Sentmenat, municipio español situado en la comarca del Vallés Occidental, provincia de Barcelona (Cataluña). Se recolectaron un total de 28 puntos con 117 muestras de suelo a diferentes profundidades (horizontes), información proporcionada por profesor Pedro Tumes del estudio de suelo realizado en el municipio de Sentmenat, para la investigación de las concentraciones de Al, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Sr, V, Zn y Zr a lo que se incluyó un análisis de las componentes físicas de los suelos en estudio.

Al analizar las muestras mediante un análisis exploratorio y multivariante se realizó un tratamiento estadístico de los datos, en primera instancia elaborando gráficos de histogramas, diagrama de cajas y frecuencia acumulada para cada metal en estudio complementado con estadística descriptiva para resumir la información cuantitativamente.

Mediante análisis estadístico de las propiedades del suelo se determinó, que este está compuesto mayoritariamente por Arena con el 51,31%, Limo con un 31,87% y Arcilla con el 17,65%. Según la concentración de metales pesados los resultados muestran que los elementos Fe, Al, Mn y Ba poseen las mayores concentraciones según su mediana y de estos Ba y Mn son los más heterogéneos de todos los metales traza en estudio.

Para determinar las áreas que posiblemente estuviesen contaminados se calculó la línea de base para cada metal en estudio utilizando los siguientes métodos: método 1 ($m + 2\sigma$), método 2 ($med + 2mad$) y método 3 (Upper Whisker). Se observa que tanto el Ba como el Mn son los elementos que cuentan con un mayor porcentaje de las muestras que superan dichos índices, así para Ba y Mn en orden el (15 y 10)% de las muestras superan los valores de línea de base obtenido para el método 1, para el método 2 fue de 17% para ambos y el método 3 obtuvieron (11 y 10)% respectivamente. Según el estudio de los perfiles, el perfil 22 (P22) fue el perfil que más elementos sobrepasaron los niveles de línea de base en los tres métodos estudiados.

Al cotejar los valores obtenidos de línea de base respecto a los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) integrados en la Agencia Catalana de Residuos, se observa que esta posee valores mayores a los obtenidos en los tres métodos en estudio, esto se debe a que los

resultados son generalizados para todo tipo de suelos no siendo representativos para los suelos de cada provincia.

Del análisis de multivariable realizado, Análisis de Componentes Principales y Análisis Clúster muestra que Ba y Mn se encuentran asociados en un grupo esto se debe a que son los elementos cuyas concentraciones son las más heterogéneas dentro de los metales estudiados además poseen los mayores valores muestrales que sobrepasan los índices de línea de base estudiados. El resto de los metales forma un segundo grupo que es caracterizado por la contaminación debida a estos metales que puede ser natural o antropogénica esta última debida a la fabricación de vidrio o al uso de fertilizantes para el sector agrícola presente en la zona.

Para el análisis espacial de las concentraciones de los metales pesados se generaron mapas espaciales utilizando Arcgis 10.2.1, utilizando el método de la distancia inversa ponderada (IDW) de estos se observa que las mayores concentraciones para Al en el horizonte B, Fe en el horizonte A y B, Mn y Ba en A y B, Co y Zn en los horizontes A, B y C y V en C todos ellos se encuentran ubicados en el área comprometida entre la subestación eléctrica y líneas de alta tensión cercanos al P22 (perfil 22) al norte del municipio de Sentmenat, se desprende que esta pueda ser una fuente de acumulación de ciertos metales, debido a la efecto ionizador de la energía electromagnética en los suelos boscosos como es en este caso. Análisis aparte merece el Ba que se distribuye de forma más general dentro de los suelos de Sentmenat en los tres horizontes estudiados que probablemente tenga como fuente principal la industria de vidrio local, debido a que es uno de los principales elementos dentro de su proceso de fabricación .

Abstract

The study was conducted to Sentmenat, Spanish municipality located in the county of Vallès Occidental, Barcelona (Catalonia). A total of 28 points were collected 117 soil samples at different depths (horizons), information provided by Professor Peter Tumes soil study conducted in the municipality of Sentmenat, to investigate the concentrations of Al, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Sr, V, Zn and Zr to an analysis of the physical components of the soil study was included.

By analyzing the samples by an exploratory multivariate statistical analysis and data processing, first developed plots histograms, box plot and cumulative frequency for each metal under study supplemented with descriptive statistics to summarize the information quantitatively performed.

Through statistical analysis of soil properties it was determined that this is composed mostly of sand with 51.31%, with 31.87% Limo and Clay with 17.65%. According to the heavy metal concentration results show that Fe, Al, Mn and Ba elements possess the highest concentrations by these medium and Ba and Mn are the most heterogeneous of all trace metals studied.

To determine the areas that were possibly contaminated baseline for each metal under study was calculated using the following methods: Method 1 ($m + 2\sigma$), Method 2 ($med + 2mad$) and Method 3 (Upper Whisker). It is noted that both Ba and Mn are elements that have a greater percentage of samples that exceed those rates, so for Ba and Mn by the (15 and 10)% of the samples exceeded the baseline values was obtained for method 1 to method 2 was 17% for both obtained and method 3 (11 and 10)% respectively. According to the study of the profiles, the profile 22 (P22) was the profile that best elements exceeded baseline levels in the three methods studied.

By matching the values obtained baseline regarding the General Reference Levels (NGR) integrated in the Catalan Waste Agency, it appears that this has higher values than those obtained in the three methods under study, this is because the results are generalized for all types of soils for soil being representative of each province.

Analysis of multivariate made, Principal Component Analysis and Cluster Analysis shows that Ba and Mn are associated in a group this is because they are the elements whose concentrations are heterogeneous within the studied metals also have the largest sample values that exceed baseline levels studied. The rest of the metals form a second group is characterized by pollution from these metals can be natural or anthropogenic latter due to the manufacture of glass or the use of fertilizers for the agricultural sector in this area.

For the spatial analysis of the concentrations of heavy metals spatial maps were generated using ArcGIS 10.2.1, using the method of inverse distance weighted (IDW) such that the highest concentrations of Al is observed in the B horizon, Faith in the horizon A and B, Mn and Ba at A and B, Co and Zn in the horizon A, B and C and V in C all of them are located in the involved area between the electrical substation and power lines near the P22 (22 profile) north of the municipality of Sentmenat, it appears that this can be a source of accumulation of certain metals due to the ionizing effect of electromagnetic energy in forest soils as in this case. Ba analysis deserves to be more widely distributed in soils in the three horizons Sentmenat studied probably has as its principal source local glass industry, because it is one of the main elements in their manufacturing process .

Agradecimientos

Agradecer en especial a mi madre por toda la confianza y apoyo disponible e incondicional, en quién siempre encontré consejo y amor.

Agradecer por su ayuda y consejos a mi hermano Marcos quien ha sido un modelo a seguir para mí.

Por la firmeza, apoyo prestado y por la guía en mi proyecto de título a Don Pedro Tume, con quién termina mi etapa de pre-grado.

Finalmente agradecer a Dios por encauzarme paso a paso a grandes sucesos en mi vida y por permitir que pese a los obstáculos todo lo efectuado sea posible.

INDICE

INDICE.....	7
Capítulo 1 : Antecedentes generales de la investigación	12
1.1 Introducción.....	12
1.2 Objetivo General	13
1.3 Objetivos Específicos.....	13
1.4 Justificación.....	13
1.5 Alcance	14
1.6 Caso de Estudio.....	14
1.7 Fisiografía del Área.....	17
1.8 Climatología.	17
1.9 Geología	19
1.10 Litología.....	19
Capítulo 2 : Marco teórico	22
2.1 Suelo, estructura y conformación química.	22
2.2 Metales pesados	23
2.3 Procedencia de la contaminación por metales pesados.....	24
2.4 Factores que afectan la movilidad y acumulación de metales pesados.....	26
2.5 Elementos químicos en estudio.....	28
2.5.1 Aluminio (Al):	28
2.5.2 Cadmio (Cd):.....	29
2.5.3 Cobalto (Co):	29
2.5.4 Bario (Ba):.....	29
2.5.5 Estroncio (Sr):.....	30
2.5.6 Manganeso (Mn):.....	30
2.5.7 Hierro (Fe):	31
2.5.8 Vanadio (V):.....	31
2.5.9 Zinc (Zn):.....	31
2.5.10 Zirconio (Zr):.....	32

2.6 Estudios previos	32
2.6.1. China	32
2.6.2 Eslovaquia	33
2.7 Estadística descriptiva:.....	34
2.8 Medidas de tendencia central:	34
2.9 Medidas de dispersión	34
2.10 Coeficiente de correlación Spearman.....	35
2.11 Métodos de análisis Multivariado.....	35
2.11.1 Análisis de Componentes principales (ACP).....	35
2.11.2 Análisis Clúster	36
2.12 Línea de Base y Valores de Fondo.....	36
2.13 Método de interpolación, distancia inversa ponderada (IDW)	37
Capítulo 3 : Metodología.	39
3.1 Estadística Descriptiva y Multivariante.....	39
3.2 Estimación de valores de fondo.....	39
3.3 Uso del programa Argis 10.01.....	40
3.4 Distancia inversa ponderada IDW (inverse distance weighted)	41
Capítulo 4 : Resultados.	42
4.1 Resultados.....	42
4.2 Estadística descriptiva y Análisis exploratorio de datos de los Metales en estudio	42
4.2.1 Aluminio (Al):	42
4.2.2 Bario (Ba):.....	43
4.2.3 Cobalto (Co):	43
4.2.4 Hierro (Fe):	44
4.2.5 Manganeso (Mn):.....	44
4.2.6 Vanadio (V):.....	44
4.2.7 Cinc (Zn)	45
4.3 Propiedades del suelo.....	45
4.4 Correlaciones entre elementos traza y sus propiedades físicas.	51
4.5 Línea de Base o Valores de Fondo.	53

4.6	Análisis de Componentes Principales (ACP).....	54
4.6.1	ACP para todas las variables	55
4.6.2	ACP para los metales traza.....	59
4.7	Análisis de Clúster	61
4.7.1	Análisis Clúster general, “todas las variables”:	61
4.7.2	Análisis Clúster, Metales traza:	63
4.8	Resultados individuales para cada metal traza.....	65
4.8.1	Mapas de Predicción de concentración Al.....	65
4.8.2	Mapas de Predicción de concentración Fe	67
4.8.3	Mapas de Predicción de concentración Mn.	69
4.8.4	Mapas de Predicción de concentración Ba.....	71
4.8.5	Mapas de Predicción de concentración Co.....	73
4.8.6	Mapas de Predicción de concentración Zn	75
4.8.7	Mapas de Predicción de concentración V.....	77
Capítulo 5	: Conclusiones.....	79
	Propuestas	81
	Bibliografía	82
	ANEXOS	86
	ANEXO I.....	87
	ANEXO II.....	94
	ANEXO III.....	95

Índice de imágenes

Figura 1: Mapa de ubicación de Sentmenat (fuente Instituto Cartográfico de Cataluña).	15
Figura 2 : Mapa Sentmenat con puntos de extracción de muestras a analizar (Fuente: Elaboración propia).....	16
Figura 3: Mapa Geológico de Sentmenat, IGME 1975.....	21
Figura 4: Grafico de sedimentación.	56
Figura 5: Patrones componentes metales en estudio	58
Figura 6: Círculo de correlaciones de las variables con los componentes.....	60
Figura 7: Dendograma variables físicas y elementos traza.....	62
Figura 8: Dendograma elementos traza.	64
Figura 9: Mapa de concentraciones para el Al en los horizontes A, B y C.	66
Figura 10: Mapa de concentraciones para el Fe en los horizontes A, B y C.	68
Figura 11: Mapa de concentraciones para el Mn en los horizontes A, B y C.....	70
Figura 12 : Mapa de concentraciones para el Ba en los horizontes A, B y C.	72
Figura 13: Mapa de concentraciones para el Co en los horizontes A, B y C.	74
Figura 14: Mapa de concentraciones para el Zn en los horizontes A, B y C.	76
Figura 15: Mapa de concentraciones para el V en los horizontes A, B y C.	78
Figura 16: Análisis grafico exploratorio Al.	87
Figura 17: Análisis grafico exploratorio Ba.....	88
Figura 18: Análisis grafico exploratorio Co	89
Figura 19: Análisis grafico exploratorio Fe.....	90
Figura 20: Análisis grafico exploratorio Mn	91
Figura 21: Análisis grafico exploratorio V	92
Figura 22: Análisis grafico exploratorio Zn.....	93

Índice de tablas

Tabla 1: Estadística simple de las componentes físicas del total de muestras.....	46
Tabla 2: Resumen estadístico de las concentraciones de elementos traza (mg/ kg)	46
Tabla 3: Propiedades del suelo y elementos para el Ba	48
Tabla 4: Propiedades del suelo y elementos para el Co	48
Tabla 5: Propiedades del suelo y elementos para el V	49
Tabla 6: Propiedades del suelo y elementos para el Zn.....	49
Tabla 7: Propiedades del suelo y elementos para el Al	50
Tabla 8: Propiedades del suelo y elementos para el Fe.....	50
Tabla 9: Propiedades del suelo y elementos para el Mn	51
Tabla 10: Correlación de Spearman entre metales pesados	52
Tabla 11: Jerarquía de las correlaciones entre metales pesados	52
Tabla 12: Línea de base para suelo de Sentmenat (mg/kg).....	53
Tabla 13 : Tabla comparativa de métodos de determinación de línea de base.	54
Tabla 14: Varianza explicada por los componentes principales	56
Tabla 15: Análisis de Componentes Principales.....	57
Tabla 16: Análisis de Componentes Principales, para los metales.	59
Tabla 17: Coeficientes de relación entre metales y las dos primeras componentes	60
Tabla 18: Tabla general de correlaciones de Spearman	94
Tabla 19: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método I)	95
Tabla 20: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método II)	97
Tabla 21: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método III)	99

Capítulo 1 : Antecedentes generales de la investigación

1.1 Introducción

La contaminación de los suelos es un problema ambiental que afecta a países desarrollados y en vías de desarrollo. Durante muchos años el destino de los residuos industriales con características tóxicas eran depositarlos en zonas en torno a centros urbanos en canteras antiguas, taludes o terrenos baldíos comprados u alquilados para tales motivos.

Los metales pesados o elementos traza dedican una especial atención dado que son elementos que se encuentran de forma habitual en la corteza terrestre, son esenciales en bajas concentraciones, tóxico cuando pasan cierto umbral y otros como tales son considerados como tóxicos.

Los elementos traza tienen origen geogénico o antropogénico. Los elementos de origen geogénico proceden de actividad volcánica, de la roca madre, o de la lixiviación de mineralizaciones mientras que los antropogénicos proceden de residuos peligrosos de las actividades industriales y/o agrícolas, de forma legal se entiende como la contaminación que producen estos últimos donde el riesgo y peligrosidad no necesariamente viene dado por la concentración total si no por su disponibilidad, que es la forma en que se mueven o especian (Galán y Romero, 2008).

Hoy en día uno de los temas ambientales más importantes es analizar en qué forma se caracteriza, evalúa y remedia un suelo contaminado y es uno de los principales retos ambientales por abordar en los próximos años, donde la biodisponibilidad de los metales desde los suelos a las plantas y otros organismos unido al riesgo para la salud siguen siendo cuestiones por resolver (Galán y Romero, 2008).

En el presente proyecto de título se analizarán muestras en diferentes horizontes del suelo, en los cuales se analizarán las concentraciones metales traza presentes, prediciendo su comportamiento mediante mapas de concentraciones en todo el municipio de Sentmenat, Cataluña España.

1.2 Objetivo General

Evaluar las concentraciones y distribuciones de Al, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Sr, V, Zn y Zr en suelos de Sentmenat, (Cataluña, CE, España).

1.3 Objetivos Específicos

1. Analizar mediante análisis exploratorio y multivariante las muestras obtenidas.
2. Generar Valores de fondo o Background para los metales traza en estudio.
3. Caracterizar en un mapa la distribución espacial para los elementos traza utilizando la distancia inversa ponderada, IDW.
4. Analizar las concentraciones de metales traza a diferentes profundidades.

1.4 Justificación

Dado que uno de los principales usos de las tierras del municipio de Sentmenat es el agrícola e industrial, se hace indispensable conocer la calidad del suelo y verificar la presencia de contaminación por elementos traza, por esta razón generar un estudio como este es una gran herramienta para determinar las concentraciones de elementos químicos.

1.5 Alcance

Este trabajo aborda la predicción o estimación de las concentraciones de elementos traza en el municipio de Sentmenat (Vallés Occidental, Provincia de Barcelona) se analizaran 117 muestras de obtenidas a diferentes profundidades del suelo en 28 puntos observables en la (Figura 2) correspondiente a el mapa de Sentmenat con sus puntos de extracción, en las cuales se determinó el porcentajes de materia orgánica, CaCO₃, pH, arena, limo, arcilla además de las concentraciones de 10 elementos químicos los cuales son analizados mediante estadística descriptiva y multivariante.

1.6 Caso de Estudio

Sentmenat es un municipio situado en la comarca del Vallés Occidental, provincia de Barcelona (Cataluña) el cual se observa en la (Figura 1), ubicado al NE de ésta provincia, en el límite con la del Vallés Oriental, Altitud 207 (m) Longitud 2,137114° y Latitud 41,608522°, coordenadas 41°36' 33.1" N, 2°08'51.7"E, posee alrededor de 8407 habitantes. Su término municipal, de 28,4 km² de extensión, se divide en dos partes muy diferenciadas: la montaña, con bosques de pinos y encinas, y el llano, con campos de cultivo agrícola y viñedos, las que aproximadamente ascienden a 584 hectáreas (Munita, 2012).

El principal curso de agua del término municipal es la Riera de Sentmenat, que recoge las aguas del Puig de la Creu, de 664 msnm, la montaña de Can Fruitós, el valle de Aiguasenosa y la Costa Llisa del Farell (Munita, 2012).

Figura 1: Mapa de ubicación de Sentmenat (fuente Instituto Cartográfico de Cataluña).

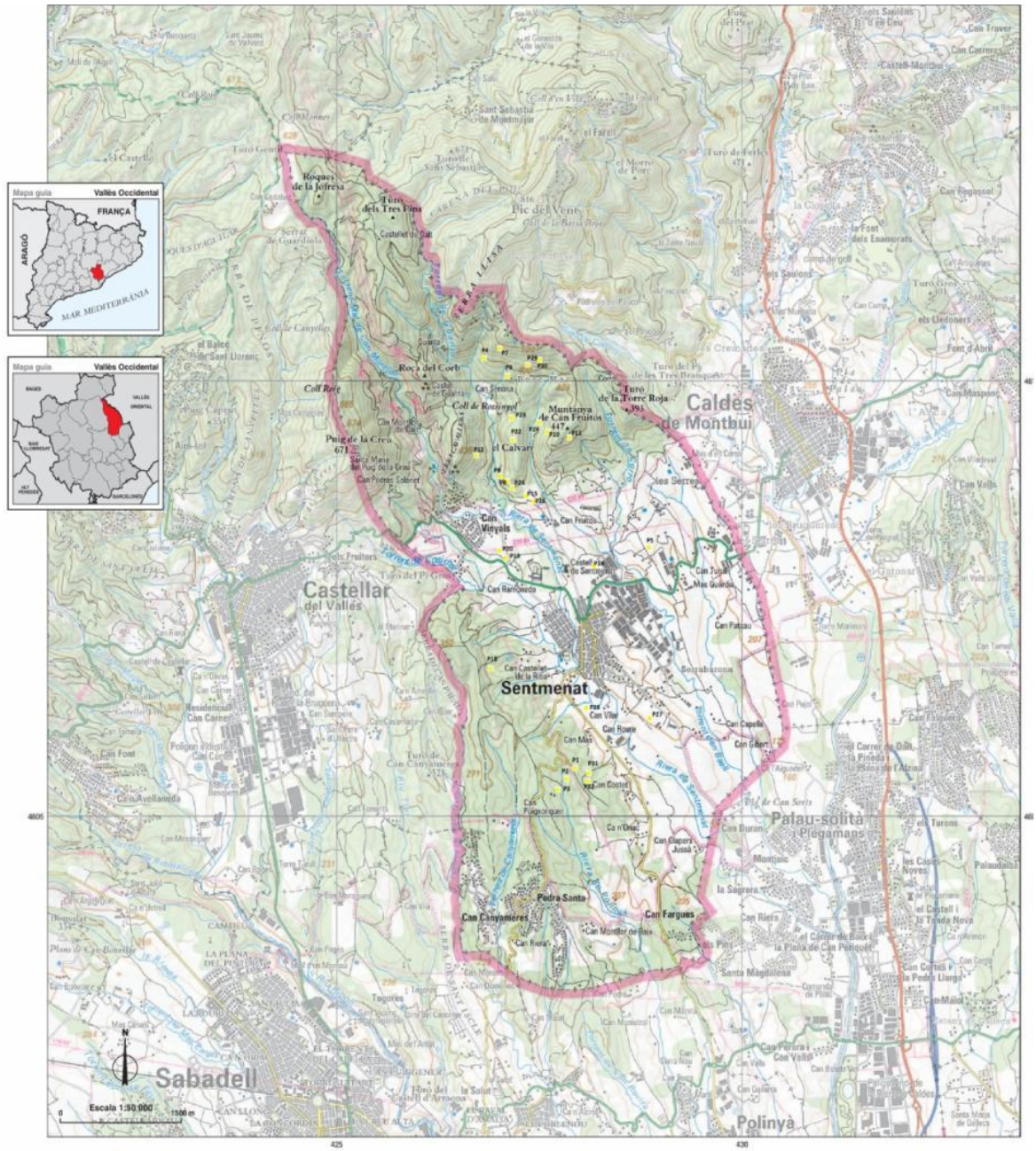
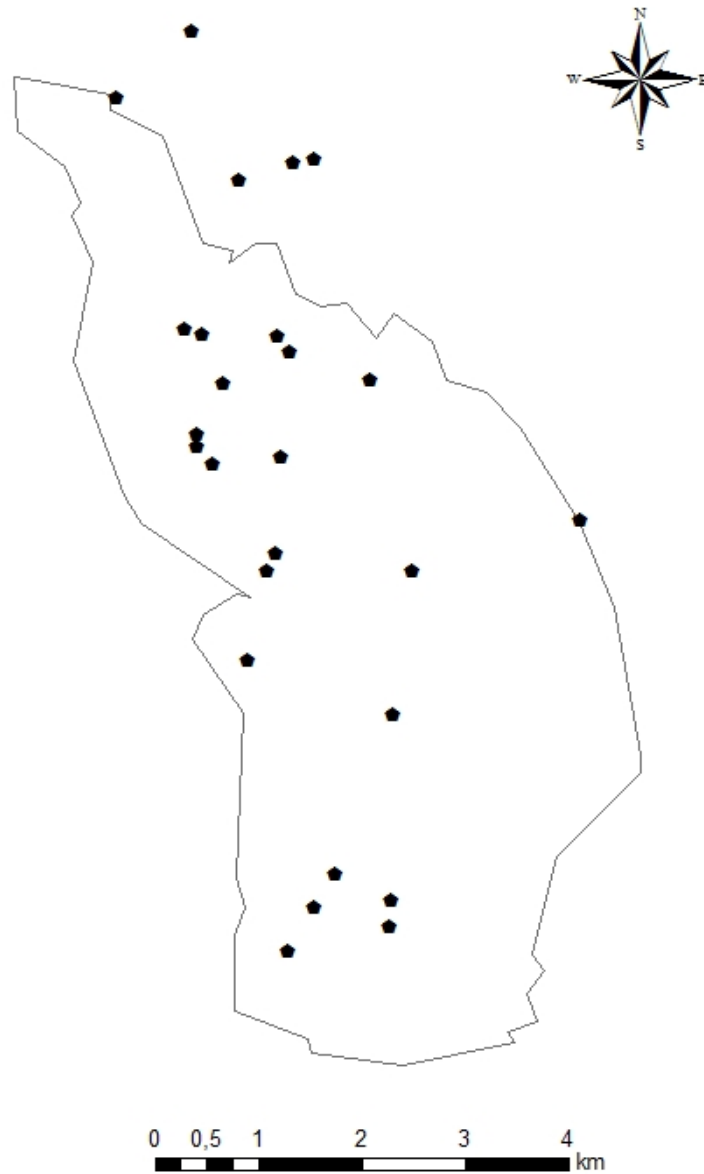


Figura 2 : Mapa Sentmenat con puntos de extracción de muestras a analizar (Fuente: Elaboración propia)

Puntos de Extracción de Muestras



1.7 Fisiografía del Área.

En Sentmenat y alrededores se puede observar:

Zona norte: comprende parte de la sierra prelitoral manteniendo un relieve accidentado y abrupto siendo la parte más alta la montaña Turo dels tres Pins con una altura de 648m, la parte baja se conforma con pizarras, areniscas rojas y caliza compacta recubierta por encinas y pinos (Munita, 2012).

