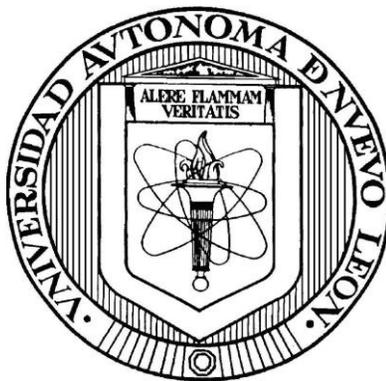


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE AEROSOLÉS ATMOSFÉRICOS  
APLICANDO ANÁLISIS DE IMÁGENES ACOPLADO A SEM-EDS**

**Por**

**GABRIELA OROZCO RIVERA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en  
Química Analítica Ambiental**

**Diciembre, 2014**

**CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS  
APLICANDO ANÁLISIS DE IMÁGENES ACOPLADO A SEM-EDS**

Aprobación de la Tesis

---

**Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa  
Director de Tesis**

---

**Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Secretario**

---

**Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Vocal**

---

**Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Subdirector de Estudios de Postgrado**

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mi esposo, Jesús Manuel Martínez Martínez por sus palabras de aliento y su impulso a seguir adelante; y por todos los días y horas que hizo el papel de madre y padre.

A mis hijas, Gabriela Guadalupe y Claudia Andrea, por todas las ocasiones que no pudieron tener una mamá de tiempo completo. Ustedes saben que son mi inspiración.

A mi Padre, Felipe Orozco Ruelas por su regalo de vida y formación de mis bases.

A mi Madre, María Graciela Rivera Novo, ejemplo de lucha y valentía hasta el final. Un beso hasta el cielo.

A mis hermanas Claudia Elena, Elizabeth y Leticia por ser y estar cuando les necesito.

A mis compañeros de trabajo, por el trabajo extra cuando me ausentaba y por sus ideas y aportaciones a esta tesis.

A todas las personas que participaron e hicieron posible este proyecto, muchas gracias por su apoyo y colaboración.

A todos mis profesores de la EGC de la FCQ-UANL por sus valiosas enseñanzas que me ayudaron a crecer como persona y como profesionista.

A mi asesor, Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa, por compartir conmigo parte de sus conocimientos y experiencias.

## RESUMEN

Gabriela Orozco Rivera

Fecha de Graduación: Diciembre 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencia Químicas

**Título del Estudio: CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS APLICANDO ANÁLISIS DE IMÁGENES ACOPLADO A SEM-EDS**

**Número de páginas: 187. Candidato al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.**

**Área de Estudio:** Química Analítica Ambiental.

**Propósito y Método de Estudio:** Para optimizar los estudios de caracterización de partículas atmosféricas con SEM-EDS se automatizó el proceso analítico con un software especializado en el estudio de minerales denominado MLA (Mineral Liberation Analyser). La primera fase del proyecto consistió en la optimización del método de preparación de las muestras ambientales para asegurar el funcionamiento adecuado del analizador de imágenes. Posteriormente se trabajó sobre la calibración del software para establecer las condiciones operativas del microscopio electrónico y del espectrómetro de energía dispersiva de rayos X. Finalmente se analizaron muestras reales y se utilizó la información generada por el software para evaluar los parámetros operativos del método automatizado y generar información sobre la composición del material particulado característico del área de aplicación de este estudio.

**Contribuciones y Conclusiones:** La aplicación del método automático SEM-EDS-MLA desarrollado en este trabajo mejora la eficiencia de los estudios ya que se disminuyó en un 75% el tiempo de análisis y el costo promedio por estudio de \$10,000 a \$2,500. Además se disminuyó el error de muestreo de 6.9% a 1.4% al incrementar la población estudiada. Los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 5% por lo que se cumplieron con los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad.

Se encontró que el material particulado del área de estudio estaba conformado principalmente por feldespatos, calcita y cuarzo; con una ocurrencia promedio de material antropogénico de un 8.7%. El material antropogénico correspondió principalmente a especies de hierro aunque también se detectaron especies de plomo, zinc y cobre.