Zona sur es parte de la depresión de los valles esta se encuentra compuesta por lutitas, pizarras y arcilla recubierta por una maza forestas y otra agrícola. En su sector prelitoral se observan encinos, pinos y robles, en los barrancos se encuentran bosques de riberas conformados por chopos y olmos acompañados de una gran formación arbustiva y maleza. En el sector meridional se encuentra en gran parte conformado por una gran zona agrícola (Munita, 2012).

1.8 Climatología.

Para la toma de datos se tomó información procedente del observatorio de Caldes Monthui frontera con el municipio de Sentmenat, ambos municipios tienen una climatografía semejante aun que solo se dispone de la temperatura de la zona baja no así de la alta (Munita, 2012).

Para obtener la información de la zona alta se ha utilizado los datos de Moia (Sabadell) en cuanto mantiene un parecido a la zona alta de Sentmenat.

La temperatura media en la parte baja se encuentra en 14°C (Sabadell 15°C) si se considera el enfriamiento de 0,65°C por cada 100 m de altura se puede prever que la temperatura media en las partes más altas puede estar alrededor de los 12,5°C (Munita, 2012).

Entre los meses de Diciembre a Febrero está en el rango de 5 a 10 °C y sobre los 500 m de altura la temperatura es inferior a 10°C el cual cubre el periodo de Noviembre a Marzo (Munita, 2012).

En verano es caluroso, como se encuentra en un clima mediterráneo las temperaturas media están sobre los 20°C, entre los meses de Junio a Septiembre. En las partes más altas, entre los meses de Julio a Agosto se mantiene una temperatura superior a los 20°C (Munita, 2012).

En cuanto a precipitaciones no existe un registro a diferencia de las temperaturas, sin embargo en el observatorio de Caldes de Monthui cercano a Sentmenat registra una pluviosidad anual media de 654mm; (Sabadell 594 mm y Moia con 655 mm) oscilando cada año, considerado un poco más húmedo que el de Vallés (Munita, 2012).

En el interior de Sentmenat debe superar los 600 mm pero siempre inferior a los 650 mm en la parte más alta esta puede llegar a los 700 mm (Munita, 2012).

En los meses más secos la pluviosidad es típica al clima mediterráneo con una pluviometría cercana a los 30 mm y los meses más lluviosos que van desde Septiembre a Octubre es superior a los 75 mm (Munita, 2012).

En la parte alta existe una pluviometría algo mayor siendo julio el mes más seco, en resumen es un clima mediterráneo sub-húmedo con tendencia al de montaña y algo continental teniendo una gran diferencia entre el verano y el invierno siendo esta de 14,8°C aumentando en las zonas montañosas (Munita, 2012).

1.9 Geología

Sentmenat se encuentra ubicado al norte de la depresión del Vallés-Penedès intermedio de la Sierra pre-litoral, en su límite norte se encuentra el macizo Sant Llorenç del Munt formado por la depresión central catalana.

El macizo Sant Llorenç está constituido por un conglomerado. Estos materiales pertenecen al Paleógeno (Bech y Garrigó, 1990). La franja en contacto a la sierra pre litoral está formada por granitos y material detrítico. Estos materiales constituyen el zócalo Paleozoico (Bech & Garrigó, 1990).

Por encima esta la cobertura Triásica (yesos, conglomerados, lutitas, calizas etc.) Buntsandstein y Muschelkalk (Bech y Garrigó, 1990).

La depresión del Valles es una fosa tectónica rellena de materiales terciario. Estos son materiales detríticos formados por aporte de las montañas que lo rodean al NNW (Munita, 2012).

1.10 Litología.

Los materiales presentes en la zona pertenecen a los periodos Paleozoico (hace 560 a 245 millones de años), Mesozoico (hace aproximadamente 245 a 65 millones de años) y Cenozoico (abarca los últimos 65 millones de años y en ella el planeta adquiere el aspecto y las cualidades que conocemos.), ver (figura 3) (Munita, 2012).

Materiales del Paleozoico:

1. Rocas metamórficas, pizarras, clorito-esquistos, cuarzo, albita, biotita y moscovita.
2. Rocas ígneas, granitos alcalinos y cordierita.

(Munita, 2012).

Materiales del Mesozoico:

En el triásico de facies germánica podemos encontrar las siguientes formaciones:

Buntsandstein: conglomerados rojos de cuarzo, areniscas y lutitas.

Muschelkalk: calizas, dolomitas y algún lentejón de yeso en el Muschelkalk medio(Munita, 2012).

Materiales del Cenozoico:

El Cenozoico está constituido por materiales de la depresión del Ebro (Paleógeno), de la Depresión Prelitoral, aquí fosa del Valles (Neogen) y por los materiales cuaternarios de las terrazas fluviales y piedemonte.

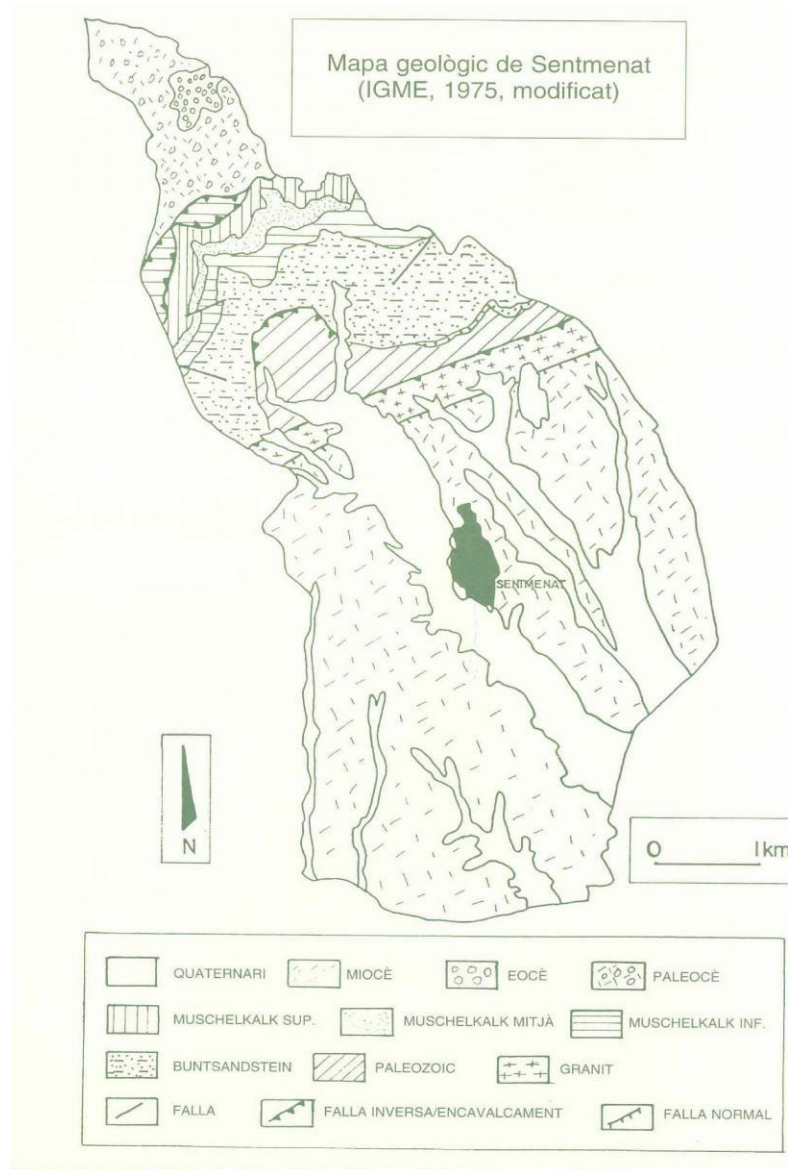
Paleógeno, conglomerados, yesos y lutitas.

Neogeno, sedimentos formados por arcillas, yesos, cuarzo, micas, biotita y feldespatos (Munita, 2012).

Materiales del cuaternario:

Material aluvial terrazas fluviales y coluviones (Munita, 2012).

Figura 3: Mapa Geològica de Sentmenat, IGME 1975.



Capítulo 2 : Marco teórico

2.1 Suelo, estructura y conformación química.

El suelo junto al agua y aire son considerados como recursos indispensables. El suelo es una mezcla de material mineral, orgánico, agua y aire la constitución de los suelos podría variar, pero siempre estarán presentes estas cuatro componentes.

El suelo desde el punto de vista físico es la interface entre la biosfera y la litosfera, está constituido por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire y una disolución acuosa. El suelo formado por meteorización sobre el medio rocoso original constituye el soporte material para el desarrollo de organismos vivos (Haan y Van Riemsdijk, 1986).

La Organización Internacional de Normalización (ISO 11074-1) define el suelo como la capa superior de la corteza terrestre, compuesto de partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos, es la interfaz entre la tierra (geosfera), el aire (atmósfera) y el agua (hidrosfera).

A raíz de la penetración de agua edáfica (agua que se encuentra en los suelos) la cual provoca una cierta meteorización química, así como a la acción orgánica, se crea una estructura secuencial en mantos distintos, según la profundidad, denominada como “horizontes”. El conjunto de los horizontes, denominado perfil, da una idea de la estructura global de un suelo.

Los distintos horizontes del suelo, pueden dividirse visualmente, tienen diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del proceso de formación del suelo. Básicamente, en un suelo pueden distinguirse tres horizontes, (Domenech, 1997). De menor a mayor profundidad son los siguientes:

Horizonte A: Está compuesto por partículas minerales y nueva materia orgánica parcialmente descompuesta. Es el sector del suelo donde se genera una gran lixiviación, especialmente de

sales de Fe, Al y Mn. Contrapesando la acumulación de materia orgánica procedente de organismos vivos, tiene lugar un traspaso de compuestos orgánicos sencillos hacia horizontes más profundos predominando los materiales silíceos.

Horizonte B: Es donde se produce la acumulación de los compuestos de lixiviación originarios del horizonte A. En esta área tiene lugar una ya módica lixiviación y oxidación de materia orgánica en este horizonte, incluye óxidos de Fe (III), por lo que mantiene una coloración entre amarilla y marrón. Así mismo, hay presencia predominante de silicatos laminares.

Horizonte C: Es el más profundo lo describe por la inexistencia de lixiviación es una zona de meteorización pobre, se observa la presencia de material poco particulado.

La muestra fue obtenida del estudio de suelo del municipio de Sentmenat, proporcionado por el profesor Pedro Tume, la cual entrega las concentraciones de cada metal, aspectos físico químicos y la profundidad de cada horizonte.

2.2 Metales pesados

Se consideran “metales pesados” aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a 5 g/cm³ cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos) (Hérrnandez, 2011). Tienen una utilización directa en una variedad de procesos de producción de bienes y servicios. Los más importantes son: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn).

Otras definiciones, considera metal pesado al elemento metálico que tiene una densidad igual o superior a 6 g/cm³ cuando está en forma elemental (Kabata-Pendias A y Pendias, 1992). Algunos autores consideran esta definición un tanto ambigua y prefieren utilizar la

denominación de *metales traza* (Ward, 1995). En esta calificación se abarcan todos los elementos presentes a concentraciones no detectables mediante técnicas de análisis clásicas, de forma que se considera elemento traza aquellos elementos detectables en un rango de concentración de 100 a 0,01 mg/kg y se retiene el término ultratrazas a niveles comprendidos entre 0,01 mg/kg y 10 µg /Kg (Sánchez, 2003).

Los metales pesados se catalogan en dos grupos:

1. Oligoelementos o micronutrientes. Precisos en pequeñas cantidades para los organismos, pero a la vez tóxicos rebasado cierto umbral, en este grupo se encuentran: Arsénico (As), Boro (B), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Molibdeno (Mo), Manganeso (Mn), Níquel (Ni), Selenio (Se) y Zinc (Zn).
2. Sin función biológica conocida. Tienen una alta capacidad tóxica, incluyen Bario (Ba), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plomo (Pb), Antimonio (Sb) y Bismuto (Bi). Su constancia, acumulación progresiva y/o su transferencia a otros sistemas supone una amenaza para la salud humana y la de los ecosistemas (Navarro, Aguilar, & López, 2007).

2.3 Procedencia de la contaminación por metales pesados.

El contenido de metales pesados en suelos, debería ser exclusivamente en función de la estructura del material original y de los procesos naturales que dan lugar al suelo, pero la actividad humana aumenta desproporcionadamente el contenido de estos metales, siendo la principal causa por la cual llegan a niveles tóxicos.

Podemos observar la distinción de la procedencia de metales pesados.

Origen natural o geogénico: Los metales pesados al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas, debido a que pueden

ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para los animales que las consumen (Sánchez, 2003).

En los suelos, los más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb el Mn puede llegar a 10.000 mg/kg). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0,1-250 mg/kg) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg 0,01 mg/kg según (Bowen, 1979). Sin embargo, en el proceso natural de transformación de las rocas para originar los suelos, los metales pesados aunque se encuentren a elevadas concentraciones, no suelen rebasar los umbrales de toxicidad y además se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos (Sánchez, 2003).

Origen Antropogénico: En muchos casos el contenido y la movilidad de los metales pesados en suelos se incrementa por causas no naturales, siendo la actividad humana, la causa más frecuente de este incremento.

Las principales fuentes antropogénicas de metales pesados en suelos, además de las relacionadas con la minería, pueden ser:

- Actividades agrícolas: pesticidas, estiércol, enmiendas, calizas, riego, fertilizantes inorgánicos, y sobre todo, lodos residuales de depuradoras.
- Generación de energía eléctrica: la combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en el suelo. Las centrales térmicas que usan petróleo pueden ser fuentes de Pb, Ni y V.
- Actividades industriales: las principales industrias contaminantes son las fábricas de hierro y acero, que emiten metales asociados a las menas de Fe y Ni. La fabricación de baterías produce cantidades considerables de Pb.

Las industrias de productos químicos, fármacos, pigmentos y tintes, el curtido de pieles, etc. Producen distintos tipos de contaminantes. En general las áreas altamente industrializadas incluyen As, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Pb y Zn.

•Residuos domésticos: aproximadamente el 10% de la basura está compuesta por metales. Su enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar metales volátiles y como consecuencia contaminar los suelos. Por otra parte, las basuras no controladas obviamente son una importante fuente de contaminantes para el suelo y las aguas superficiales (Rulkens, Grotenhuis, y Tichy, 1995).

2.4 Factores que afectan la movilidad y acumulación de metales pesados.

La movilidad de un metal no solo depende de su especiación química¹, sino que también de una serie de parámetros del suelo tales como pH, materia orgánica, carbonatos, minerales de la arcilla, etc. por lo general la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en la parte superficial a centímetros del suelo, aun así estos son lixiviados a los horizontes más profundos en muy pequeñas cantidades. Por eso la existencia de altas concentraciones en el horizonte superior decrece drásticamente en profundidad cuando la contaminación es antrópica. Esto sucede precisamente porque la disponibilidad de un elemento depende también de las características del suelo en donde se encuentra. Los parámetros geoedáficos llegan a ser esenciales para valorar la sensibilidad de los suelos a la agresión de los contaminantes (Galán y Romero, 2008).

En concreto los factores que inciden en la movilidad y acumulación de metales pesados son los siguientes.

a) pH. La generalidad de los metales tiende a estar más disponibles a pH ácido dado que son menos adsorbidos, excepto As, Mo, Se y Cr, que se mueven en un pH alcalino.

¹ Especiación Química: La especiación química ha sido definida, en forma general, como el proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada (Hlavay et al. 2004).

- b) Textura. Los suelos arcillosos acumulan más metales por adsorción o en el complejo de cambio de los minerales de la arcilla. Por el contrario, los arenosos no disponen de esta capacidad de fijación y puede contaminarse el nivel freático (nivel capilar).
- c) Mineralogía de arcillas. Para cada mineral de la arcilla se le confiere unos determinados valores de descompensación eléctrica y superficie específica. Cuanto más significativa es la superficie activa de un filosilicato, mayores son sus posibilidades de adsorber metales.
- d) Materia orgánica. Reacciona con los metales formando complejos de cambio o quelatos. La adsorción puede ser tan fuerte que queden estabilizados, como el caso del Cu, o formen quelatos también muy estables, como puede pasar con el Pb y Zn. En muchos casos se forman complejos organometálicos lo que facilita la solubilidad del metal, la disponibilidad y dispersión porque pueden degradarse por los organismos del suelo. Esto conduce a una persistencia de la toxicidad.
- e) Capacidad de cambio. El poder de intercambio catiónico depende del tipo de minerales de la arcilla, de la materia orgánica, de la valencia y del radio iónico hidratado del metal. A mayor tamaño y menor valencia, menos frecuentemente quedan retenidos. Respecto a los minerales de la arcilla, la retención es mínima para los minerales del grupo del caolín, baja para las illitas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.
- f) Condiciones redox. El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh- pH se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales.
- g) Carbonatos. La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de los altos pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. El Cd y otros metales tienden a quedar adsorbidos por los carbonatos.
- h) Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Juegan un importante papel en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Se encuentran finamente diseminados en la masa de suelo por lo que son muy activos. Por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, tienen

una alta capacidad sorcitiva para metales divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo, Ni y también As.

i) Salinidad. El aumento de la salinidad ayuda a incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes Na y K pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente dan pH alcalino.

2.5 Elementos químicos en estudio.

2.5.1 Aluminio (Al):

El Al es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio es la bauxita, constituida por una mezcla de minerales formados por la acción de la intemperie sobre las rocas que contienen aluminio. Las bauxitas constituyen la forma más rica de estos depósitos y contienen hasta un 55 % de alúmina (Nordberg, 2015).

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. Millares de casas emplean el aluminio en puertas, cerraduras, ventanas, pantallas, boquillas y canales de desagüe. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aeroplanos, estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e

interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. La industria de empaques para alimentos es un mercado en crecimiento rápido (Lenntech, 2014).

2.5.2 Cadmio (Cd):

El contenido de Cd en el suelo está, en principio, asociado con el material originario. Sin embargo, se ha visto incrementado a lo largo del siglo XX por la minería, deposición atmosférica, quema de combustibles fósiles, depósito de embalajes de plástico y pilas que contienen Cd, y la aplicación en suelos agrícolas de fertilizantes y lodos de depuradora (Peris, 2006). En los suelos agrícolas, de todas las actividades enumeradas, la aplicación de fertilizantes fosforados es la principal fuente de Cd (Oliver M. , 1997), siendo también destacado el aporte de Cd a través de lodos de depuradora y por deposición atmosférica (Wagner, 1993).

2.5.3 Cobalto (Co):

El Co en la naturaleza se encuentra en dos estados de oxidación Co^{2+} y Co^{3+} en procesos de inundación es relativamente móvil en medios ácidos oxidados, pero debido a la alta afinidad por Fe y Mn, así como arcillas, este elemento no puede migrar en fase soluble (Bautista, 1999). Los compuestos de cobalto se utilizan para colorear vidrio, cerámicas y pinturas y como secador de esmaltes y pinturas para porcelana. Se encuentra en el ambiente debido a fuentes naturales, así como al quemar carbón o petróleo o durante la producción de aleaciones de cobalto que al ser liberado al agua o al suelo se adherirá a partículas.

2.5.4 Bario (Ba):

El Ba es un elemento bastante usual y se halla en varios lugares del mundo. Su contenido medio en la corteza de la Tierra es de 400 mgkg^{-1} y fluctúa desde 250 hasta 584 mgkg^{-1} en la corteza continental superior (Kabata-Pendias, 2011).

Es amplio y variable la utilización del Bario en la industria pasa desde la producción de cerámicos, vidrios y ladrillos hasta la industria química en especial la producción de pinturas y esmaltes. El mineral de barita, debido a su peso relativamente pesado, se utiliza ampliamente (como un lodo de perforación) (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.5 Estroncio (Sr):

El estroncio es un elemento relativamente común en la corteza terrestre y sus contenidos oscilan entre 260 y 370 mg/kg. Es probable que se concentre en las rocas ígneas máficas y en los sedimentos calcáreos (Kabata-Pendias, 2011).