**FIRMA DEL DIRECTOR DE TESIS:** \_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
2. ANTECEDENTES . . . . .	3
2.1 Acción de los contaminantes atmosféricos . . . . .	5
2.2 Redes de monitoreo de la calidad del aire . . . . .	7
2.3 Caracterización de partículas ambientales. . . . .	9
2.4 Fundamento teórico . . . . .	13
2.5 Automatización de los estudios de SEM-EDS . . . . .	14
3.- HIPÓTESIS . . . . .	16
3.1 Hipótesis . . . . .	16
3.2 Objetivo general . . . . .	16
3.3 Objetivos específicos . . . . .	17
4.- METODOLOGÍA . . . . .	18
4.1 Muestreo y análisis químico de PST . . . . .	18
4.2 Descripción de la técnica de SEM-EDS . . . . .	22
4.3 Descripción del software MLA (FEI Company <sup>TM</sup> ). . . . .	29
4.4 Caracterización de PSTs con el sistema SEM-EDS-MLA . . . . .	35
4.5 Caracterización de PSTs aplicando SEM-EDS . . . . .	43
4.6 Preparación de muestras de PST para análisis SEM-EDS-MLA . . . . .	45

5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS. . . . .	47
5.1	Preparación y montaje de muestras . . . . .	47
5.2	Definición de las condiciones de operación y calibración del sistema SEM-EDS-MLA . . . . .	53
5.3	Aseguramiento de la calidad de imágenes y espectros . . . . .	62
5.4	Medición de muestras por SEM-EDS-MLA . . . . .	68
5.5	Depuración del catálogo de especies patrón . . . . .	77
5.6	Identificación de especies del catálogo de estándares . . . . .	81
5.7	Análisis de resultados . . . . .	86
6.	CONCLUSIONES . . . . .	103
6.1	Conclusiones . . . . .	103
6.2	Características del polvo atmosférico del área de estudio . . . . .	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	109
	APÉNDICES . . . . .	114
	APÉNDICE A1.- CONDICIONES DEL MUESTREO Y RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO . . . . .	115
	APÉNDICE A2.- RESUMEN OPERATIVO DEL PROCESO DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO . . . . .	119
	APÉNDICE A3.- ESPECTROS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X DE LAS ESPECIES QUE INTEGRAN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES . . . . .	124
	APÉNDICE A4. - COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS ESPECIES QUE INTEGRAN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES . . . . .	138
	APÉNDICE A5. - DEPURACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES CONTENIDAS EN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES . . . . .	141
	APÉNDICE A6. - RESULTADOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN LAS MUESTRAS PROBLEMA, OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA SEM-EDS-MLA. . . . .	155

APÉNDICE A7 - RESULTADOS FINALES DE LA DEPURACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE ESPECIES EN LAS MUESTRAS PROBLEMA .	164
APÉNDICE A8 - CERTIFICADO DE ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO . . . . .	175
APÉNDICE A9 - RESULTADOS DE LAS MEDICIONES SEM-EDS-MLA DE LA MUESTRA PROBLEMA ANALIZADA CON EL MÉTODO CONVENCIONAL . . . . .	184

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I	Valores normados para el contenido de partículas atmosféricas en México . . . . .	5
II	Condiciones óptimas de configuración del MLA para la medición de minerales . . . . .	42
III	Condiciones de operación del microscopio electrónico de barrido . . . . .	56
IV	Valores de los parámetros definidos para la adquisición de rayos x. . . . .	60
V	Valores promedio de los parámetros operativos obtenidos de mediciones efectuadas con el método convencional de caracterización de partículas atmosféricas (SEM-EDS) . . . . .	61
VI	Valores de fiabilidad y porcentajes de coincidencia de los espectros de las partículas comparados con el espectro patrón . . . . .	65
VII	Resultados de las mediciones efectuadas en las muestras problema definidas en el proyecto . . . . .	69
VIII	Disminución del porcentaje de espectros desconocidos durante el proceso de clasificación de la muestra . . . . .	71
IX	Resultados del proceso de clasificación de muestras con dos diferentes valores de fiabilidad . . . . .	72
X	Resumen de la identificación de especies del catálogo de estándares . . . . .	85