La concentración de Sr en roca sedimentarias de fosforitas puede alcanzar hasta los 2000 mg/kg por lo tanto puede ser una fuente local de contaminación por los fertilizantes de fosfatos. En promedio la concentración de Sr en ciertos materiales son (en mg/kg): fertilizantes (610); piedra caliza (610); estiércol (80); lodos de residuos comunales (75); lodos de residuos industriales (270) (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.6 Manganeso (Mn):

El Mn es uno de los más abundantes entre los elementos traza en la litosfera. Su ocurrencia común en rocas varía entre 350 y 2000 mg/kg y concentraciones más altas se asocian con rocas máficas (Kabata-Pendias, 2011).

El Mn se utiliza preferentemente en la industria metalúrgica del acero pero su uso es variado pasando desde la elaboración de baterías, pigmentos, cerámicos, vidrio, fertilizantes y fungicidas entre otros hasta la elaboración de combustible que desde 1970 es utilizado como sustituto al combustible sin plomo (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.7 Hierro (Fe):

El hierro es el metal más importante y uno de los principales constituyentes de la litosfera. Su contenido promedio de la corteza de la Tierra es de aproximadamente 5%. La abundancia terrestre mundial de Fe se calcula en alrededor de 4,5% y no se considera como elemento traza en rocas y suelos. Sin embargo, Fe juega un papel especial en el comportamiento de varios elementos traza y está en la posición intermedia entre micro y macro nutrientes en plantas, animales y seres humanos (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.8 Vanadio (V):

El patrón de abundancia de V en las rocas muestra su tendencia a concentrarse en las rocas ígneas máficas, hasta 130 mg / kg, y en las rocas sedimentarias arcillosas, hasta 250 mg / kg. Varios compuestos metálicos de V se utilizan actualmente para una amplia variedad de propósitos. Una gran proporción de este metal (alrededor del 85% del metal extraído) se utiliza como un agente en la industria del acero, principalmente para aleaciones resistentes al calor y de alta resistencia, especialmente para herramientas de alta velocidad (en vibración). Es un componente de aleaciones para la fabricación de motores de aviones a reacción, además es un significativo inhibidor de la corrosión. Pequeñas cantidades de V juegan un papel importante como un catalizador en la producción de algunos productos químicos, vidrio, cerámica, colorantes textiles, partes electrónicas, pesticidas entre otros (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.9 Zinc (Zn):

El contenido promedio de Zn de la corteza de la Tierra se estima en 70 mg / kg, y el mismo nivel medio es para los suelos de todo el mundo. Zn es bastante uniformemente distribuida en las rocas magmáticas, mientras que en las rocas sedimentarias es probable que se concentra en los sedimentos arcillosos, de hasta 120 mg / kg (Kabata-Pendias, 2011).

El zinc se utiliza en muchas industrias, principalmente como protección contra la corrosión del acero. Es un componente importante de diversas aleaciones y se utiliza ampliamente como catalizador en la producción de diferentes industrias químicas (pigmentos, plástico, lubricantes, y pesticidas). También se utiliza en baterías de automóvil, equipos, tuberías y aparatos domésticos. Sus diferentes compuestos tienen aplicaciones dentales y médicas (Kabata-Pendias, 2011).

2.5.10 Zirconio (Zr):

La abundancia de la corteza de Zr varía de 100 a 200 mg / kg, siendo el más bajo en rocas ultramáficas y sedimentos calcáreos.

El uso principal de Zr es para propósitos de energía atómica. Debido a su gran resistencia al calor (punto de fusión 4377 ° C) y a la corrosión, es un componente importante de las aleaciones. La Zirconia se utiliza en vidrio, cerámica, y varias instalaciones térmicas. También se aplica para los textiles repelentes del agua, colorantes y pigmentos; y utilizado en pirotecnia. Algunos minerales Zr (circón y baddeleyite) se utilizan para los circones gema como un sustituto de diamante, en diferentes colores, para la joyería (Kabata-Pendias, 2011).

2.6 Estudios previos

2.6.1. China

En los inicios de los proyectos de generación de mapas geoquímicos destaca el “Proyecto de Reconocimiento Nacional y Geoquímica Regional de China” iniciado en 1978 y como propósito principal fue la explotación minera, pero adoptó un enfoque del mapa geoquímico hacia la agricultura y geoquímica ambiental. Cinco años después en 1983 se inició un muestreo a gran escala en el país ya para 1992 más de 4,6 millones de km² se habían cubierto, descubriendo miles de nuevos afloramientos minerales incluidos 400 de oro (Xuejing & Tianxiang, 1993).

El muestreo incluyó diversas zonas (montañas, desiertos, semidesiertos, bosques y pantanos) en materiales como suelo y sedimentos, entre otros, de los cuales se determinó el contenido de 39 elementos Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, G, Hg, La, Li, Mn, Mo, Nb, P, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn y Zr, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na y Si) . Este proyecto no sólo fue importante por el descubrimiento de nuevos yacimientos minerales, sino por la innovación de la tecnología de mapeo geoquímico en China (Calzada, 2007).

2.6.2 Eslovaquia

Entre 1991 y 1995 se compiló el Atlas Geoquímico de la República de Eslovaquia a escala 1: 1 000 000, que incluyó 36 elementos, en conjunto con mapas que asociaron características geológicas y ecológicas a una escala 1: 200 000. En este periodo las investigaciones se concentraron en la evaluación de las concentraciones y distribuciones de elementos químicos, incluidos algunos tóxicos, en agua subterránea, sedimentos rocas fluviales, suelos y follaje de árboles (Rapant et al., 1997).

Con respecto a los suelos se utilizaron muestras de hasta 10 km² en los horizontes A, B y C pertenecientes a suelos forestales y agrícolas, de los cuales se obtuvo muestras compuestas de 3 a 5 submuestras, por limitación de presupuesto solo se utilizaron aquellas muestras pertenecientes al horizonte A y C de acuerdo a los elementos en estudio se analizó un total de 36 (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Ph, Rb, Sb, Se, Sr, V, W, Y y Zn).

A efecto de resultado se obtuvo para los suelos de Eslovaquia medianas para As:(7,1 y 6,4) mg/kg, Cr:(85 y 86) mg/kg, Cu:17 mg/kg, Sb:(0,6 y 0,5) mg/kg para el Zn: (51 y 54) mg/kg en los horizontes A y B respectivamente, para el Cd se informó 0,2 mg /kg en suelos agrícolas y 0,4 mg/kg en suelos forestales. Los valores más altos en general para los metales fueron para zonas de explotación minera (Calzada, 2007).

2.7 Estadística descriptiva:

Conjunto de herramientas y procedimientos los cuales tienen por objetivo mostrar un gran número de datos por medio de tablas, gráficos y/o medidas de resumen, con el fin de describir apropiadamente las características de estos. Siendo esta la primera etapa del análisis de la información obtenida (Montgomery y Runger, 2002).

2.8 Medidas de tendencia central:

Herramientas para resumir la información obtenida mediante un solo número, el cual suele estar ubicado en el centro de la distribución de los datos denominado como el parámetro de tendencia central o centralización, así podemos encontrar la Media, Moda, Mediana como medidas de tendencia central (Montgomery y Runger, 2002).

2.9 Medidas de dispersión

Con las medidas de dispersión podremos saber si los valores se encuentran alejados de los valores centrales, mientras más grande sea ese valor, mayor variabilidad existirá en la información y cuanto menor sea, más homogéneo se comportará con respecto a la mediana o media. Dentro de estas medidas encontramos: la varianza, desviación estándar, coeficiente variación entre otras (Montgomery y Runger, 2002).

2.10 Coeficiente de correlación Spearman

El coeficiente de correlación de Spearman (Rho) es una prueba no paramétrica del grado de asociación e interdependencia de las variables de estudio. Es recomendable utilizar éste tipo de correlación cuando los datos presentan valores extremos, ya que dichos valores afectan en demasía el coeficiente de correlación de Pearson dado que este necesita estas variables tengan una distribución normal bivariada.

2.11 Métodos de análisis Multivariado

Conjuntos de métodos que tienen como finalidad analizar simultáneamente un conjunto de datos, con múltiples variables para cada individuo u objeto estudiado. Implica un mejor entendimiento del fenómeno de estudio obteniendo información que los métodos univariantes o bivariantes son incapaces de entregar (Peña, 2002).

2.11.1 Análisis de Componentes principales (ACP)

Técnica multivariante que sintetiza la información, reduciendo su dimensión (número de variables) creando así uno nuevos componentes que son combinación lineal de las variables originales e independientes entre sí, tiene por objetivo representar, si es posible, adecuadamente la información de una matriz de n observaciones y p variables con un número menor de variables construidas como combinaciones lineales de las originales (Peña, 2002).

Un aspecto importante a considerar en el ACP es la interpretación de sus componentes, ya que estos no vienen dados si no se obtendrá una interpretación a priori para cada uno, deducida según las variables originales siendo esto de vital importancia el conocimiento que se tenga sobre la materia que se está investigando.

2.11.2 Análisis Clúster

El análisis de conglomerados (clúster) es una técnica multivariante que busca agrupar elementos (o variables) tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencias entre los mismos (Terradez, 2002).

El análisis de Clúster, permite reunir observaciones similares o las menos diferentes en grupos afines basándose en las características que estos poseen, de tal forma que cada objeto será muy parecido a los que hay en su grupo (Gutiérrez, 2005).

2.12 Línea de Base y Valores de Fondo

Las **líneas de base** se refieren al nivel de concentración de algún elemento químico en la superficie terrestre, ya sea de origen natural o antropogénico. El objetivo de un estudio de línea de base es generar una imagen geoquímica de una región y como se encuentra en ese momento, para una identificación de zonas ambientales o de interés económico además de entregar un seguimiento a cambios en el paisaje geoquímico (Yanguo et al., 2002).

El término de **valor de fondo** es un término más específico que proporciona información del estado geoquímico natural de una zona además del rango de concentraciones previa actividad antropogénica a nivel más localizado (Breckenridge y Crockett, 1995). Una vez identificado se puede considerar si existen cambios en las condiciones geoquímicas de algunos sitios ya sean por causas naturales o en las cuales el hombre tenga alguna influencia. Los valores de fondo dependen bastante del tipo de suelo y sus factores locales de formación (clima, relieve, organismos, geología), por lo que tiene poco sentido utilizar valores de fondo continentales o nacionales para responder a problemas regionales o locales. Los valores de fondo pueden incluso llegar a ser tan altos o mayores que las concentraciones asociadas a fuentes de origen antropogénico (Darnley, 1997).

2.13 Método de interpolación, distancia inversa ponderada (IDW)

La distancia inversa ponderada, también conocido como IDW por su sigla en inglés. Este método supone que la influencia que ejerce el valor observado disminuye a medida que aumenta la distancia entre el punto “real” y el estimado (Gonzales, 2011).

La muestra de datos sobre los valores interpolados. Potencias mayores se reflejan en valores interpolados más localizados y menos promediados; sin embargo, la influencia de los puntos decae rápidamente en función de la distancia.

Una de las principales ventajas del método es que permite establecer líneas de quiebre, de manera que prohíbe que se interpolen puntos separados por algún obstáculo que no se encuentra totalmente reflejado en los datos de entrada al modelo. Por ejemplo, si la superficie en cuestión fuera el modelo de elevación digital del terreno, sería de particular interés que se pudiera delimitar el borde de un acantilado, de manera que no se produzcan interpolaciones entre las elevaciones topográficas a ambos lados (Gonzales, 2011).

Se debe tomar en cuenta que el método es muy sensible a los valores observados, por lo que comúnmente se forman patrones circulares alrededor de muestras solitarias. Por esta razón, su aplicación se recomienda a grupos densos de puntos e igualmente espaciados, distribuidos a lo largo de toda el área de estudio.

Es un método inexacto, lo que quiere decir que los valores interpolados no necesariamente coinciden con los valores de entrada del modelo. No puede estimar valores mayores al máximo ni menores al mínimo de los valores de entrada y no considera tendencias particulares que se muestran en los valores reales (Gonzales, 2011).

La interpolación del punto problema se realiza asignando pesos a los datos del entorno en función inversa de la distancia que los separa.

Cuya fórmula general es:

$$\hat{z}_j = \sum_{i=1}^n k_{ij} \cdot z_i$$

Donde \hat{z}_j es el valor estimado para el punto j; n es el número de puntos usados en la interpolación; z_i el valor en el punto i-ésimo y k_{ij} el peso asociado al dato i en el cálculo del nodo j. Los pesos k varían entre 0 y 1 para cada dato y la suma total de ellos es la unidad (Felicísimo , 2014).

Para establecer una función de proporcionalidad entre el peso y la distancia, la fórmula general queda como sigue:

$$\hat{z}_j = \frac{\sum_i \frac{z_i}{d_{ij}^b}}{\sum_i \frac{1}{d_{ij}^b}}$$

Donde $k_{ij} = 1/d_{ij}^b$ y b es un exponente de ponderación que controla la forma en la que el peso disminuye con la distancia.

Capítulo 3 : Metodología.

3.1 Estadística Descriptiva y Multivariante.

Se realizará un análisis descriptivo con lo que se obtendrá una información detallada obtenida mediante histograma, frecuencia acumulada, box-plot y correlaciones entre elementos traza además de las correlaciones entre elementos trazas y sus parámetros físicos.

Luego para sintetizar la información original se realizará un análisis multivariante de las variables utilizando el método de las componentes principales y análisis clúster.

3.2 Estimación de valores de fondo.

Como apoyo para sobrellevar las dificultades en la determinación de los valores de fondo se han desarrollado diversas metodologías, algunas más enfocadas a cuestiones prácticas y otras más estadísticas. Entre las metodologías prácticas, una opción es determinar los valores naturales auxiliándose de un sitio de fondo, que es aquel "geológicamente y fisicoquímicamente similar al sitio contaminado, pero que usualmente está localizado río arriba, gradiente arriba o contrario a la dirección del viento de la zona evaluada" (Breckenridge y Crockett, 1995).

Se ha demostrado que las estadísticas convencionales presentan sus limitantes en geoquímica ambiental debido a que se trabaja comúnmente con variables regionalizadas, las cuales no cumplen muchas de las condiciones de las estadísticas clásicas (ej. independencia y normalidad) (Chiprés de la Fuente, 2008).

En el presente proyecto se analizará tres métodos para obtener los valores de fondo, el primero contempla utilizar la media y desviación estándar luego de haber removido los datos atípicos (valores que son mayores al del bigote superior dentro del diagrama de caja) para así utilizar la siguiente expresión: **Media + 2 * SD** (Desviación Estándar).

Como segundo método utilizaremos la expresión utilizado en (Tume, y otros, 2014). **Mediana ± MAD** (Desviación absoluta de la mediana).

Como último y tercer método utilizaremos Upper Whisker Value: **Tercer Cuartil + 1,5* (Rango Intercualítico)**.

Para tipificar las muestras contaminadas adicionalmente se aplicaron los niveles genéricos de referencia de la comunidad autónoma de Cataluña (Real Decreto 9/2005, 2005), en el cual establece que el cálculo para los niveles genéricos de referencia para los metales se puede adoptar los resultantes de sumar a la concentración media el doble de la desviación típica de las concentraciones existentes en suelos de zonas próximas no contaminadas y con sustratos geológicos de similares características. A los efectos de evaluación de la contaminación del suelo, los valores así calculados para metales serán únicos y, por tanto, aplicables a cualquier uso del suelo y atendiendo tanto a la protección de la salud humana como a la protección de los ecosistemas.

3.3 Uso del programa Argis 10.01

Se describirá el proceso para analizar los datos geostatísticos mediante el software Argis 10.01 necesarios para el método de interpolación IDW (inverse distance weighted).

Se alimentará la base de datos de Arcmap con la tabla concentraciones para cada elemento traza en estudio, incluyendo su ubicación espacial dentro del territorio del municipio Senmanat, ubicado en la provincia de Cataluña, España.

Para la obtención de los raster se utilizará los datos contenidos desde la página del Instituto Geográfico Nacional de España.

Una vez agregada la información muestral así como los raster se creará el archivo shapefile el cual contendrá ubicación geométrica y la información de atributos de las entidades geográficas, ya ordenado mediante ArcCatalog, se procederá al análisis exploratorio utilizando ArcToolbox el cual permite realizar operaciones de procesamiento geográfico, análisis de datos espaciales, conversión de formatos entre otras funciones.

3.4 Distancia inversa ponderada IDW (inverse distance weighted)

Una vez realizados los pasos anteriormente nombrados, se procederá al análisis mediante el método interpolación distancia inversa ponderada para lo cual tendremos que utilizar la herramienta de Geostatistical Analyst que se encuentra en el módulo de ArcToolbox.

Como input utilizaremos el shapefile generado previamente, en el cual se encuentra las concentraciones de los elementos traza y la ubicación dentro del espacio geográfico Senmanat y como resultado se obtendrá valores de celda mediante un mapa de predicción para cada horizonte en estudio (A, B y C).

Capítulo 4 : Resultados.

4.1 Resultados

Se analizaron 117 muestras recogidas en 28 puntos dentro del municipio de Sentmenat utilizando como base de datos el estudio de suelos realizados en el municipio de Sentmenat proporcionada por el profesor Pedro Tume, en las cuales se estudiaron las concentraciones de 10 elementos (Al, Ba, Co, Cd, Fe, Mn, Sr, V, Zr y Zn), además el contenido de la textura del suelo, materia orgánica (OM), pH y Carbonato de Calcio (CaCO_3).

4.2 Estadística descriptiva y Análisis exploratorio de datos de los Metales en estudio

Con la finalidad de entregar información sobre la normalidad de los datos se realizó un análisis exploratorio gráfico de los mismos, obteniéndose así: Histograma, Frecuencia Acumulada y Box-Plots de los elementos en estudio cuya información gráfica se encontrara disponible en el (Anexo I).

4.2.1 Aluminio (Al):

Se observa figura 16 en el Anexo I, que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma simétrica dado que la media es prácticamente igual a la mediana, lo que quiere decir que la mayor parte de las concentraciones de Al se reúnen alrededor de la media.

Para el gráfico de distribución acumulada para el Al, permite detectar los puntos de inflexión o valores atípicos dentro de la muestra, se ratificara en el diagrama de Box-Plot del cual se observa un conjunto de datos que superan los límites inferior y superior que posteriormente serán considerados como datos atípicos. A priori se puede apreciar que la distribución del Ba no es una distribución normal

Según el análisis de los cuartiles se puede decir que el 50% de las concentraciones de aluminio adquieren un valor que va de (7978 a 11659) mg/kg, mientras que la mitad de las concentraciones son menores a 9923 mg/kg. Dado lo anteriormente explicado se puede apreciar que la distribución del Al no es una distribución normal.

4.2.2 Bario (Ba):

En la figura 17 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma asimétrica positiva esto se puede constatar dado que el promedio es mayor que la mediana, lo que quiere decir que posee una cola hacia los valores más altos o que existe una fracción relativamente pequeña para estos y una concentración de los valores más bajos.

Para el grafico de frecuencia acumulada como en y el gráfico de box-plot se puede observar un grupo de datos atípicos que sobrepasan el límite superior e inferior, también se puede observar que el 50% de las concentraciones para el Ba toman valores que se encuentra dentro del rango de (41,3 a los 81,4) mg/kg. Por lo tanto la distribución del Ba no sigue una distribución normal.

4.2.3 Cobalto (Co):

En la figura 18 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma simétrica dado que la media es prácticamente igual a la mediana, lo que quiere decir que la mayor parte de las concentraciones de Co se reúnen alrededor de la media. Para el grafico de frecuencia acumulada como en el gráfico de box-plot se puede advertir un grupo de datos atípicos que sobrepasan el límite superior e inferior, lo que lleva a deducir que el Co no presenta una distribución normal además se observa que el 50% de las concentraciones para el Co toman valores que se encuentran dentro del rango de (5 a los 7,62) mg/kg.

4.2.4 Hierro (Fe):

En la figura 19 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma simétrica dado que la media es prácticamente igual a la mediana, lo que quiere decir que la mayor parte de las concentraciones de Fe se reúnen alrededor de la media. Para el gráfico de frecuencia acumulada como en el gráfico de box-plot se puede advertir un grupo de datos atípicos que sobrepasan el límite superior e inferior, además se observa que el 50% de las concentraciones para el Fe toman valores que se encuentran dentro del rango de (9243 a los 13213) mg/kg. En base a lo observado en el gráfico box-plots como el diagrama de frecuencia acumulada se deduce que el Fe no sigue una distribución normal.

4.2.5 Manganeso (Mn):

En la figura 20 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma asimétrica positiva esto se puede constatar dado que el promedio es mayor que la mediana. Para el gráfico de frecuencia acumulada como en el gráfico de box-plot se puede observar un grupo de datos atípicos que sobrepasan el límite superior e inferior, también se puede observar que el 50% de las concentraciones para el Mn toman valores que se encuentran dentro del rango de (189 a los 257) mg/kg. En base a lo observado en el gráfico de histograma, box-plots como el diagrama de frecuencia acumulada el Mn no sigue una distribución normal.

4.2.6 Vanadio (V):

En la figura 21 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma asimétrica positiva esto se puede constatar dado que el promedio es mayor que la mediana. Para el gráfico de frecuencia acumulada así como para el gráfico de Box-Plot se puede observar un grupo de datos atípicos que sobrepasan el límite superior e inferior, también se puede observar que el 50% de las concentraciones para el V toman valores que se encuentran dentro del rango de (14,5 a los 19,66) mg/kg. En base a lo observado en el

grafico box-plots como el diagrama de frecuencia acumulada se puede inferir que V no sigue una distribución normal.

4.2.7 Cinc (Zn)

En la figura 22 del Anexo I se observa que los datos de las concentraciones se distribuyen de forma asimétrica. Para el grafico de frecuencia acumulada como en el gráfico de Box-Plot se puede observar un grupo de datos atípicos traspasan los límites superior e inferior, también se puede observar que el 50% de las concentraciones para el Zn toman valores que se encuentran dentro del rango de (14,6 a los 36,8) mg/kg. En base a lo observado en el grafico Box-Plots como el diagrama de frecuencia acumulada se deduce que el Zn no sigue una distribución normal.

4.3 Propiedades del suelo

Diferentes composiciones de suelo reportados, como la distribución de tamaño de grano y mineralogía pueden tener un efecto sobre las concentraciones de elementos traza naturales (Wang y Qin, 2007).

A continuación en la Tabla 1 se presentan las propiedades del suelo, el rango en que se encuentra, sus medias (aritmética y geométrica) y medianas junto con la desviación absoluta de la media y mediana.

Se observa un predominio en la fracción de arena con una mediana del 50,31 % le siguen el limo con un 31,87% y la arcilla con un 17,65%. Basado en los valores medidos del pH se advierte que presenta un rango que va desde el ácido con un 5,5 mg/kg a muy alcalino con 8,5 mg/kg, con una mediana de 7,77 mg/kg.

Tabla 1: Estadística simple de las componentes físicas del total de muestras

Parámetros	Rango	Mediana ± MAD	Media ± ASD	MG ± GSD
OM	0.1 - 18	1,19 ± 1,81	2,4 ± 3,2	1,24 ± 3,2
CaCO ₃	0 - 73	6,2 ± 9,31	11,1 ± 14	1,4 ± 40
pH	5,3 - 8,6	7,77 ± 0,44	7,59 ± 0,7	7,56 ± 1,1
Clay (%)	0,6 - 39	17,65 ± 6,65	17,5 ± 8,4	15 ± 1,9
Silt (%)	16 - 57	31,87 ± 6,83	32,9 ± 8,7	31,7 ± 1,3
Sand (%)	16 - 78	50,31 ± 10,5	49,5 ± 13	47,6 ± 1,3

Contenido y distribución de los elementos traza

La Tabla 2 enumera el resumen estadístico de Al, Ba, Cd, Co, Fe, Mn, Sr, V, Zr y Zn. Dado que el rango intercuartílico IQR es cero para el Sr, Cd y Zr se ha decidido eliminarlos del estudio por exceso de concentración en las variables.

Tabla 2: Resumen estadístico de las concentraciones de elementos traza (mg/ kg)

Elemento	Media	SD	Min	P25	P50	P75	Max	MAD	Sesgo	Curtosis	CV (%)
Ba	86,2	107	0,83	41,6	54,2	81	684	47,8	3,73	15,26	124
Cd	0,81	0,14	0,01	0,8	0,8	0,8	1,5	0,04	1,01	17,88	17
Co	6,4	2,57	0,01	5,1	6,3	7,4	16,1	1,84	0,43	1,41	40
Sr	0,99	1,27	0,01	0,8	0,8	0,8	9,4	5,45	6	34,28	128
V	17,4	6,88	0,31	14,7	16,5	19,7	46,8	4,39	0,96	4,33	40
Zn	30,4	13,96	1,67	24,8	28,5	36,5	79,8	9,89	0,66	1,64	46
Zr	1,67	0,37	0,01	1,6	1,6	1,6	4,1	0,12	2,59	19,19	22
Al	9938	3284	266	8013	9923	11612	17653	2442	-0,07	0,71	33
Fe	11493	4059	299	9285	11214	13160	20360	2969	-0,05	0,48	35
Mn	245	153	7,87	192	219	257	950	84,4	2,6	8,84	62

Los mayores valores obtenidos para la mediana corresponden principalmente a Fe, Al y Mn, en menor medida Ba, Zn, V y Co consecutivamente. Así de forma detallada, las mayores concentraciones encontradas dentro de Sentmenat son: 20359 mg/kg para el Fe presente en

el perfil-18 (0 - 10) cm un suelo con característica de coluvión, 17653 mg/kg para el Al presente en el perfil-29 (7 - 19) cm, suelo de tipo entisol proveniente de roca calcaría, 949 mg/kg para el Mn presente en el perfil-11 (41 – 84) cm, suelo de rasgo de coluvión y 683 mg/kg para el Ba presente en el perfil-9 (6-18) cm, suelo de tipo alfisol, proveniente de roca madre con características de esquistos y yeso.

Desde la tabla 3 a la 8 se presenta el contenido de las propiedades del suelo para cada elemento, el rango, mediana, medias (aritméticas y geométricas) y su desviación respecto a la media y mediana.

Se observa que los suelos de tipo Alfisol reúne la mayor cantidad de elementos traza según la mediana de las concentraciones, con un valor de 80,1 mg/kg para el Ba en el horizonte C, Zn con 36,4 mg/kg en el horizonte A, Mn con 257 mg/kg en el horizonte A y Co con 6,9 mg/kg en el horizonte A, le sigue los suelos de tipo Inceptisol el cual alcanzó los valores más altos para el V con 19,2 mg/kg en el horizonte C y 10714 mg/kg para el Al en el horizonte A por último para los suelos de tipo Entisol el Fe alcanzo su valor más alto con 12366 mg/kg en el horizonte A.

Tabla 3: Propiedades del suelo y elementos para el Ba

Ba						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	41,9 - 363	72,1 ± 43,3	101 ± 91,3	81,4 ± 1,8
	B	16	0,01 - 683	78,8 ± 106	147 ± 198	42,8 ± 14,6
	C	5	28,8 - 651	80,1 ± 166	224 ± 258	126 ± 3,4
	Todos	36	0,01 - 683	74,7 ± 89,1	138 ± 171	65 ± 6,5
Entisol	A	26	26,4 - 169	51,1 ± 26,1	66,7 ± 38,4	58,5 ± 1,6
	C	24	31,4 - 278	42,7 ± 27,8	64,2 ± 53,5	53,5 ± 1,7
	Todos	50	26,4 - 278	50,6 ± 27,2	65,5 ± 45,8	56 ± 1,6
Inceptisol	A	13	0,78 - 185	44,6 ± 30,7	61,5 ± 53,5	38,5 ± 3,7
	B	9	10,6 - 67,7	48,2 ± 9,9	47 ± 15,7	42,8 ± 1,7
	C	9	2,4 - 130	54 ± 31,7	64,9 ± 40,8	45,3 ± 3,2
	Todos	31	0,78 - 185	48,4 ± 25,3	58,3 ± 41,3	41,6 ± 2,9
Todos		117	0,01 - 683	54,1 ± 47,8	86,2 ± 107	54,2 ± 3,4

Tabla 4: Propiedades del suelo y elementos para el Co

Co						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	3,7 - 11,5	6,9 ± 1,7	7,1 ± 2,3	6,7 ± 1,4
	B	16	0,01 - 11,1	6,6 ± 2,2	6,5 ± 3,0	4,2 ± 5,4
	C	5	2,8 - 9	4,9 ± 1,9	5,9 ± 2,5	5,5 ± 1,5
	Todos	36	0,01 - 11,5	6,6 ± 2,0	6,6 ± 2,6	5,3 ± 3,1
Entisol	A	26	2,4 - 16,1	6,3 ± 1,9	7,1 ± 2,9	6,6 ± 1,4
	C	24	2,5 - 12,6	6,5 ± 1,4	6,7 ± 2,1	6,4 ± 1,4
	Todos	50	2,4 - 16,1	6,4 ± 1,6	6,9 ± 2,5	6,5 ± 1,4
Inceptisol	A	13	0,78 - 10,4	5,5 ± 1,9	5,4 ± 2,5	4,6 ± 1,9
	B	9	0,78 - 6,6	5,0 ± 1,0	4,7 ± 1,6	4,2 ± 1,9
	C	9	0,78 - 7,4	5,5 ± 1,4	5,1 ± 2,2	4,3 ± 2,0
	Todos	31	0,78 - 10,4	5,5 ± 1,5	5,1 ± 2,1	4,4 ± 1,9
Todos		117	0,01 - 16,1	6,3 ± 1,8	6,3 ± 2,5	5,5 ± 2,1

Tabla 5: Propiedades del suelo y elementos para el V

V						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	10,6 - 24,2	15,4 ± 2,5	15,4 ± 3,4	15,1 ± 1,2
	B	16	0,3 - 27	16,9 ± 4,8	16,3 ± 7,2	11,7 ± 3,4
	C	5	12,5 - 19,5	15,6 ± 1,6	15,8 ± 2,5	15,6 ± 1,1
	Todos	36	0,3 - 27	15,7 ± 3,5	15,8 ± 5,3	13,5 ± 2,2
Entisol	A	26	13 - 46,7	17,8 ± 4,9	20,2 ± 8,5	19,0 ± 1,3
	C	24	8,9 - 37,9	16,4 ± 3,6	18,1 ± 6,0	17,3 ± 1,3
	Todos	50	8,9 - 46,7	17,2 ± 4,3	19,2 ± 7,4	18,2 ± 1,3
Inceptisol	A	13	0,3 - 25,5	17,9 ± 5,3	15,6 ± 7,7	9,7 ± 4,6
	B	9	6,2 - 22,3	15,8 ± 3,7	15,7 ± 5,0	14,8 ± 1,4
	C	9	2,9 - 28,2	19,2 ± 5,7	17,2 ± 8,2	14,3 ± 2,1
	Todos	31	0,3 - 28,2	16,7 ± 5,1	16,1 ± 7,0	12,3 ± 2,9
Todos		117	0,31 - 46,7	16,4 ± 4,3	17,3 ± 6,9	14,9 ± 2,1

Tabla 6: Propiedades del suelo y elementos para el Zn.

Zn						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	9,3 - 44,3	36,4 ± 7,1	33,6 ± 9,8	31,6 ± 1,5
	B	16	0,01 - 38,1	25,8 ± 7,2	23,9 ± 11,0	13,5 ± 7,8
	C	5	16,4 - 49,9	23,6 ± 8,3	26,9 ± 13,4	24,8 ± 1,5
	Todos	36	0,01 - 49,9	27,7 ± 8,7	28,4 ± 11,5	20,9 ± 4,2
Entisol	A	26	13,4 - 79,8	33,2 ± 11,9	37,8 ± 16,5	34,8 ± 1,5
	C	24	9,2 - 63,1	27,0 ± 8,3	30,0 ± 12,8	27,5 ± 1,5
	Todos	50	9,2 - 79,8	30,3 ± 10,6	34,1 ± 15,2	31,1 ± 1,5
Inceptisol	A	13	1,5 - 54,1	27,8 ± 11,5	29,6 ± 15,5	20,8 ± 3,2
	B	9	3,5 - 33,7	25,2 ± 6,5	22,1 ± 9,4	19,0 ± 2,0
	C	9	3,5 - 55,1	28,4 ± 9,3	26,8 ± 14,2	22,0 ± 2,1
	Todos	31	1,5 - 55,1	27,7 ± 9,6	26,6 ± 13,5	20,6 ± 2,5
Todos		117	0,01 - 79,8	28,4 ± 9,8	30,3 ± 14,0	24,7 ± 2,6

Tabla 7: Propiedades del suelo y elementos para el Al

Al						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	3957 - 12521	8996 ± 2095	8898 ± 2654	8464 ± 1,4
	B	16	265 - 17291	10107 ± 3347	11044 ± 4330	8943 ± 2,6
	C	5	5701 - 15891	9692 ± 3067	11120 ± 4170	10439 ± 1,5
	Todos	36	265 - 17291	9850 ± 2823	10160 ± 3743	8930 ± 2,0
Entisol	A	26	5473 - 17653	10665 ± 2364	10320 ± 3039	9895 ± 1,3
	C	24	6726 - 17165	9215 ± 1959	9733 ± 2504	9457 ± 1,2
	Todos	50	5473 - 17653	10156 ± 2215	10038 ± 2783	9682 ± 1,3
Inceptisol	A	13	1443 - 16740	9918 ± 2202	9674 ± 3487	8692 ± 1,7
	B	9	2863 - 12001	9989 ± 1851	9090 ± 2789	8503 ± 1,5
	C	9	1080 - 17291	10714 ± 2901	9721 ± 4650	7927 ± 2,3
	Todos	31	1080 - 17291	9989 ± 2347	9518 ± 3575	8409 ± 1,8
Todos		117	265 - 17653	9923 ± 2442	9938 ± 3297	9098 ± 1,6

Tabla 8: Propiedades del suelo y elementos para el Fe

Fe						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	7278 - 18676	11367 ± 2852	12050 ± 3703	11547 ± 1,3
	B	16	299 - 18329	11669 ± 3258	12062 ± 4538	9858 ± 2,6
	C	5	6342 - 19258	12042 ± 3154	12352 ± 4694	11609 ± 1,4
	Todos	36	299 - 19258	11669 ± 3093	12098 ± 4103	10772 ± 1,9
Entisol	A	26	6180 - 19588	12366 ± 3058	12186 ± 3834	11592 ± 1,3
	C	24	5269 - 19777	11161 ± 2413	12024 ± 3517	11546 ± 1,3
	Todos	50	5269 - 19777	11385 ± 2790	12109 ± 3649	11570 ± 1,3
Inceptisol	A	13	745 - 20359	11166 ± 3068	10322 ± 4539	8665 ± 2,2
	B	9	2207 - 12289	9322 ± 2205	8809 ± 3093	8033 ± 1,6
	C	9	901 - 18440	11468 ± 3474	10021 ± 5335	7668 ± 2,6
	Todos	31	745 - 20359	10870 ± 3037	9795 ± 4337	8181 ± 2,1
Todos		117	299 - 20359	11213 ± 2969	11492 ± 4076	10325,6 ± 1,8

Tabla 9: Propiedades del suelo y elementos para el Mn

Mn						
Tipo	Horizonte	N	Rango	Mediana ± MAD	AM ± ASDb	GM ± GSDc
Alfisol	A	15	130 -932,7	257 ± 122,6	319 ± 246	266 ± 1,7
	B	16	7,8 - 949,6	218 ± 136	257 ± 226	173 ± 2,9
	C	5	56,7 - 246,7	75,9 ± 49,	111 ± 79,4	94,8 ± 1,8
	Todos	36	7,8 - 949,6	230 ± 133	263 ± 227	191 ± 2,4
Entisol	A	26	132,2 - 770,3	236 ± 85,9	289 ± 146	264 ± 1,5
	C	24	69,2 - 407,3	209 ± 44	219 ± 72,4	208 ± 1,4
	Todos	50	69,2 - 770,3	216 ± 67,6	255 ± 120,	235 ± 1,4
Inceptisol	A	13	12,8 - 331,5	230 ± 57,7	221 ± 83,0	186 ± 2,3
	B	9	82,5 - 251,2	197 ± 39,1	191 ± 53,0	182 ± 1,4
	C	9	44,4 - 281,6	232 ± 55,2	200 ± 85,6	172 ± 1,9
	Todos	31	12,8 - 331,5	226 ± 53,4	206 ± 75,1	181 ± 1,9
Todos		117	7,8 - 949,6	219 ± 84,4	245 ± 154	206 ± 1,9

4.4 Correlaciones entre elementos traza y sus propiedades físicas.

La correlación se determinó mediante el software SPSS 22 que se presenta en la Tabla 10, en el cual mediante un análisis coeficientes de correlación de Spearman para los metales traza en estudio, se considerara valores de la probabilidad inferiores a 0,01 y 0,05 las cuales indican que existe correlación entre dos variables para un nivel de confianza de al menos el 95%.

Teniendo en cuenta los niveles de significación, existe correlación entre los siguientes pares de variables:

Para las correlaciones entre los metales traza se observa una fuerte correlación positiva entre Co/Fe, V/Al, Co/Zn y Zn/Fe. Con la finalidad de tener una rápida comprensión de la correlación se realizó un ranking entre los diversos metales pesados, la tabla 11 muestra el orden de estos de mayor a menor correlación

Respecto a la textura del suelo examinados como se observa en el (Anexo II), existe una fuerte correlación inversa entre la Arena /Arcilla y Arena/Limo. No se observa correlaciones evidentes entre la materia orgánica y el resto de elementos traza si una correlación inversa débil entre CaCo3 y el resto de metales traza.

Tabla 10: Correlación de Spearman entre metales pesados

	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
Ba	1						
Co	,332**	1					
V	,163	,441**	1				
Zn	,123	,622**	,493**	1			
Al	,248**	,442**	,785**	,507**	1		
Fe	,374**	,789**	,527**	,606**	,566**	1	
Mn	,306**	,344**	,375**	,286**	,283**	,327**	1

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

Tabla 11: Jerarquía de las correlaciones entre metales pesados

POS	Combinación	Correlación	POS	Combinación	Correlación
1	Co/Fe	0,789	11	V/Mn	0,375
2	V/Al	0,785	12	Ba/Fe	0,374
3	Co/Zn	0,622	13	Co/Mn	0,344
4	Zn/Fe	0,606	14	Ba/Co	0,332
5	Al/Fe	0,566	15	Fe/Mn	0,327
6	V/Fe	0,527	16	Ba/Mn	0,306
7	Zn/Al	0,507	17	Zn/Mn	0,286
8	V/Zn	0,493	18	Al/Mn	0,283
9	Co/Al	0,442	19	Ba/Al	0,248
10	Co/V	0,441			

4.5 Línea de Base o Valores de Fondo.

Se emplearon tres métodos para definir los valores de fondo detallados a continuación en la Tabla 12 la cual presenta el valor máximo obtenido para cada metal, según los métodos estudiados para cada línea de base, además de proporcionar el porcentaje de muestras que superan dicho valor.

Tabla 12: Línea de base para suelo de Sentmenat (mg/kg)

Método 1 ($m + 2\sigma$)							
Elemento	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
Max.	107	10,4	26,5	49,8	15752	18685	344
%	15	8,5	6	9,4	6	5,1	10
Método 2 ($med + 2mad$)							
Elemento	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
Max.	90	9	22	41	13730	15106	294
%	17	14	14	19	12	16	17
Método 3 (Upper Whisker)							
Elemento	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
Max	140	11	27	53	17009	18972	355
%	11	5	5	6	3	4	10

Al observar los dos primeros métodos expuestos vemos que los valores umbrales (límite superior) para el método 2 ($med + 2mad$) son inferiores en comparación con el primer método ($m + 2\sigma$) para todos los metales, por lo tanto el porcentaje de muestras contaminadas para el primer método será menor que para el segundo método algebraico, con respecto al tercer método de **upper whisker** ambos métodos poseen valores umbrales inferiores lo que genera que este método tenga el menor porcentaje de muestras contaminadas respecto de los métodos estudiados.

Teniendo esto en cuenta se pueden determinar los elementos que sobrepasan estos límites así P22 fue el perfil con mayor cantidad de elementos que superan la línea base según los métodos escogidos, estos se detallan en las tablas en el (Anexo III).

Al cotejar la línea de base obtenida mediante los métodos estudiados y los niveles genéricos de referencia para metales y protección de la salud humana aplicables a Catalunya (Agencia Catalana de Residuos, 2005), contenidos en la Tabla 13.

Tabla 13 : Tabla comparativa de métodos de determinación de línea de base.

Elemento	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
m + 2σ	107	10,4	26,5	49,8	15752	18685	344
med + 2mad	90	9	22	41	13730	15106	294
Upper Whisker	140	11	27	53	17009	18972	355
NGR Cataluña 2005	880	45	190	650	-	-	-

Se observa que entre los métodos en estudio algunos valores coinciden o se encuentran cercanos entre sí, si se comparan con el nivel genérico utilizado hasta el momento en Cataluña España el cual no posee valores para el Al, Fe y Mn, posee valores altos en comparación a los métodos utilizados, esto se debe a que los resultados son generalizados para todo tipo de sectores no siendo representativos para los suelos de cada provincia de Cataluña. (Munita, 2012).

4.6 Análisis de Componentes Principales (ACP)

Cuando se observa alguna relación entre las variables de estudio se puede aplicar el análisis de componentes principales, lo que nos permitirá reducir la cantidad de datos sin perder información. Este análisis genera unas nuevas variables que son combinación lineal de las variables originales que denotaremos como componentes principales (CPs).

Uno de los problemas que ocurre en el análisis multivariante es que la cantidad bruta de datos obtenidos puede obstaculizar el reconocimiento de relaciones y patrones que buscamos conseguir.

El ACP se puede aplicar a todas las variables o un conjunto de ellas que se observe cierta relación. En este estudio se analiza el conjunto total de variables que agrupa tanto las variables físicas y metales traza en estudio y otro análisis donde solo abarcara los metales traza por separado.

4.6.1 ACP para todas las variables

En la Tabla 14 indica el porcentaje de varianza total explicada para cada una de las componentes consideradas el cual coincide con el número de variables estudiadas, de forma análoga para el porcentaje de varianza acumulada, se aprecia que el total de varianza acumulada es del 100% cuando se toma la totalidad de las variables en estudio.

Otra información que se desprende de la tabla. Es que de las 12 componentes consideradas, los 5 primeros explican el 76% de la varianza donde el primer factor contribuye el 30% de la varianza total explicada y la quinta componente contribuye solo un 7 %. Por otro lado, las cuatro primeras componentes tienen valores propios superiores a uno, implica que cada una contiene más información que la contenida en una de las variables originales, por lo que serán las componentes a considerar.

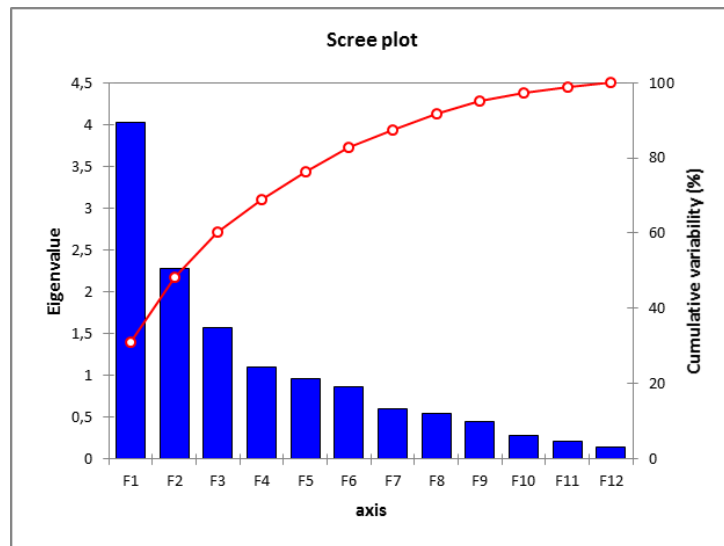
Al examinar cada componente: la primera explica un 30,99% de la inercia total de la nube de puntos la segunda un 17,46%, la tercera un 12,02% y la cuarta explica 8,48% con lo que en total explican un 68,9%.

Tabla 14: Varianza explicada por los componentes principales

CP	Valores propios	% Varianza explicada	% Varianza acumulada
C1	4,0222	30,9399	30,9399
C2	2,2703	17,4636	48,4035
C3	1,5638	12,0294	60,4330
C4	1,1037	8,4898	68,9228
C5	0,9599	7,3839	76,3067
C6	0,8563	6,5871	82,8939
C7	0,6034	4,6419	87,5358
C8	0,5501	4,2314	91,7671
C9	0,4421	3,4008	95,1679
C10	0,2853	2,1949	97,3628
C11	0,2042	1,5710	98,9338
C12	0,1386	1,0662	100,0000

Esto se ve corroborado con el estudio del gráfico de sedimentación (Scree's Plot), figura 4 que nos indica que el número de componentes a seleccionar es de cuatro, aun cuando esto suponga explicar sólo el 68,9% de la varianza total.