## LISTA DE TABLAS (continuación)

Tabla		Página
XI	Material antropogénico detectado en las muestras analizadas con la metodología SEM-EDS-MLA . . . . .	87
XII	Material de origen natural detectado en las muestras analizadas con la metodología SEM-EDS-MLA . . . . .	94
XIII	Comparación de parámetros operativos entre el método convencional y SEM-EDS-MLA . . . . .	97
XIV	Comparación de los resultados obtenidos con las metodologías evaluadas en la identificación de material de origen natural y antropogénico . . . . .	98
XV	Análisis de varianza de los resultados obtenidos con las diferentes metodologías evaluadas en la identificación de material de origen natural y antropogénico . . . . .	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Distribución de las estaciones de monitoreo de polvos ambientales en el entorno urbano estudiado . . . . .	20
2	Diagrama de algunas de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido. . . . .	23
3	Esquematación del proceso de generación de rayos X característicos. . . . .	25
4	Efecto del voltaje de aceleración sobre el rendimiento electrónico total ( $\eta + \delta$ ). . . . .	28
5	Ejemplo del proceso de des-aglomeración de partículas. . .	31
6	Imagen de tono de gris (BSE) y partícula segmentada. . . .	32
7	Distribución de tonos de grises de un mineral típico de plomo – zinc. . . . .	33
8	Análisis Automático de Rayos X por Área de una partícula compuesta . . . . .	34
9	Diferencias entre la preparación de las muestras para su observación en el microscopio electrónico de barrido . . . .	37
10	Análisis de partículas por SEM-EDS . . . . .	39
11	Efecto de las diferentes señales de rayos X sobre el espectro EDS de la partícula de interés . . . . .	41
12	Principales actividades involucradas en el desarrollo del proyecto . . . . .	43
13	Procedimiento de obtención de polvos ambientales a partir de los filtros de alto volumen . . . . .	45

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
14	Imágenes de partículas aplicando montaje normal de la muestra . . . . .	48
15	Imágenes de montaje de partículas en húmedo . . . . .	49
16	Accesorios disponibles en el mercado para la dispersión de polvos . . . . .	51
17	Compresor de aire para la generación de aerosoles . . . . .	51
18	Fotomicrografías de diferentes soluciones de polvos ambientales preparadas a 0.10, 0.25 y 0.50 % w/v en metanol . . . . .	52
19	Fotomicrografía de polvos ambientales y su imagen correspondiente con extracción de fondo . . . . .	55
20	Imagen BSE de las partículas de un filtro de alto volumen y su correspondiente imagen segmentada y coloreada en función del espectro de rayos X adquirido . . . . .	63
21	Canales de rayos X ignorados durante el proceso de clasificación de espectros . . . . .	67
22	Resultados de imágenes clasificadas con diferentes valores de fiabilidad . . . . .	68
23	Resultados del proceso de retoque de imágenes . . . . .	74
24	Comparación de tres diferentes espectros correspondientes a las especies denominadas SiO, SiO <sub>2</sub> y SiO <sub>3</sub> . . . . .	76
25	Segmentación de partículas atribuida a diferencias en la morfología de la partícula . . . . .	78

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
26	Segmentación de partículas atribuida a diferencias en la morfología y diferencia de número atómico promedio de las especies presentes . . . . .	79
27	Depuración de espectros de una de las especies del catálogo utilizado en la clasificación de las partículas atmosféricas . . . . .	80
28	Identificación de dos de las especies del catálogo utilizado en la clasificación de las partículas atmosféricas . . . . .	82
29	Clasificación automática de las especies del catálogo identificadas como ortoclasa . . . . .	84
30	Concentración de PST en las muestras consideradas en el estudio . . . . .	88
31	Concentración histórica de PSTs de la región geográfica considerada en el estudio . . . . .	89
32	Comparación de la ocurrencia de partículas de origen natural y la concentración de PST de las muestras consideradas en el estudio . . . . .	90
33	Concentración de Pb en las muestras estudiadas . . . . .	92
34	Concentración histórica de Pb en PSTs de la región geográfica considerada en el estudio . . . . .	93
35	Comparación de la ocurrencia de partículas naturales entre las muestras analizadas y el Material de Referencia Certificado . . . . .	94
36	Difractograma del Material de Referencia Certificado . . . . .	96

## NOMENCLATURA

SEM	Scanning Electron Microscope. Microscopio Electrónico de Barrido (por sus siglas en inglés).
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy. Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X o Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (por sus siglas en inglés)
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido con microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (por sus siglas en inglés).
MLA	Mineral Liberation Analyser. Analizador de liberación de Minerales (por sus siglas en inglés).
PST	Partículas suspendidas totales
PM <sub>10</sub>	Partículas con diámetros aerodinámicos menores de 10 µm
PM <sub>2.5</sub>	Partículas con diámetros aerodinámicos menores de 2.5 µm
PM <sub>1</sub>	Partículas con diámetros aerodinámicos menores de 1 µm
USEPA	United States Environmental Protection Agency. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (por sus siglas en inglés).
DOF	Diario Oficial de la Federación de los Estados Unidos Mexicanos
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
INE	Instituto Nacional de Ecología
SINAICA	Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire

## NOMENCLATURA (Conclusión)

CENICA	Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
EMA	Entidad Mexicana de Acreditación
BSE	Back Scattered Electrons. Electrones retrodispersados (por sus siglas en inglés).
Touch Up	Retoque de imágenes utilizado durante el procesamiento final de las imágenes, se efectúa de forma manual por el operador.
CRM	Certified Reference Material. Material de Referencia Certificado (por sus siglas en inglés).
NOM	Norma Oficial Mexicana.
SOMA	Sistema de evaluación del Origen de las partículas en Muestras Ambientales.
Cps	Cuentas por segundo.
NAA	Neutron Activation Analysis. Análisis por Activación de Neutrones (por sus siglas en inglés).
WDXRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (por sus siglas en inglés).
CCSEM-EDS	Computer-Controlled SEM-EDS. Análisis SEM-EDS automatizado controlado por computadora (por sus siglas en inglés).
PCA	Principal Component Analysis. Análisis estadístico por componentes principales (por sus siglas en inglés).

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

En años recientes se ha incrementado el interés en los estudios de caracterización del polvo suspendido en el aire de ciudades con actividades industriales debido a que constituyen uno de los principales contaminantes de la atmósfera. Aunque existen una gran cantidad de trabajos enfocados a cuantificar los componentes del material particulado, poco se ha hecho por identificar las características de las partículas que componen el polvo atmosférico.

Como es de esperarse, cada centro urbano posee una población de partículas atmosféricas caracterizada por la geografía y geología del lugar, así como por la actividad industrial, económica y social que se desarrolla en el entorno.

Durante la última década del siglo pasado, en una ciudad del suroeste del estado de Coahuila, una empresa privada del ramo minero metalúrgico preocupada por el impacto de sus procesos sobre el medio urbano, emprendió

un proyecto enfocado al monitoreo de Partículas Suspensas Totales (PST). Con el tiempo, el alcance del proyecto creció hasta buscar la identificación de las partículas considerando su morfología y composición elemental para identificar asociaciones con las correspondientes fuentes emisoras.

Desde el 2008 este trabajo se ha desarrollado alrededor de la caracterización de los polvos atmosféricos provenientes de la red de monitoreo ambiental de la empresa mencionada, aplicando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS, por sus siglas en inglés).

Los parámetros actuales de este proceso analítico, así como el tiempo y costo por análisis no favorecen la implantación de una metodología como un método rutinario de caracterización de las partículas.

Con el fin de optimizar la metodología de medición se han estudiado varias alternativas operativas; entre ellas, la que mejores ventajas ofrece en relación a tiempo y costo de análisis es la aplicación de un software especializado de medición de minerales denominado Mineral Liberation Analyser (MLA por sus siglas en inglés), de FEI Company™ que permite automatizar la adquisición de imágenes en el microscopio electrónico de barrido y registrar los espectros de energía dispersiva de rayos X de las muestras de material particulado.

La implementación de esta metodología (SEM-EDS-MLA) para la caracterización de los polvos atmosféricos en la región suroeste del estado de Coahuila es la temática de este trabajo de tesis.

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

Las partículas suspendidas, también conocidas como material particulado atmosférico o aerosol atmosférico, son una mezcla compleja de materiales sólidos y líquidos suspendidos en el aire que pueden variar significativamente en tamaño, forma y composición química dependiendo fundamentalmente de su origen.

El tamaño de estas partículas varía desde 0.005 hasta 100  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico. Las partículas pueden tener un origen natural (como la materia mineral emitida en áreas áridas o la polinización de las plantas) o antropogénico (aquellas ligadas a emisiones en zonas urbanas e industriales).

El interés por el estudio de las partículas atmosféricas radica en sus efectos nocivos para la salud, los cuales están determinados por el nivel de exposición y la toxicidad de las sustancias químicas presentes.

El estudio y la regulación de las partículas empezó centrándose en las partículas suspendidas totales (PST) definidas como aquellas que poseen un

diámetro aerodinámico menor a 50  $\mu\text{m}$  medidas con un equipo de muestreo de alto volumen. (Zuk et al., 2007)

Posteriormente la atención se centró en las partículas con diámetros aerodinámicos menores de 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) y actualmente, en las partículas finas y ultrafinas, es decir, las menores de 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_1$ ), respectivamente.