Figura 4: Grafico de sedimentación.



En la tabla 15 se observa la relación de variables con las cuatro componentes principales significativas. Figuran en negrita los coeficientes de aquellas variables con mayor contribución en cada componente principal.

Tabla 15: Análisis de Componentes Principales.

variable	C1	C2	C3	C4
OM	0,0741	-0,0662	0,0417	0,9378
CaCO ₃	-0,5456	-0,4199	0,3525	-0,1055
pH	-0,2463	-0,2007	0,7439	-0,1211
Clay	0,2518	-0,6648	-0,3161	0,1723
Silt	0,2037	-0,7478	0,2298	-0,0975
Sand	-0,3000	0,9333	0,0505	-0,0461
Ba	0,4012	-0,0769	-0,5721	-0,1219
Co	0,8165	0,1626	0,1422	-0,0877
V	0,7026	0,0461	0,3678	-0,0799
Zn	0,7780	0,1167	0,1875	0,1929
Al	0,8045	-0,1673	0,0343	-0,1537
Fe	0,8956	0,1756	-0,0372	-0,1242
Mn	0,2958	0,2649	0,4567	0,2277
Varianza (%)	30,9	17,5	12,0	8,5
Varianza Acumulada (%)	30,9	48,4	60,4	68,9

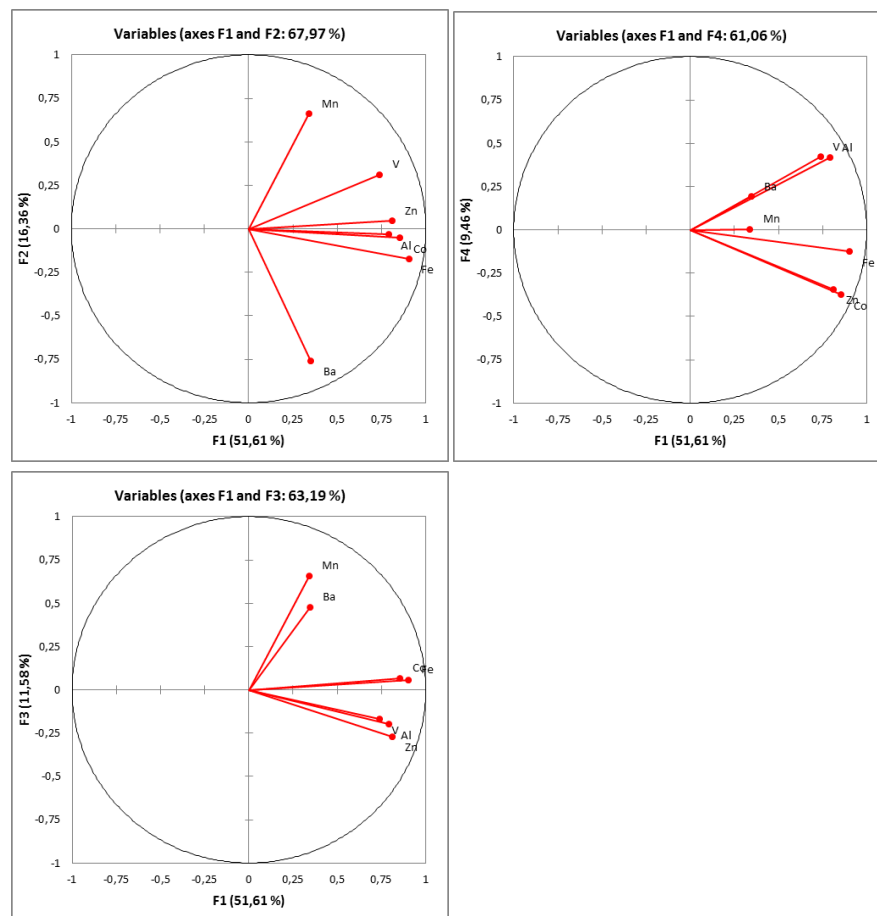
Componente 1: Está relacionada con el contenido de Co, V, Zn, Al, Fe y el porcentaje carbonato de calcio por tanto en cierto modo caracteriza la contaminación debida a estos metales, que pueden ser atribuibles a contaminación antropogénica por la manufactura de vidrio o al uso de fertilizantes para el sector agrícola presentes en la zona.

Componente 2: Esta componente está asociada a la textura del suelo en estudio, el cual agrupa al Limo, Arcilla y Arena en una componente.

Componente 3: Asocia los dos metales traza no incluidos en la primera componente Ba y Mn, presenta una relación mucho más difícil de interpretar respecto al pH el cual presenta una relación negativa respecto al Ba y positiva respecto al Mn.

Componente 4: Esta componente está influenciada por el material orgánico en estudio.

Figura 5: Patrones componentes metales en estudio



4.6.2 ACP para los metales traça.

La tabla 4.16 contiene los componentes principales y valores propios de dicha matriz de correlación reducida, se comprueba que en este caso solo se necesitan dos componentes para explicar el 67,9% de la variança, también se observa que las componentes elegidas tienen valores propios superiores a uno, lo que implica que cada una contiene más información que la contenida en una de las variables originales.

Tabla 16: Análisis de Componentes Principales, para los metales.

	Valores propios	% Varianza explicada	% Varianza acumulada
C1	3,6126	51,6079	51,6079
C2	1,1451	16,3579	67,9658
C3	0,8106	11,5794	79,5451
C4	0,6619	9,4564	89,0015
C5	0,3394	4,8480	93,8496
C6	0,2638	3,7690	97,6185
C7	0,1667	2,3815	100,0000

Al observar la relación entre las variables originales y las dos componentes principales seleccionadas se logran unas cargas o coeficientes expresados en la siguiente tabla.

Tabla 17: Coeficientes de relación entre metales y las dos primeras componentes

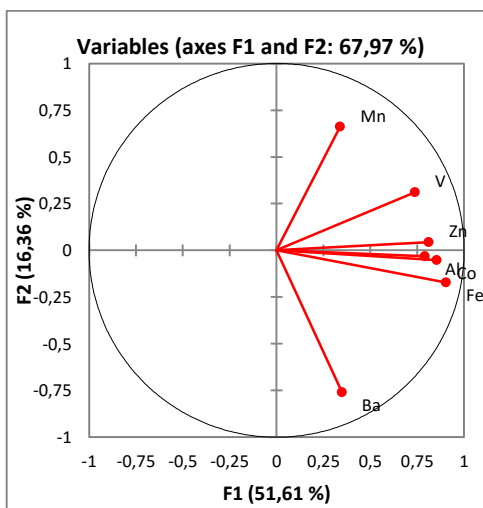
Variables	C1	C2
Ba	0,3482	-0,7589
Co	0,8548	-0,0521
V	0,7375	0,3112
Zn	0,8120	0,0442
Al	0,7909	-0,0322
Fe	0,9037	-0,1721
Mn	0,3393	0,6611
Varianza (%)	51,6079	16,3579
Varianza Acumulada (%)	51,6079	67,9658

Se repite la misma conformación de grupos que en el análisis anterior así:

Componente 1: Contiene contribuciones apreciables de Co, V, Zn, Al y Fe

Componente 2: Agrupa los metales Mn y Ba, explica una correlación negativa del Ba con respecto a la componente.

Figura 6: Círculo de correlaciones de las variables con los componentes.



4.7 Análisis de Clúster

El análisis clúster es un método para fraccionar un conjunto de objetos con la finalidad de agrupar los objetos similares en una misma clase. No se conocen los objetos antes de realizar el análisis matemático y tampoco se realiza un supuesto sobre la distribución de las variables. El análisis clúster obtiene las distancias entre todos los pares de muestras agrupando un par de muestras dentro de otra paso a paso hasta que se resumen un solo gran grupo.

El análisis clúster análisis Jerárquico: Es útil para obtener información de los individuos o grupos, además de determinar cuántas clases de muestras son necesarias para alcanzar la clasificación total de las muestras.

El análisis clúster no jerárquico: minimiza la varianza dentro un grupo y maximiza la varianza entre los grupos clasificando las muestras dentro de un número dado de grupos.

El método utilizado para nuestro trabajo ha sido el de Ward dado que dirige a agrupaciones más compactas y diferenciadas. Como medida de similitud se ha utilizado la correlación para las variables.

Agrupamiento de variables:

El agrupamiento de variables se ha realizado de mayor a menor complejidad, de forma que inicialmente se han considerado el total de variables en estudio para luego solo concentrarnos en los metales pesados. Los resultados se presentan en forma gráfica con el dendrograma correspondiente.

4.7.1 Análisis Clúster general, “todas las variables”:

La introducción de las variables mantuvo algunas correlaciones y desplazo otras en comparación con el análisis de conglomerado que evalúa solo los elementos traza. Para nuestro caso se observa 4 grandes grupos, mirados desde arriba hacia abajo en el dendrograma en la Figura 7 de variables físicas y elementos traza.

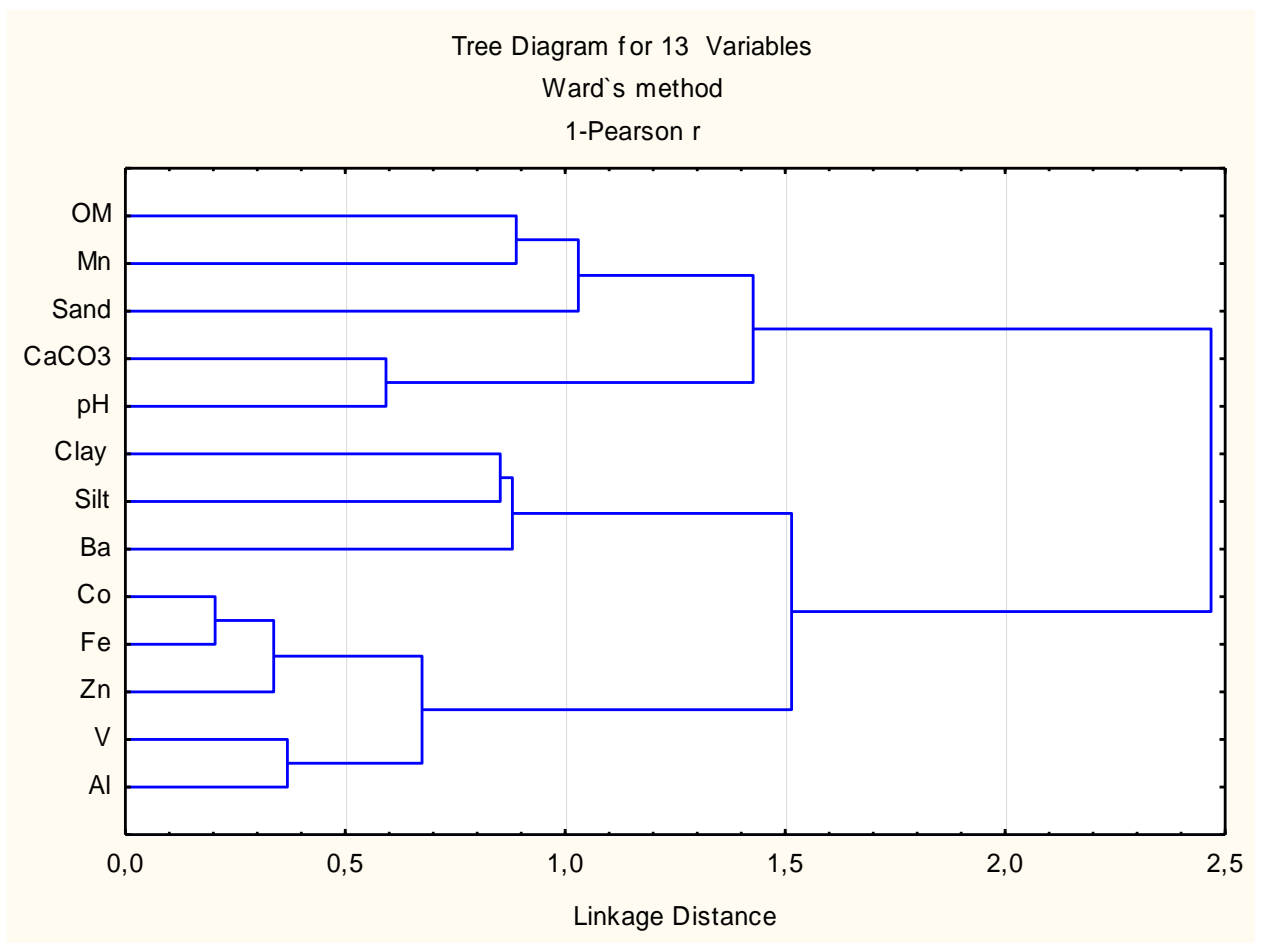
Conglomerado 1: Agrupa MO, Mn y Sand.

Conglomerado 2: Agrupa al pH con el CaCo3.

Conglomerado 3: Agrupa Clay y Silt próximos entre si unidos al Ba.

Conglomerado 4: Se observa un agrupamiento de los metales, Co y Fe se encuentran muy próximos entre sí, al igual que el V y Al, ambos subgrupos se unen a Zn conformando el cuarto conglomerado.

Figura 7: Dendograma variables físicas y elementos traza



4.7.2 Análisis Clúster, Metales traza:

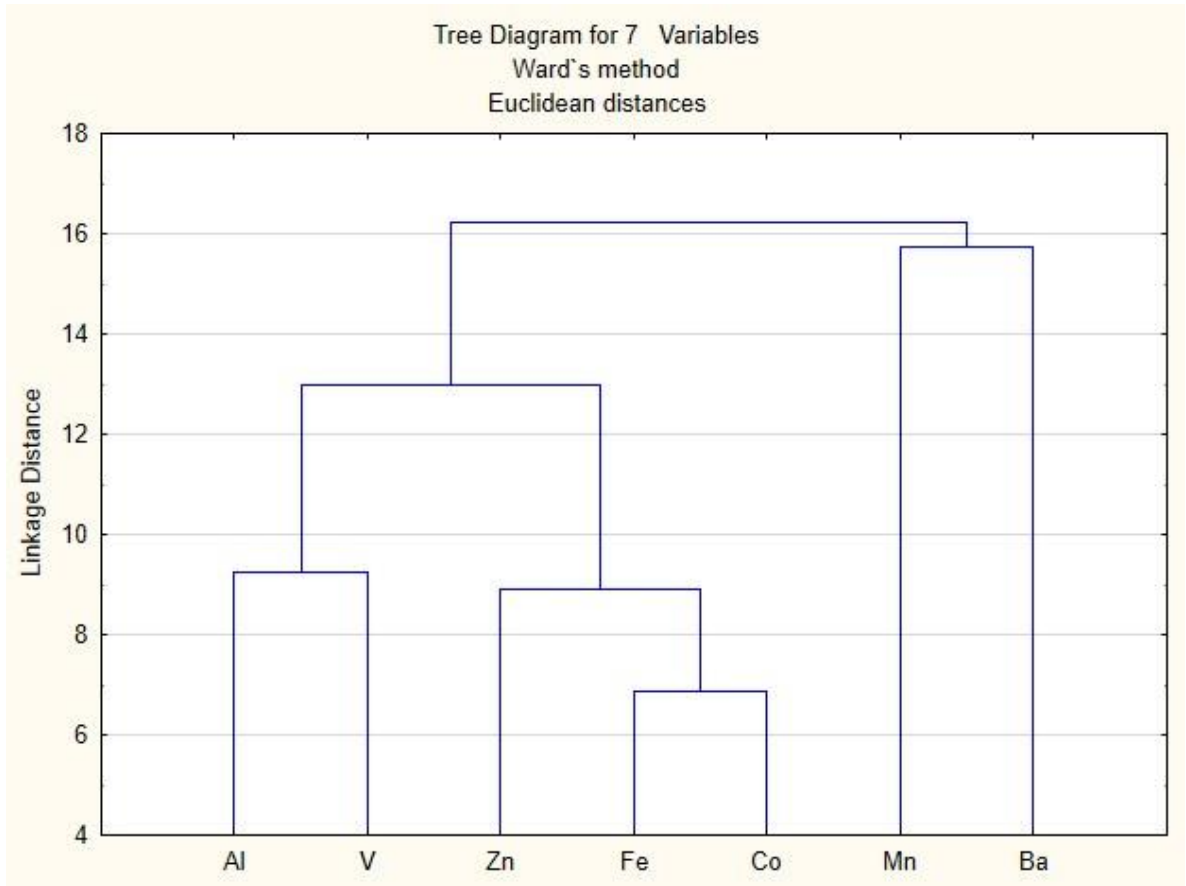
En la figura 8 describe el dendograma obtenido el cual solo se consideran como variables los metales pesados. En él se puede observar que aparecen dos grupos de variables claramente diferenciados.

Conglomerado 1: Concentra dos subgrupos el primero constituido por Al y V unidos con el siguiente grupo compuesto por Fe y Co enlazados al Zn, corresponde a los metales que presentan una mayor homogeneidad, podrían ser de fuente natural o antropogénica dado que están asociados a la producción de vidrio de una industria cercana.

Conglomerado 2: Constituido por Mn y Ba, estos metales concentra la mayor heterogeneidad de las concentraciones, probablemente provengan de alguna fuente antropogénica por la cantidad de valores atípicos, las altas concentraciones en promedio, además de poseer el mayor porcentaje de valores muestrales que sobrepasan los valores de fondos obtenidos.

Respecto a la separación en grupos esta concuerda por completo con lo obtenido en el Análisis por Componentes Principales realizado solo para los metales traza, ya que las variables correspondientes al conglomerado I en el análisis clúster son las mismas que se correlacionan en el componente principal I, y las variables que se agrupan para dar lugar al conglomerado II, constituían el denominado componente principal II.

Figura 8: Dendograma elementos traza.



4.8 Resultados individuales para cada metal traza

Para el diseño de los mapas de predicciones de los horizontes en estudio A, B y C se ha utilizado el software Arcgis y su herramienta de Geoestadística – IDW (inverse distance weighted).

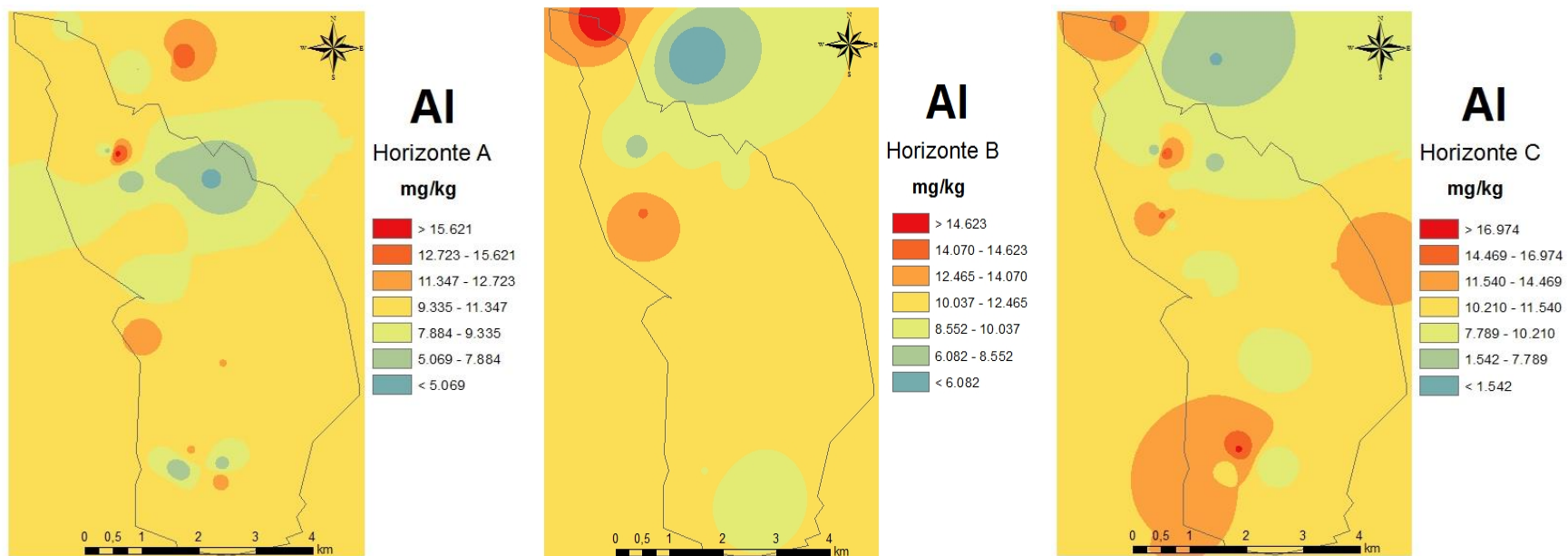
4.8.1 Mapas de Predicción de concentración Al.

En los mapas de predicción del Al realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50, 75, 90 y 95) detallados en la figura 9 describen una preponderancia del P50 en amarillo crema dentro de la distribución por colores de las concentraciones del elemento.

Se observa un aumento de los valores de las concentraciones desde el Horizonte B en adelante, en especial en la zona norte de sentmenat, en la que específicamente se encuentra en el camino tres líneas torres de alta tensión en medio de un sector boscoso de la localidad alcanzando concentraciones en el horizonte B que oscilan entre (12465 – 14623) mg/kg alzando valores sobre la línea de base calculada en el método 1 y 2 lo que se podría considerar un sector sospechosamente contaminado.

Una posible respuesta a esta acumulación según la litera expuesta, puede estar dada por el desbalance iónico que ocasionan las ondas electromagnéticas provocadas por las torres de alta tensión en zonas boscosas como es en este caso, que según la teoría de Volkrodt y otra de Huttermann, infieren que las partículas cargadas migran por los arboles hasta el suelo, provocando un desbalance iónico en los mismos (Betún y Lozano, 2010).

Figura 9: Mapa de concentraciones para el Al en los horizontes A, B y C.



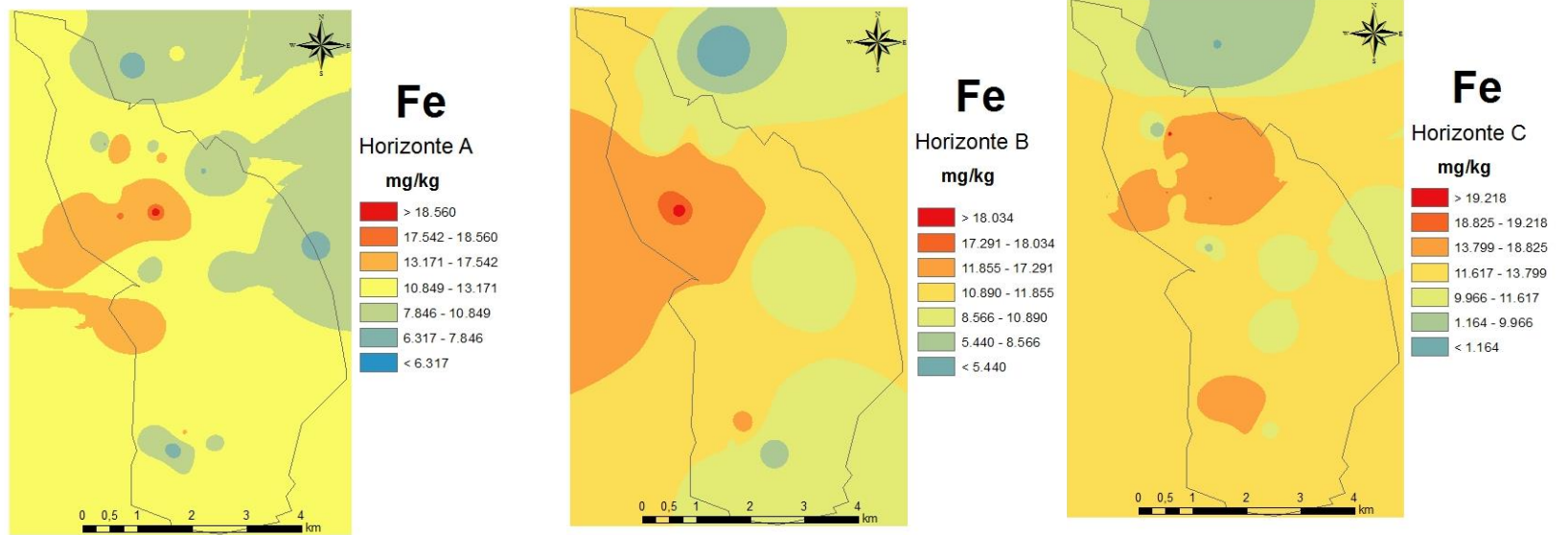
4.8.2 Mapas de Predicción de concentración Fe

En los mapas de predicción del Fe realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 10, describe una preponderancia del P50 dentro de la distribución por colores de la concentración del elemento tanto para el horizonte A y C.

En el horizonte A 10849 – 13179 mg/kg (percentil 75), 10890 – 11855 mg/kg (percentil 75) en el horizonte B y para el horizonte C 11617 – 13799 mg/kg (percentil 75) ningún caso sobrepasa las línea de base por lo que no se considera sospechosamente contaminado.

En términos de los valores de las concentraciones, los sectores anaranjados los cuales se encuentran próximos a una subestación eléctrica ubicada al noroeste del municipio sobrepasan los niveles de línea de base obtenidos según el método 2, alcanzando rangos que van desde (13171 – 18560) mg/kg para el horizonte A y (11855 – 18034) mg/kg para el horizonte B los cuales se podrían considerar como sospechosamente contaminados.

Figura 10: Mapa de concentraciones para el Fe en los horizontes A, B y C.

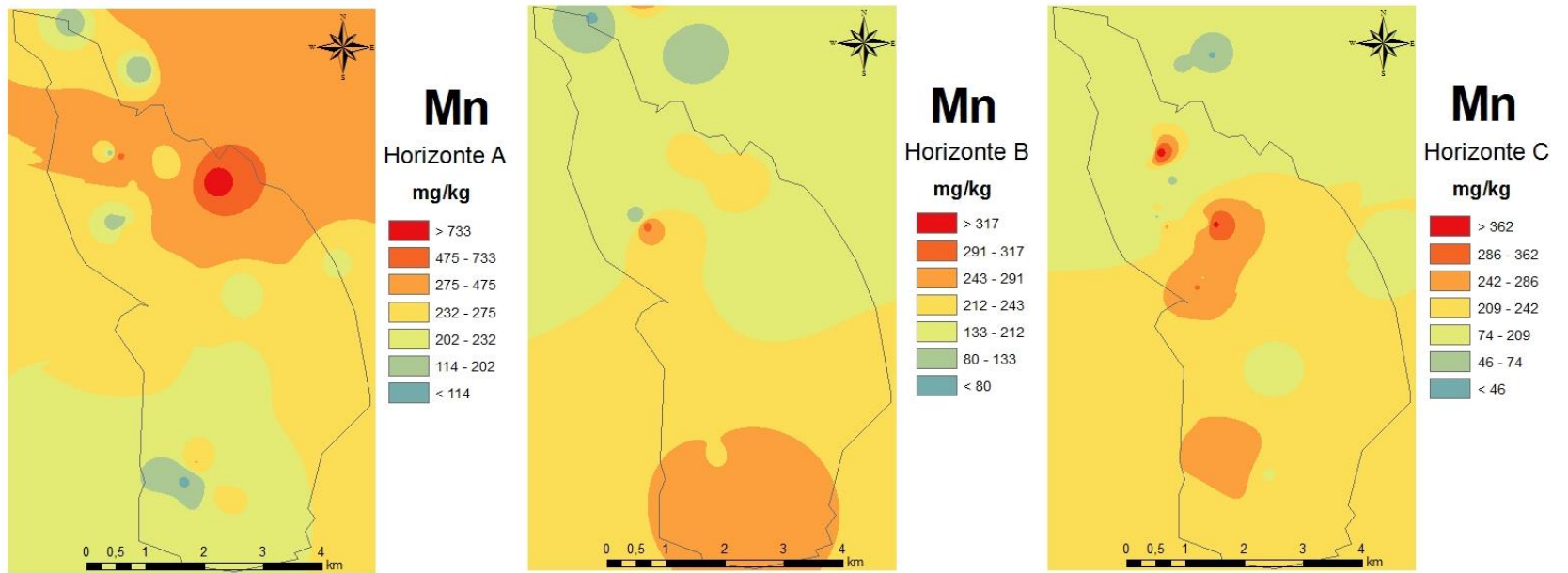


4.8.3 Mapas de Predicción de concentración Mn.

En los mapas de predicción del Mn realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 11 describen una preponderancia del P75 y P90 para el horizonte A, P50 para el horizonte B y P75 para el horizonte C.

Así el sector anaranjado a rojo cubre una la zona boscosa al norte de Sentmenant la cual se podría considerar como sospechosamente contaminada dado que los valores de las concentraciones de la zona (275 – 733) mg/kg en el horizonte A, superan la línea de base de los tres métodos estudiados anteriormente, pudiendo proceder tal contaminación a la utilización de fertilizantes en la zona dado que se encuentra en un sector agrícola al noreste del municipio.

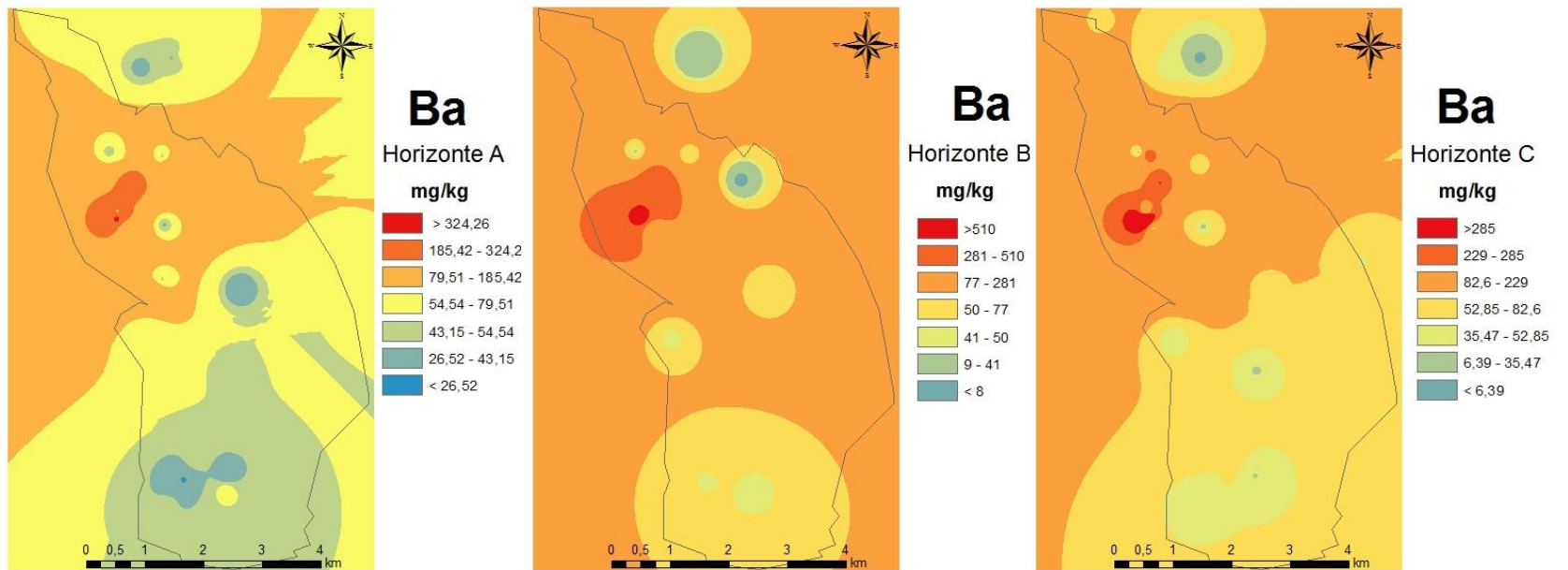
Figura 11: Mapa de concentraciones para el Mn en los horizontes A, B y C.



4.8.4 Mapas de Predicción de concentración Ba

En los mapas de predicción del Al realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 12 describen una preponderancia del P90 y P75 dentro de las distribución por colores de la concentración del elemento tanto para el horizonte A y P90 para los horizontes B y C. Para el horizonte A, B y C se observa una alta predominancia de la coloración naranja, alcanzando esta concentraciones para el horizonte A de (79 – 185) mg/kg, (77 - 281) mg/kg en el horizonte B y (82 – 229) mg/kg en el horizonte C todas superan los límites de base en los tres métodos previamente estudiados, la coloración roja es más preocupante en el horizonte A y B dado que son los más superficiales esta se encuentra contigua a una subestación eléctrica que podría ser uno de los factores de la acumulación de esta contaminación, agregado a que la zona se encuentra entre 2 a 3 kilómetros de distancia de una industria de vidrio al sureste del municipio la cual podría ser una fuente de contaminación directa de esta.

Figura 12 : Mapa de concentraciones para el Ba en los horizontes A, B y C.

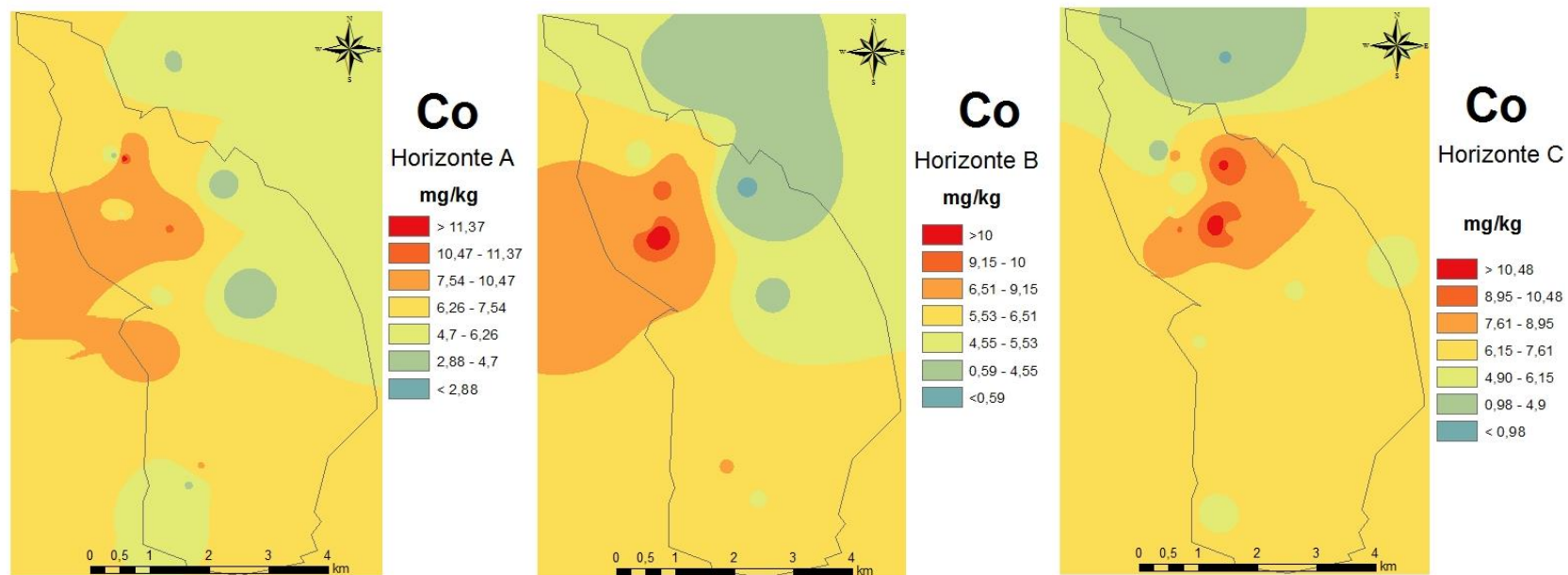


4.8.5 Mapas de Predicción de concentración Co

En los mapas de predicción del Co realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 13 describen una preponderancia del P50 dentro de la distribución por colores de la concentración del elemento tanto para el horizonte A, B y C. Las concentraciones de cobalto en términos de los valores de fondo se encuentran al límite, solo superando el nivel encontrado en método 2 ($med+*2mad$). Los valores más altos se concentran el sector colindante a la subestación eléctrica y así los valores para las concentraciones en el horizonte A fue de 11,37 mg/kg y 10 mg/kg para el horizonte B.

Las fuentes potenciales de contaminación vienen dada la utilización del cobalto tanto para colorear vidrio, cerámicas y pinturas y como secador de esmaltes y pinturas para porcelana. Se encuentra en el ambiente debido a fuentes naturales así como al quemar carbón o petróleo o durante la producción de aleaciones de cobalto que al ser liberado al agua o al suelo se adherirá a partículas (Bautista, 1999).

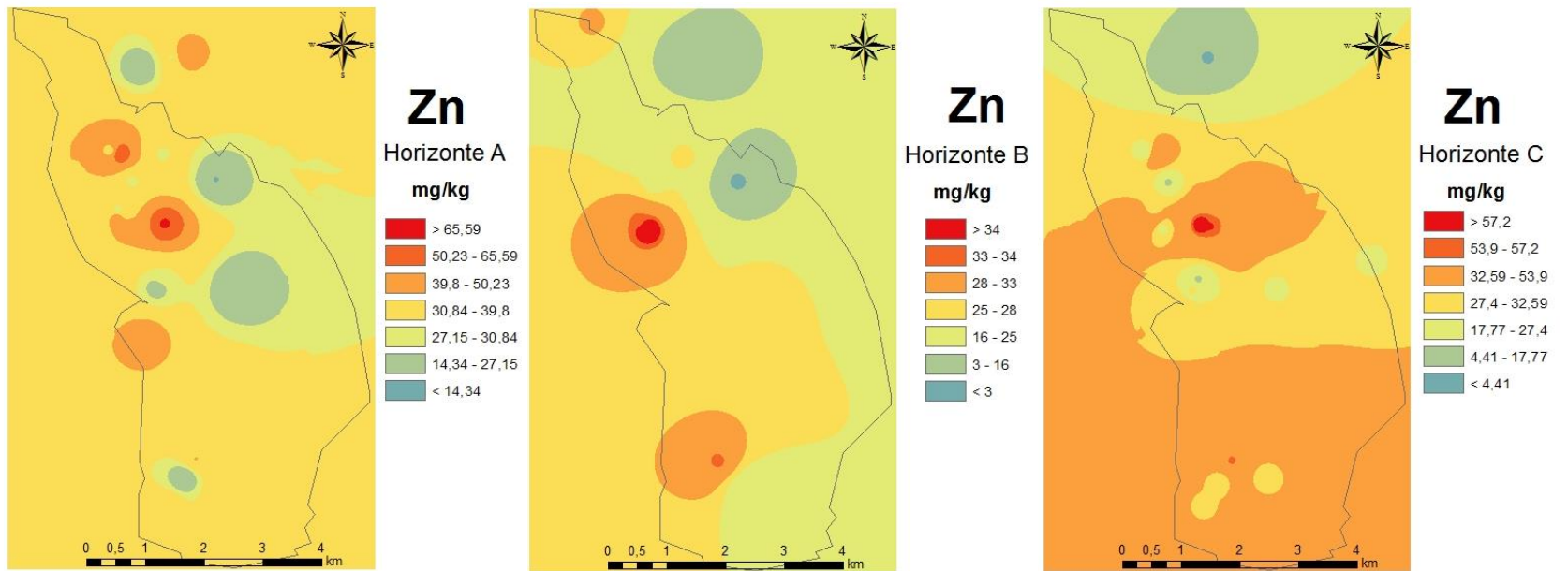
Figura 13: Mapa de concentraciones para el Co en los horizontes A, B y C.



4.8.6 Mapas de Predicción de concentración Zn

En los mapas de predicción del Zn realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 14 describen una preponderancia del P50 dentro de la distribución por colores de la concentración del elemento para el horizonte A, P5 y P25 para el horizonte B y P75 de color anaranjado para el horizonte C ubicado al sur y centro de Sentmenat. En términos de los valores de fondo el Horizonte A presente un aumento de las concentraciones presentes alrededor de la subestación eléctrica (39,8 – 65,59) mg/kg estas concentraciones superan los valores de fondo calculados según los tres métodos estudiados, por lo que se podría considerar como una zona posiblemente contaminada. Según el horizonte B estos valores disminuyen considerablemente aumentando en el Horizonte C, que puede deberse a la especiación de los mismos. Los factores que pueden incidir en las concentraciones de Zn vienen dados según la utilización, en muchas industrias el Zn se emplea como protección contra la corrosión del acero. Es un componente importante de diversas aleaciones y se utiliza ampliamente como catalizador en la producción de diferentes industrias químicas (pigmentos, plástico, lubricantes, y pesticidas). También se utiliza en baterías de automóvil, equipos, tuberías y aparatos domésticos (Kabata-Pendias, 2011).

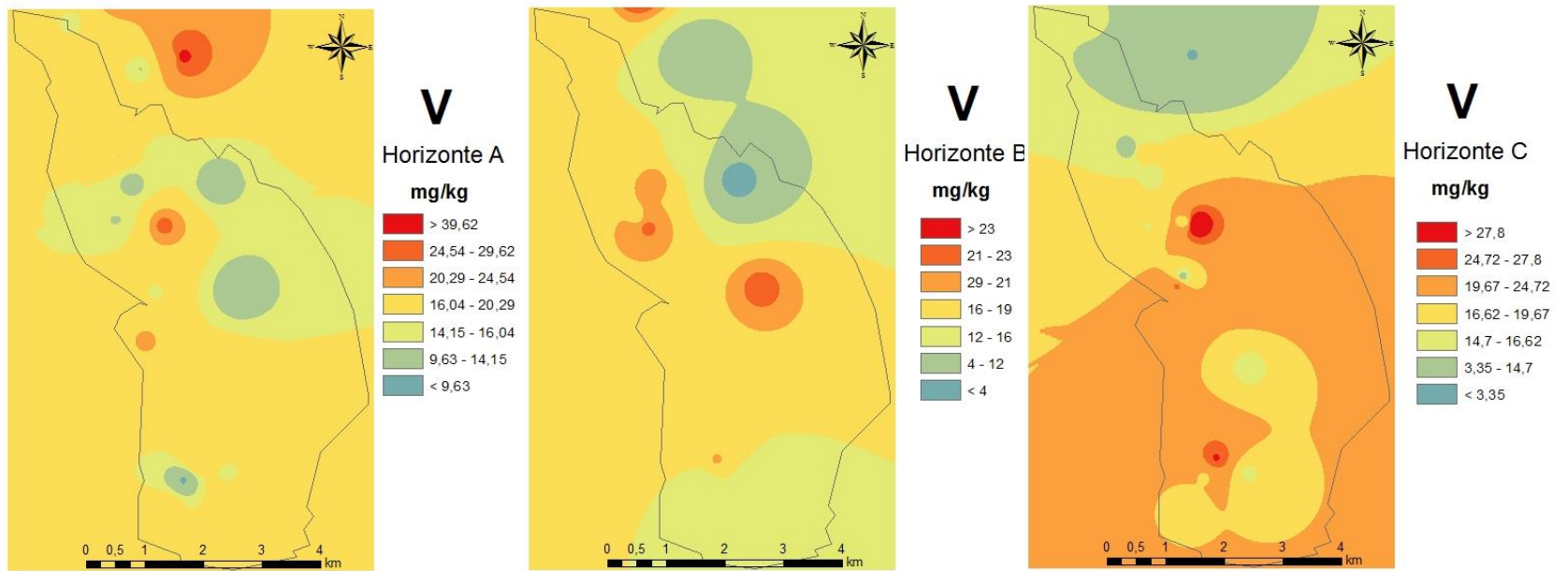
Figura 14: Mapa de concentraciones para el Zn en los horizontes A, B y C.



4.8.7 Mapas de Predicción de concentración V

En los mapas de predicción del V realizados para el horizonte A, B y C con su leyenda en percentiles (5, 25, 50,75, 90 y 95) detallados en la figura 15, describen una preponderancia del P50 de color amarillo dentro de la distribución por colores de la concentración del elemento tanto para el horizonte A y B, P75 de color anaranjado para el horizonte C. Los valores más altos observados tanto para el horizonte A (39 mg/kg) sobrepasan la línea de base en los tres métodos estudiados, para el horizonte B (23 mg/kg) es el que menor valor alcanzado dentro de los tres horizontes aun así está por sobre de la línea de base calculado para el método 2 (med +2mad); el horizonte C es el que obtiene una zona bastante extendida en relación a la zonas coloreadas de naranja a rojo abarcando todo el sector industrial de Sentmenant ubicado desde el centro al oeste del municipio como desde el sur al oeste, los valores más altos para este horizonte (27,8 mg/kg) sobrepasan todos los valores de línea de base en los tres métodos calculados previamente. En relación a las fuentes de contaminación, el Vanadio es utilizado significativamente en la parte industrial como inhibidor de la corrosión. Pequeñas cantidades de V juegan un papel importante como un catalizador en la producción de algunos productos químicos, vidrio, cerámica, colorantes textiles, partes electrónicas, pesticidas entre otros (Kabata-Pendias, 2011).