En los Estados Unidos de América la regulación de las PST empezó en 1971, en 1987 se agregaron las normas para las  $\text{PM}_{10}$  y en 1997 y para las  $\text{PM}_{2.5}$  (USEPA, 2006).

En México, la norma que regula los niveles de  $\text{PM}_{10}$  entró en vigor en 1994 y fue modificada en 2005 cuando se incluyeron las  $\text{PM}_{2.5}$  (DOF, 2005). La Secretaría de Salud es el órgano responsable de evaluar la evidencia de los impactos de la contaminación atmosférica sobre la salud de la población y establecer los límites permisibles de concentración de los contaminantes en aire ambiente.

Los gobiernos estatales con apoyo técnico de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) son los facultados para medir y evaluar los niveles de los contaminantes en la atmósfera a través de redes de monitoreo de la calidad del aire. La Tabla I presenta los valores establecidos para las partículas atmosféricas.

**TABLA I**  
**VALORES NORMADOS PARA EL CONTENIDO DE PARTÍCULAS**  
**ATMOSFÉRICAS EN MÉXICO (SEMARNAT, 2005)**

Contaminante	Valores límite			Normas oficiales mexicanas
	Exposición aguda		Exposición crónica Concentración y tiempo promedio	
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable		
Partículas suspendidas totales (PST)	210 $\mu\text{g m}^{-3}$ (24 horas)	2% de mediciones al año	-	Modificación a la NOM-025-SSA1-1993 (Diario Oficial de la Federación, 2005)
Partículas menores de 10 micrómetros (PM <sub>10</sub> )	120 $\mu\text{g m}^{-3}$ (24 horas)	2% de mediciones al año	50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (promedio aritmético anual)	
Partículas menores de 2.5 micrómetros (PM <sub>2.5</sub> )	65 $\mu\text{g m}^{-3}$ (24 horas)	2% de mediciones al año	15 $\mu\text{g m}^{-3}$ (promedio aritmético anual)	

Los contaminantes que se miden en las estaciones de monitoreo ambiental son PST, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, ozono (O<sub>3</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>).

### 2.1 Acción de los contaminantes atmosféricos.

Las partículas producen deterioro en la calidad del aire, influyen en el clima, reducen la visibilidad y presentan efectos adversos en la salud humana. Su deposición contribuye a la acidificación y eutrificación de aguas y suelos, y en ambientes urbanos producen deterioro de edificios y monumentos. (Zuk et al., 2007).

Numerosos estudios epidemiológicos han demostrado que en áreas urbanas existe una clara asociación entre ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares y la concentración de partículas en aire ambiente. Los efectos de las partículas sobre la salud humana dependen de su tamaño y de las propiedades físicas y químicas de las partículas (Harrison & Yin, 2000. Harrison, 2004) y pueden ser desde síntomas agudos, como dolor de cabeza e irritación de los ojos, hasta enfermedades respiratorias y cardiovasculares, incluyendo la muerte prematura. Esta diversidad de efectos depende de factores como la concentración y composición química de las partículas, así como de la susceptibilidad del individuo expuesto y el tiempo de exposición.

Se sabe que entre más pequeñas sean las partículas, pueden penetrar con mayor facilidad hasta el interior de los pulmones. Las  $PM_{10}$  pueden entrar directamente al aparato respiratorio y depositarse en sus diferentes regiones, mientras que las  $PM_{2.5}$  pueden llegar a la región alveolar. Las partículas suspendidas son capaces de interferir con uno o más mecanismos de defensa del aparato respiratorio, o actuar como vehículo de sustancias tóxicas absorbidas o adheridas a su superficie. En varios estudios llevados a cabo en Estados Unidos y en Europa se ha encontrado que la exposición prolongada a las partículas menores a  $2.5 \mu m$  aumenta el riesgo de mortalidad por cáncer pulmonar y enfermedades cardiopulmonares (Pope et al., 2002. Dockery et al, 1993).

En general, diversos estudios científicos han relacionado la exposición a las

PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> con efectos a la salud incluyendo agravación del asma, aumento de los síntomas respiratorios como tos y respiración difícil o dolorosa, bronquitis crónica y reducción de la función pulmonar, entre otras consecuencias (USEPA, 2003).

La característica más estudiada del material particulado es su tamaño, sin embargo, algunos estudios han demostrado que si se considera su morfología y composición química es posible clasificarlas como naturales o antropogénicas, y en numerosos casos asociarlas a su fuente de origen (Aragón et al., 2000, 2002. Campos-Ramos et al., 2009. Alfaro & Barajas, 2008).