Figura 15: Mapa de concentraciones para el V en los horizontes A, B y C.



Capítulo 5 : Conclusiones.

Se determinó mediante análisis estadístico de las propiedades del suelo, este está compuesto mayoritariamente por Arena con el 51, 31%, Limo con un 31,87% y Arcilla con un 17, 65%. Respecto al material orgánico, se observa que los valores empíricos oscilan (0,1 – 18) % siendo el rango normal un 5%.

Para el rango y la mediana de la totalidad de las muestras en estudio para cada elemento se observa que los valores empíricos del Bario oscilan (0,83 – 683) mg/kg, con una mediana de 54,1 mg/kg, (0,01 – 16,1) mg/kg para el Cobalto con una mediana de 6,3 mg/kg, (0,31 – 46,7) mg/kg para el Vanadio con una mediana de 16,4 mg/kg, (1,67 – 79,8) mg/kg para el Zinc con una mediana de 28,4 mg/kg, (266- 17653) mg/kg para el Aluminio con una mediana de 9923 mg/kg, (299 – 20359) mg/kg para el Fierro con una mediana de 11213 mg/kg y (7,8 – 949) mg/kg Manganeso con una mediana de 219 mg/kg.

Para el análisis multivariado realizado, tanto de Cluster como de Componentes Principales se repitió la configuración de dos grupos esenciales, el primero que reúne el contenido de Cobalto, Vanadio, Zinc, Aluminio, Fierro y el porcentaje carbonato de calcio por tanto en cierto modo este grupo caracteriza la contaminación debida a estos metales, que pueden ser atribuibles a contaminación antropogénica por la manufactura de vidrio o al uso de fertilizantes para el sector agrícola presentes en la zona. El segundo grupo está constituido por Mn y Ba, grupo que concentra la mayor heterogeneidad de entre las variables, probablemente también provengan de alguna fuente antropogénica dada cantidad de valores atípicos y las altas concentraciones en promedio, además de poseer el mayor porcentaje de valores muestrales que sobrepasan los máximos establecidos por valores de línea de base obtenidas en los diferentes métodos estudiados (Método 1 ($m + 2\sigma$), Método 2 ($med + 2mad$) y Método 3 (Upper Whisker)), así los mayores porcentajes muestrales para las concentraciones observadas de Ba y Mn son (15 y 10)% en el Método 1, (17 y 17)% en el Método 2 y (11 y 10)% para el Método 3(Upper Whisker).

Al cotejar la línea de base obtenida mediante los métodos estudiados con los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para metales y protección de la salud humana aplicables a Catalunya (Agencia Catalana de Residuos, 2005), para los metales que están presente en ese informe (Bario, Cobalto, Vanadio y Zinc) ninguna de las concentraciones sobrepasan los niveles máximos exigidos, esto se debe a que los resultados son generalizados para todo tipo de sectores no siendo representativos para los suelos de cada provincia de Cataluña.

Según la distribución geográfica de las concentración al utilizar (IDW) se observa una relación en la ubicación de las mayores concentraciones al norte de Sentmenant para el Aluminio en el horizonte B, para Fierro horizonte A y B , Mn A y B al próximo al sector agrícola al noreste del municipio que posiblemente sea una fuente de contaminación directa por el uso de fertilizante, para el Bario en el horizonte A y B , Co en el horizonte A, B y C , Zinc en el horizonte A, B y C y Vanadio en el horizonte C, todos ellos se encuentran ubicados en el área comprometida entre subestación eléctrica y las líneas de alta tensión que salen de ella cercanos al P22 que según las valoraciones alcanzadas por el cálculo de línea de base es el perfil que agrupa la mayor cantidad de elementos que sobrepasan los niveles máximos en los tres métodos estudiados. Una posible respuesta a esta acumulación según la litera expuesta, puede estar dada por el desbalance iónico que ocasionan las ondas electromagnéticas provocadas por las torres de alta tensión en zonas boscosas como es en este caso, según la teoría infiere que las partículas cargadas migran por los arboles hasta el suelo, provocando un desbalance iónico en los mismos.

Análisis aparte merece las concentraciones de Bario las cuales se distribuyeron de forma importante en general dentro del territorio de Sentmenant en los tres horizontes estudiados, probablemente esta contaminación también tenga como fuente una industria de vidrios de la que ya se habló previamente dado que es muy utilizado dentro los procesos de manufactura de determinadas clases de vidrios, como el vidrio crown.

Propuestas

- Efectuar el método de interpolación Kriging como base comparativa, el cual tiene la ventaja que además de contar con la capacidad de producir una superficie de predicción también proporcionan alguna medida de certeza o precisión de las predicciones que no se considera en IDW (del Río San José, 2010), para lo cual será necesario aumentar a un rango de 100 a 150 puntos como mínimo los puntos de muestreo para realizar dicha interpolación (Oliver y Webster, 2014).
- Complementar con un estudio de la incidencia de la contaminación electromagnética respecto a los metales pesados en el municipio de Sentmenant.
- Adoptar sistemas de vigilancia respecto a las emisiones de las industrias del sector integrado a planes de manejo ambiental.

Bibliografía

- Barnett V. , & Lewis T. (1994). *Outliers in statistical data*. New York: ed. Wiley & Sons.
- Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Mérida, Mexico.
- Bech , J., Reverter , F., Tume , P., Sanchez , P., Longan , L., Bech , J., & Oliver , T. (2010). *Pedogeochemical mapping of Al, Ba, Pb, Ti and V in surface soils of Barcelona*. Catalonia, NE Spain.
- Bech, J., & Garrigó, J. (1990). *Catálogo de Suelos de la Circunscripción de Barcelona. Término Municipal de Castelldefels. Diputación de Barcelona. Capítulos realizados: El Clima. Metodología. Características Analíticas. Tipología de Suelos (Clasificación). Cartografía de Suelos*. Barcelona.
- Betún, N., & Lozano, M. (2010). *Evaluación ambiental de la incidencia electromagnética desde el cerro Amula Grande Parroquia Cancha Cantón*. Riobamba.
- Bowen, H. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press.
- Breckenridge, R., & Crockett, A. (1995). *Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA Engineering Forum Issue*. .
- Calzada, J. (2007). *Mapas geoquímicos de metales pesados de suelos del Estado de Tlaxcala, México*.
- Chiprés de la Fuente, J. (2008). *Cartografía geoquímica multiescalar de fondo y líneas de base en el altiplano Potosino*. .
- Darnley, A. (1997). *A global geochemical reference network: The foundation for geochemical baselines. Journal of Geochemical Exploration*.
- del Río San José, J. (2010). *Introducción al tratamiento de datos espaciales en hidrología*.
- Díaz Viera, M. A. (2002). *Geoestadística. Instituto de Geofísica, UNAM*. .
- Díez Ortiz, M. (2006). *Valores de fondo de elementos traza en suelos de la Provincia de Granada, España*.
- Domenech, X. (1997). *Química del suelo. El impacto de los contaminantes*. Ed. Miraguano.

- Felicísimo , A. (2014). *Método general: IDW (ponderación por distancia)*. Retrieved 12 2014, from Universidad de Oviedo, Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales.: <http://www6.uniovi.es/~feli/CursoMDT/Tema1/Page16.html>
- Galan , E. (2000). *The role of clay minerals in the removing and immobilising heavy metals from contaminated soils. In "Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference".* vol.1, C. Gomez, ed. Funchal.
- Galán, E., & Romero, A. (2008). *Conferencia, Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Sevilla.*
- Gonzales, M. (2011). *Métodos de interpolación*. Retrieved from <http://es.scribd.com/doc/75911243/METODOS-DE-INTERPOLACION#scribd>
- Gutiérrez, R. (2005). *Análisis Cluster, nota de Universidad de Granada.*
- Haan, & Van Riemsdijk. (1986). *Behaviour of inorganic contaminants in soil.*
- Hampel F.R., Ronchetti E.M., Rousseeuw P.J., & Stahel W. (1986). *Robust statistics. The approach based on influence functions.* . New York: ed. John Wiley & Sons.
- Hérmendez, A. (2011). *Determinación de metales pesados en suelos de natividad, Ixtlán de Juárez Oaxaca.*
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W., & Stingeder G. (2004). *Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. (IUPAC Technical Report)* .
- Instituto nacional geográfico de España. Biblioteca cartográfica y geográfica.* (2014, Octubre). Retrieved from www.ign.es
- Kabata-Pendias A, & Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants.* CRC Press, Boca de Raton.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants.*
- Lenntech. (2014). *Aluminio - Al.* Retrieved Diciembre 3, 2014, from Lenntech: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/al.htm>
- Longan Ruiz, L. (2006). *Estudio de los metales pesados y elementos traza en los suelos del área de Sentmenat (Barcelona).*
- Machado, A., García, N., García, C., Acosta, L., Córdova, A., Linares, M., . . . Velásquez , H. (2008). *Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo de una zona de alto tráfico vehicular.* Zulia, Venezuela.

- Matschullat J., Ottenstein R., & Reimann C. (2000). *Geochemical background - can we calculate it?. Environmental Geology.*
- Montgomery, D., & Runger, G. (2002). *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería. .*
- Munita, L. (2012). *Concentraciones y distribuciones de metales pesados y elementos traza en suelos del distrito de Sentmenat (Cataluña, España).* Concepción.
- Navarro, Aguilar, & López. (2007). *Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas.*
- Nordberg, G. (2015). *Metales propiedades químicas y toxicidad.* Retrieved from Instituto nacional de higiene en el trabajo.:
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>
- Oliver, M. (1997). *Soil and human health: a review. European Journal.*
- Oliver, M., & Webster, R. (2014). *A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms.*
- Peña, D. (2002). *Análisis de datos Multivariantes.* España: McGraw-Hill.
- Peris, M. (2006). *Estudio de metales pesados en suelos bajos cultivo hortícolas de la provincia de Castellón.* Valencia, España.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., & Campos, A. (2006). *Contaminación por metales pesados probocados por la industria minera. .*
- Rapant, S., Vrana, K., Bodis, D., Marsina, K., Mankovská, B., Curlik, J., . . . Pramuka, S. (1997). *Geochemical atlas of the Slovak Republic at a scale of 1:1.000,000.* Journal of Geochemical Exploration.
- Real Decreto 9/2005.* (2005). Retrieved 12 14, 2014, from Agència de Residus de Catalunya:
http://residus.gencat.cat/web/.content/home/ambits_dactuacio/sols_contaminats/instruments_normatius/rd_9_2005.pdf
- Rulkens, W., Grotenhuis, J., & Tichy, R. (1995). *Methods for cleaning contaminated soils and sediments. In "Heavy Metals"* . Berlin: Springer-Verlag.
- Sánchez Bascones, M. (2003). *Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia.* Valladolid.
- Terradez. (2002). *Análisis de componentes principales y de conglomerados. Nota de Clase.* Universitat Oberta de Catalunya (UOC).

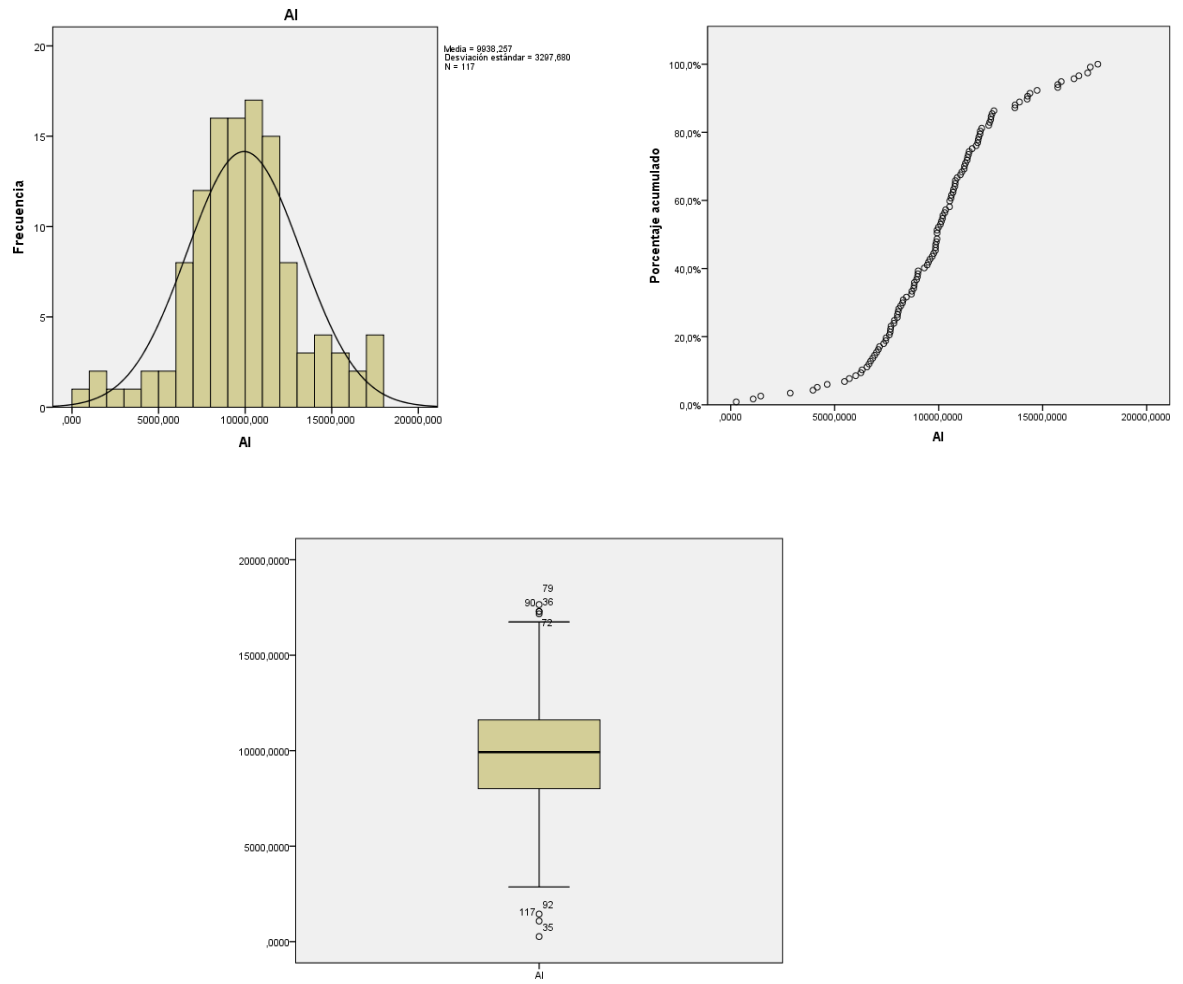
- Tume, P., King, R., González, E., Bustamante, G., Reverter, F., Roca, N., & Bech, J. (2014). *Trace element concentrations in schoolyard soils from the port city of Talcahuano, Chile. Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de la Santísima Concepción.*
- Turkey J. W. . (1977). *Exploratory data analysis.* ed. Addison-Wesley.
- Wagner, G. (1993). *Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health.*
- Wang X., & Qin Y. (2007). *Some Characteristics of distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China. Environ. Geochem Health.*
- Ward. (1995). *Trace elements. Environmental Analytical. Chemistry.* . FW Fifield and P.J. Haines. Capman & Hall.
- Water treatment solution Lenntech. Reseña Toxicologica del Aluminio (versión para comentario publico) (en español).* (2014, Marzo). Retrieved from <http://www.lenntech.com/periodic/elements/al.htm>
- Xuejing, X., & Tianxiang, R. (1993). *National geochemical mapping and environmental geochemistry - progress in China: Journal of Geochemical Exploration.*
- Yanguo, T., Shijun, N., Xianguo, T., Chengjiang, Z., Yuxiao, & Ma. (2002). *Geochemical baseline and trace metal pollution in soil in Panzhihua mining area. Chinese Journal of Geochemistry.*

ANEXOS

ANEXO I

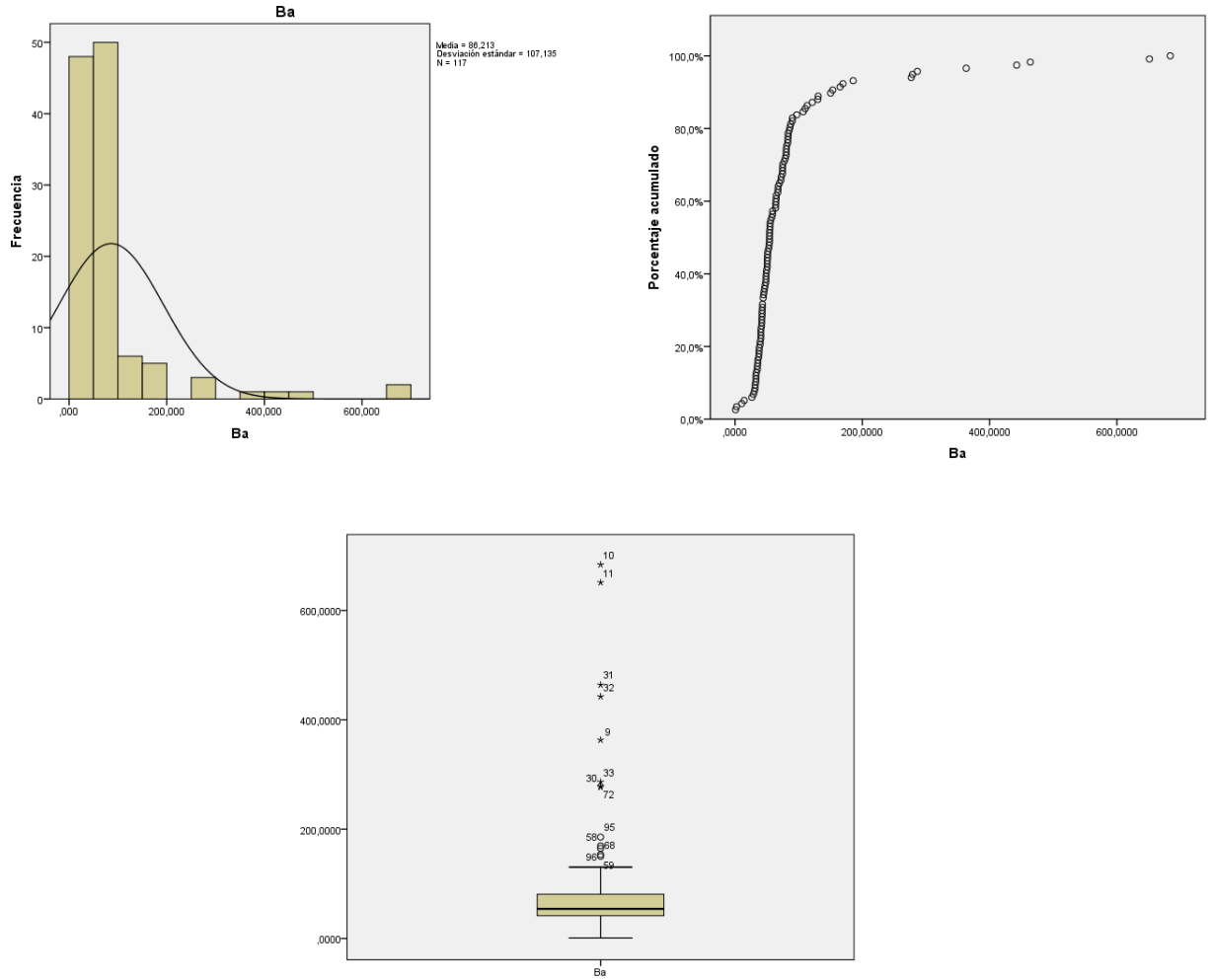
Aluminio (Al):

Figura 16: Análisis gráfico exploratorio Al.