## **2.2 Redes de monitoreo de la calidad del aire.**

Las redes de monitoreo ambiental se conforman por una serie de estaciones ubicadas estratégicamente en zonas urbanas, donde se encuentran instalados equipos de muestreo y medición de gases y partículas. Su ubicación geográfica es de especial importancia para garantizar la representatividad del muestreo y así caracterizar adecuadamente el nivel de la contaminación atmosférica en una región específica.

En México existen más de 50 localidades que cuentan con redes o estaciones de monitoreo que funcionan de manera independiente y que son operadas por entidades que van desde gobiernos municipales hasta empresas privadas. El Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire (SINAICA) es un programa que reúne y difunde a través del sitio web del Instituto Nacional

de Ecología (INE) los datos generados por las principales redes automáticas de monitoreo atmosférico de la República Mexicana para dar a conocer la situación actual e histórica de la calidad del aire de diferentes ciudades del país (Zuk et al., 2007)

En el año de 1988, en una localidad del suroeste del estado de Coahuila, se dio inicio con las mediciones de PST por parte de una entidad de la iniciativa privada hacia el interior de sus instalaciones; como preludio a la entrada en vigor de la norma oficial mexicana en materia de calidad del aire. Posteriormente, en Marzo de 1990 comenzaron a efectuarse mediciones hacia el exterior de la empresa para conocer la concentración de partículas atmosféricas en el entorno.

Con el tiempo, la infraestructura de la red de monitoreo creada por la empresa creció de manera importante hasta alcanzar en la actualidad un total de 8 estaciones, instaladas conforme a características climáticas del lugar, dirección del viento y vientos dominantes. La ubicación geográfica de las estaciones de monitoreo fue resultado de las recomendaciones del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), área perteneciente al INE, organismo del sector medio ambiente de la SEMARNAT, perteneciente al gobierno federal.

El proceso de monitoreo incluyó la cuantificación total de metales pesados en las partículas impactadas en los filtros de alto volumen aplicando un protocolo de prueba acreditado por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA),

que se basa en los métodos de referencia IO-3.4 e IO-3.1 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, Junio 1999).

La información generada por la red de monitoreo de la empresa ha conformado una extensa base de datos del material particulado que ha permitido conocer la contribución de los procesos de la empresa a la contaminación del medio urbano de la localidad.

### **2.3 Caracterización de partículas ambientales.**

Las partículas ambientales suelen ser caracterizadas de forma manual con un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). W. Petruk describió un método generalizado de caracterización de polvo ambiental colectado en filtros de membrana de policarbonato aplicando SEM-EDS (Petruk, 2000. Petruk et al., 1997).

Más recientemente; se han publicado diversos estudios de caracterización de polvo ambiental, los cuales tienen diferentes objetivos en función del área de aplicación, lo cual habla de la aceptación de esta técnica en la investigación de la composición del polvo ambiental (Samara et al., 2005. Sayito et al., 2008. Gilardoni et al., 2004. Sharma et al. 2009. Haapala, 1998)

En México, A. Aragón y colaboradores (A. Aragón et al, 2000, 2002, 2009) han efectuado diversos estudios de caracterización de partículas atmosféricas en las ciudades de San Luis Potosí, México D.F., Querétaro y recientemente

Colima, en donde ha podido asociar a los contaminantes y su morfología con las fuentes de emisión de las áreas de estudio. La caracterización del polvo atmosférico se realiza mediante SEM-EDS. Posteriormente, la correlación entre el tipo de polvo atmosférico característico de los lugares estudiados, su dispersión en el ambiente y sus probables fuentes emisoras se establece mediante análisis estadístico.

La aplicación de herramientas estadísticas de variables múltiples ha probado su funcionalidad en diferentes estudios relacionados con la caracterización del material particulado tal y como lo confirman Alfaro-Barbosa y sus colaboradores (Alfaro-Barbosa et al, 2008) en su estudio sobre la caracterización quimiométrica de material particulado del área metropolitana de Monterrey.

Incentivados por estos resultados y considerando que se contaba con la infraestructura necesaria, la empresa inició en el 2008 un proyecto ambiental encaminado a la caracterización del material particulado prevaleciente en la ciudad; en el cual se venían monitorizando PST's y metales pesados desde años atrás. La importancia de este proyecto radica en la posibilidad de identificar asociaciones con posibles fuentes emisoras que conlleven a establecer mejoras en los sistemas de control de la emisión de contaminantes a la atmósfera.

En el transcurso de tiempo en el que se desarrolló este proyecto de tesis, una nueva búsqueda de aplicaciones de la metodología SEM-EDS en el análisis de partículas atmosféricas, mostró que esta técnica ha ganado notoriedad en

estudios atmosféricos y ambientales. La ventaja analítica del análisis individualizado de cada partícula ofrece ventajas que permiten la determinación de la concentración de material particulado, las distribuciones de tamaño de partícula, morfología y mezclas químicas internas. A partir de estos datos, puede determinarse la prevalencia relativa de distintos tipos de partículas lo que puede ser utilizado en la atribución de fuentes de origen (Wagner et al., 2012). Adicionalmente, ya se menciona el análisis automatizado por SEM-EDS, conocido como SEM-EDS controlado por computadora (Computer-Controlled SEM-EDS, CCSEM-EDS por sus siglas en inglés), que representa una ventaja tal y como se discute en este trabajo de tesis, porque permite el análisis de una mayor población de partículas.

Existen también recientes desarrollos en la microscopía electrónica de barrido que han producido instrumentos de mesa con una resolución de imagen razonable y a un menor costo comparado con el equipo convencional. Wilkinson y sus colaboradores proponen una técnica de análisis utilizando un sistema SEM-EDS de mesa para el estudio de partículas de zonas urbanas, rurales e industriales (Wilkinson et al., 2011) discutiendo las ventajas de esta opción más económica pero limitada para detectar elementos más ligeros que el sodio (como carbón, nitrógeno y oxígeno); comparando contra los equipos tecnológicamente más avanzados. En su estudio analizaron una pequeña población de partículas y las clasificaron según su tamaño ( $PM_{10}$  o  $PM_{2.5}$ ), posteriormente las agruparon por similitud espectral y compararon sus espectros EDS con una referencia a fin de identificar posibles fuentes de origen.

Una metodología similar se aplica en este trabajo de tesis.

El análisis estadístico por componentes principales (PCA por sus siglas en inglés) sigue siendo una herramienta utilizada. Wilkinson y colaboradores utilizaron un microscopio de mesa para caracterizar material particulado por SEM-EDS, y aplicaron PCA para identificar las diferencias en la composición elemental de las partículas en función del tiempo y el lugar de recolección. El estudio se llevó a cabo en una rotonda de alto tráfico vehicular en Uppsala, Suecia (Wilkinson et al, 2013).

Moroni y sus colaboradores propusieron un estudio integrado para la identificación de las fuentes de origen de material particulado, que se basó en la aplicación de PCA a los resultados de análisis químico general de la muestra y el análisis individual de partículas por SEM-EDS. El método se aplicó en muestras de partículas muestreadas a diferentes alturas en la atmósfera, en la zona urbana y regional cerca de Terni, Italia. En este estudio se resalta la valiosa contribución del análisis individual de cada partícula por SEM-EDS (Moroni et al.2012).

Desde el punto de vista de estudios de caracterización de material particulado en zonas específicas de estudio, la técnica SEM-EDS, como herramienta de análisis ofrece ventajas con respecto a otras técnicas analíticas que tienden a ignorar la heterogeneidad de las partículas, y en el que el análisis individual puede aportar mayor información (Saikia & Ninomiya, 2011). Chithra y Nagendra identificaron la diferencia entre partículas analizadas al interior y exterior de un edificio escolar en Chennai (Madras), India (Chithra & Nagendra,

2013).

Como queda demostrado, lo que inicialmente se propuso como un método alternativo de análisis, poco a poco se ha ido consolidando como una herramienta poderosa para identificar características individuales de las partículas que proporcionan mayor información del entorno estudiado.

## **2.4 Fundamento teórico.**

En general, los estudios sobre la especiación química del material particulado suspendido en la atmósfera utilizando las técnicas de análisis elemental como Espectroscopía de Absorción Atómica o Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente buscan obtener la composición química (o contenido de metales) de las partículas suspendidas totales. Sin embargo, existen pocos estudios que proporcionen información sobre las partículas suspendidas en el aire a nivel individual.