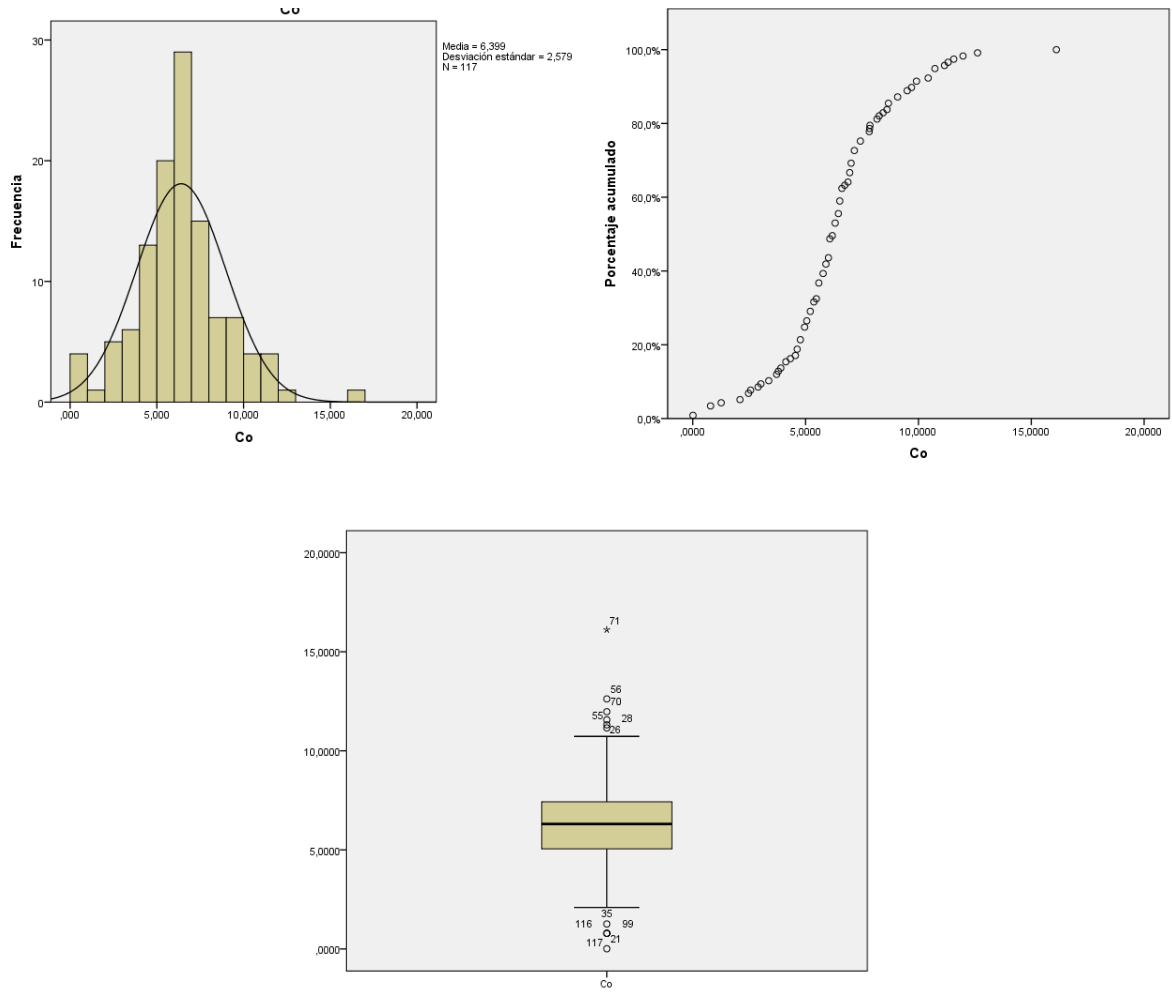
Bario (Ba):

Figura 17: Análisis gráfico exploratorio Ba



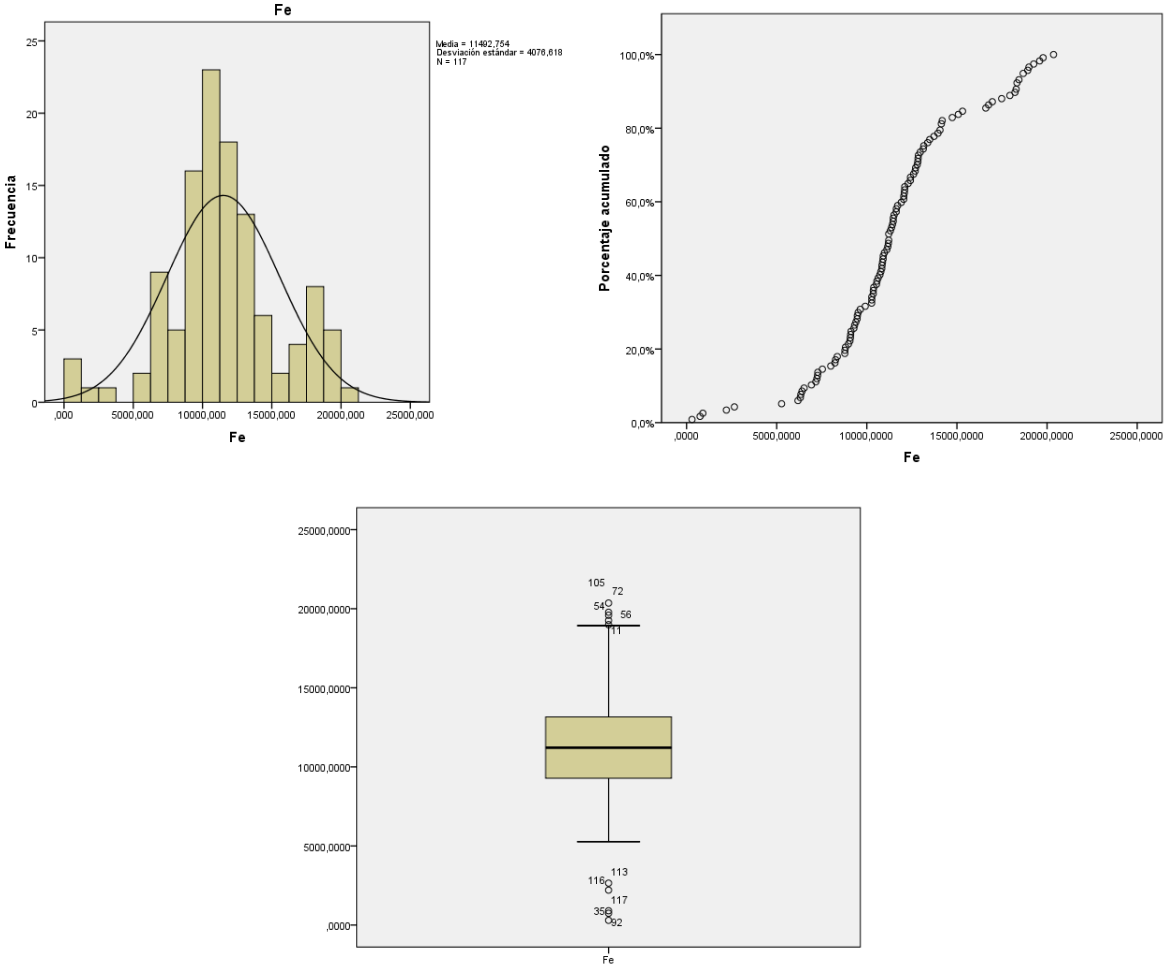
Cobalto (Co):

Figura 18: Análisis gráfico exploratorio Co



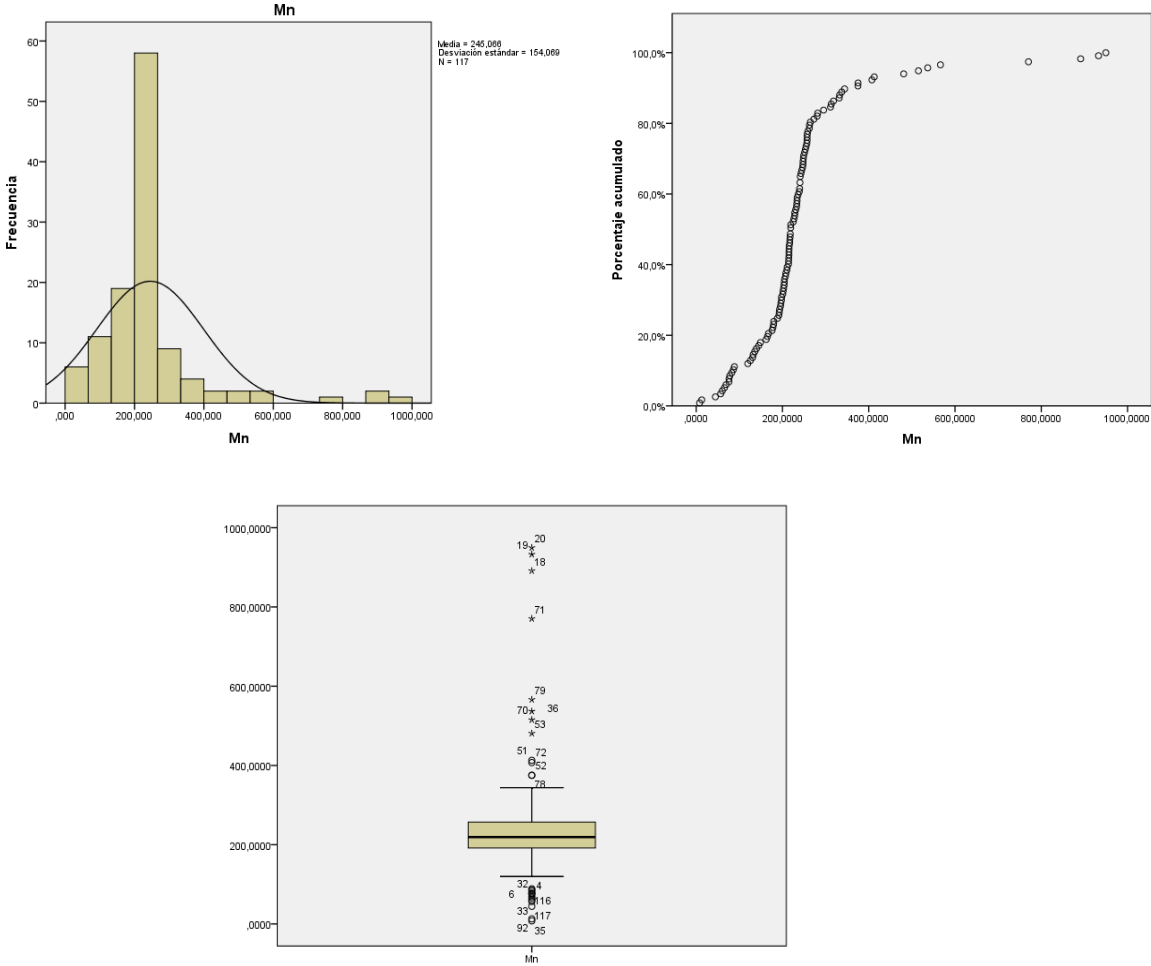
Hierro (Fe):

Figura 19: Análisis gráfico exploratorio Fe



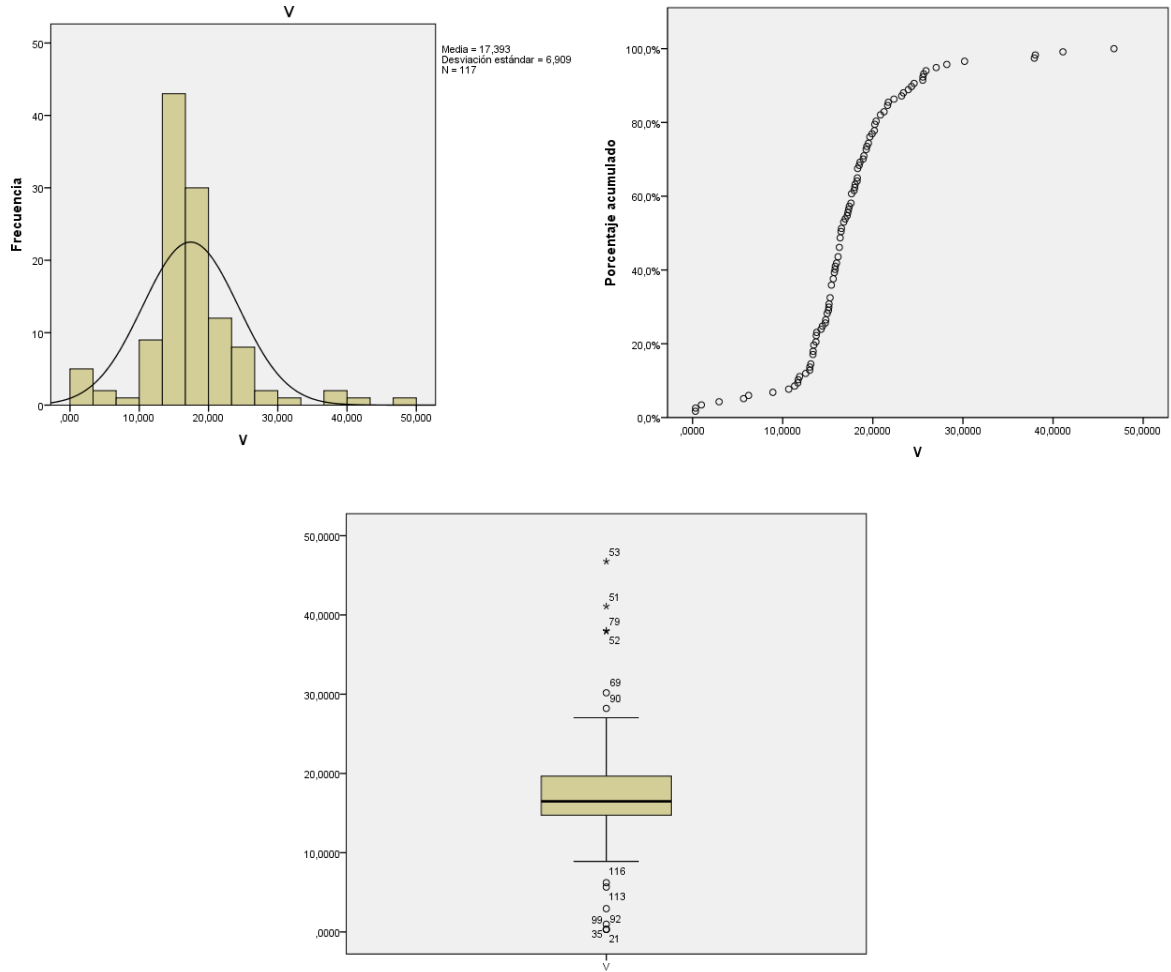
Manganeso (Mn):

Figura 20: Análisis gráfico exploratorio Mn



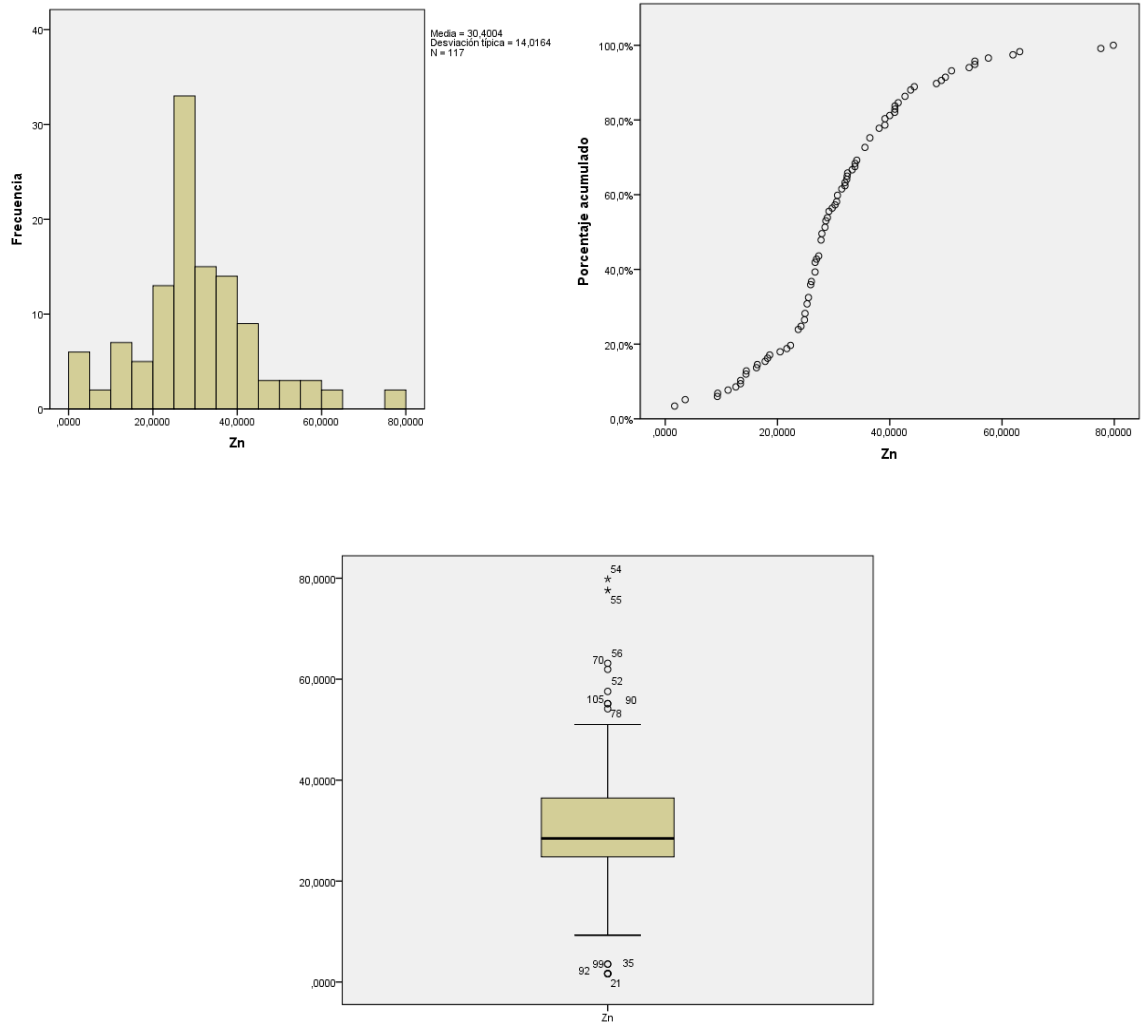
Vanadio (V):

Figura 21: Análisis grafico exploratorio V



Cinc (Zn):

Figura 22: Análisis gráfico exploratorio Zn



ANEXO II

Tabla 18: Tabla general de correlaciones de Spearman

	OM	CaCO3	pH	Clay	Sand	Silt	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
OM	1,0												
CaCO3	,082	1,0											
pH	-,164	,558**	1,0										
Clay	,157	-,024	-,128	1,0									
Sand	-,168	-,186*	-,059	-,751**	1,0								
Silt	,091	,294**	,180	,131	-,724**	1,0							
Ba	,048	-,237**	-,302**	,014	-,161	,250**	1,0						
Co	-,078	-,341**	-,168	,018	-,047	,085	,332**	1,0					
V	-,184*	-,201*	,079	,192*	-,201*	,123	,163	,441**	1,0				
Zn	,149	-,263**	-,119	,127	-,080	,007	,123	,622**	,493**	1,0			
Al	-,174	-,200*	,001	,368**	-,363**	,211*	,248**	,442**	,785**	,507**	1,0		
Fe	-,202*	-,511**	-,203*	,041	-,041	,047	,374**	,789**	,527**	,606**	,566**	1,0	
Mn	,145	-,104	-,018	-,065	-,085	,206*	,306**	,344**	,375**	,286**	,283**	,327**	1,0

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05

**.. La correlación es significativa en el nivel 0,01

ANEXO III

Tabla 19: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método I)

Perfil	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
P7-(7-38cm)			x				
P9-(0-6cm)	x						
P9-(6-18cm)	x						
P9-(18-40cm)	x			x	x	x	
P11-(0-9cm)							x
P11-(9-41cm)							x
P11-(41-84cm)							x
P24-(5-15cm)		x					
P24-(15-40cm)		x					
P24-(40-60cm)	x	x					
P24-(60-94cm)							
P26-(0-10cm)	x						
P26-(10-30cm)	x						
P26-(30-63cm)	x						
P26-(+63cm)	x						
P32-(43-108cm)					x		x
P15-(20-70cm)			x				x
P15-(+70cm)			x	x			x
P16-(0-8cm)			x				x
P16-(8-35cm)		x		x		x	
P16-(35-68cm)		x		x		x	
P16-(+68cm)		x		x		x	
P17-(0-3cm)	x						
P17-(311cm)	x						
P17-(11-21cm)	x						
P17-(+38cm)		x					
P20-(16-33cm)	x						
P20-(33-72cm)	x						
P20-(+72cm)			x				
P22-(0-11cm)		x		x	x		x
P22-(11-39cm)		x		x			x
P22-(+39cm)	x			x	x	x	x
P29-(0-7cm)				x			x
P29-(7-17cm)			x		x		x

P1-(41-135cm)			x	x	x	
P8-(0-6cm)	x					
P8-(6-32cm)	x					
P8-(32-64cm)	x					
P8-(+64cm)	x					
P18-(0-10cm)		x		x	x	x

Tabla 20: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método II)

Perfil	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
P4-(50-76cm)					x		
P4-(76-103cm)					x		
P4-(+103cm)					x		
P7-(0-7cm)			x				x
P7-(7-38cm)			x		x		x
P9-(0-6cm)	x			x			
P9-(6-18cm)	x				x	x	
P9-(18-40cm)	x			x	x	x	
P11-(0-9cm)							x
P11-(9-41cm)							x
P11-(41-84cm)							x
P24-(0-5cm)		x		x		x	
P24-(5-15cm)		x		x		x	
P24-(15-40cm)	x	x				x	
P24-(40-60cm)	x	x				x	x
P24-(60-94cm)		x					
P26-(0-10cm)	x						
P26-(10-30cm)	x	x					x
P26-(30-63cm)	x	x	x		x	x	
P26-(+63cm)	x						
P32-(43-108cm)		x	x		x	x	x
P5-(130-170cm)			x				
P5-(+170cm)			x				
P15-(20-70cm)		x	x	x		x	x
P15-(+70cm)			x	x			x
P16-(0-8cm)		x	x	x		x	x
P16-(8-35cm)		x		x		x	
P16-(35-68cm)		x		x		x	
P16-(+68cm)		x		x		x	
P17-(0-3cm)	x			x			
P17-(311cm)	x						
P17-(11-21cm)	x						
P17-(21-38cm)						x	
P17-(+38cm)		x				x	
P20-(0-16cm)	x						
P20-(16-33cm)	x						
P20-(33-72cm)	x						x
P20-(+72cm)			x				

P22-(0-11cm)		x		x	x	x	x
P22-(11-39cm)		x		x	x		x
P22-(+39cm)	x			x	x	x	x
P29-(0-7cm)			x	x			x
P29-(7-17cm)			x	x	x		x
P31-(0-12cm)							
P31-(12-35cm)				x			
P1-(7-24cm)				x			x
P1-(24-41cm)							
P1-(41-135cm)			x	x	x	x	
P8-(0-6cm)	x						
P8-(6-32cm)	x						
P8-(32-64cm)	x						
P8-(+64cm)	x						
P14-(58-79cm)			x				
P14-(+147cm)			x				
P18-(0-10cm)		x	x	x	x	x	x
P18-(10-23cm)				x			
P30-(0-20cm)				x			
P30-(20-35cm)			x				x

Tabla 21: Perfiles que sobrepasan la línea de base según (Método III)

Perfil	Ba	Co	V	Zn	Al	Fe	Mn
P9-(0-6cm)	x						
P9-(6-18cm)	x						
P9-(18-40cm)	x					x	
P11-(0-9cm)							x
P11-(9-41cm)							x
P11-(41-84cm)							x
P24-(5-15cm)		x					
P24-(15-40cm)							
P24-(40-60cm)		x					
P26-(0-10cm)	x						
P26-(10-30cm)	x						
P26-(30-63cm)	x						
P26-(+63cm)	x						
P32-(43-108cm)					x		x
P15-(20-70cm)			x				x
P15-(+70cm)			x	x			x
P16-(0-8cm)			x				x
P16-(8-35cm)				x		x	
P16-(35-68cm)		x		x			
P16-(+68cm)		x		x		x	
P17-(311cm)	x						
P17-(11-21cm)	x						
P20-(33-72cm)	x						
P20-(+72cm)			x				
P22-(0-11cm)		x		x			x
P22-(11-39cm)		x					x
P22-(+39cm)	x				x	x	x
P28-(85-110cm)							
P29-(0-7cm)				x			x
P29-(7-17cm)			x		x		x
P1-(41-135cm)			x	x	x		
P8-(0-6cm)	x						
P8-(6-32cm)	x						
P18-(0-10cm)				x		x	