Los estudios de caracterización de aerosoles ambientales aplicando SEM-EDS se basan en el análisis individual de las características químicas y morfológicas de cada partícula. Además de la forma y el tamaño de cada partícula, el espectro de rayos X por dispersión de energía proporciona la composición química y la asociación entre elementos. Lo anterior permite identificar algunas de las especies químicas presentes en la muestra para su posterior clasificación como partículas ambientales naturales o antropogénicas.

El procedimiento analítico que inicialmente se aplicó para el desarrollo del

proyecto ambiental mediante SEM-EDS requirió un total de 10 a 20 días como tiempo promedio de estudio por cada muestra de interés, resultando ineficiente e insuficiente para cubrir el alcance del proyecto. Lo anterior derivó en la búsqueda de alternativas para agilizar los estudios e incrementar el número de muestras tratadas.

### **2.5 Automatización de los estudios de SEM-EDS.**

A principios del 2006 la empresa privada que desarrolla el proyecto ambiental, adquirió un software especializado denominado Mineral Liberation Analyser (MLA por sus siglas en inglés) de FEI Company<sup>TM</sup>, cuya función es controlar en línea el microscopio electrónico de barrido para capturar y analizar imágenes de la muestra y registrar los espectros de energía dispersiva de rayos X obtenidos mediante EDS, de forma automática. El sistema MLA es un software que hasta ahora se ha enfocado de manera general a estudios mineralógicos.

En los estudios mineralógicos se mide el porcentaje de **cada mineral en cada partícula de la muestra** para determinar la cantidad de minerales (análisis modal), su grado de liberación, la asociación mineral y la caracterización de minerales preciosos. Todos estos parámetros son fundamentales para la optimización y diseño de plantas de beneficio y metalúrgicas. Desde el inicio de su aplicación, el MLA ha permitido automatizar la determinación cuantitativa de la liberación de minerales y agilizar los estudios

mineralógicos.

Si se considera que los estudios mineralógicos y la caracterización de polvos ambientales presentan metodologías análogas (ambas se basan en el análisis individual de una gran cantidad de partículas para obtener resultados estadísticamente semejantes a un nivel de confianza definido), es factible implementar el sistema MLA a los estudios de caracterización de partículas atmosféricas. Esto permite automatizar el proceso de adquisición y análisis de imágenes del microscopio electrónico y la obtención individualizada de los espectros de energía dispersiva de rayos X de las partículas, obteniendo las siguientes ventajas:

1. Automatización y estandarización del proceso analítico.
2. Disminución de los tiempos de análisis con la consecuente optimización de recursos humanos y de infraestructura.
3. Mayor población de partículas analizadas lo que representa mayor representatividad y aleatoriedad.

Considerando lo anteriormente expuesto, este trabajo propone el desarrollo y la implementación de la metodología automatizada SEM-EDS-MLA en la caracterización del material particulado prevaleciente en una ciudad al suroeste del estado de Coahuila.

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS.**

En este trabajo se propuso optimizar el proceso de caracterización de partículas atmosféricas mediante la aplicación del sistema MLA, para automatizar la adquisición de imágenes y la obtención de los espectros EDS. Lo anterior conlleva el planteamiento de la siguiente hipótesis y objetivos como base para el desarrollo de este trabajo.

#### **3.1 Hipótesis.**

La automatización del análisis de imágenes acoplado a SEM-EDS para la caracterización de partículas individuales de aerosoles atmosféricos produce mejor reproducibilidad de resultados y representatividad de las partículas, con un menor tiempo de análisis, con respecto al método de referencia.

#### **3.2 Objetivo general.**

Caracterizar química y físicamente partículas contenidas en aerosoles

atmosféricos aplicando el sistema SEM-EDS-MLA.

### **3.3 Objetivos específicos.**

1. Automatizar el proceso de caracterización de muestras de polvo atmosférico mediante SEM-EDS-MLA.
2. Optimizar el método de preparación de muestra para facilitar el análisis de imágenes del software.
3. Seleccionar las mejores condiciones de medición del sistema SEM-EDS-MLA (método de adquisición del microanálisis, valores de fiabilidad del MLA y condiciones del SEM).
4. Comparar los resultados de la metodología propuesta con resultados de análisis químicos cuantitativos y establecer asociaciones entre elementos químicos mediante análisis estadístico.
5. Establecer diferencias entre partículas de origen natural y de origen antropogénico con base en la morfología y la composición química y mineralógica.
6. Efectuar un análisis de la información para establecer o asociar probables fuentes de origen y/o emisión de los materiales identificados en el estudio.

Lo anterior requiere conocer las características y funcionamiento analítico del software MLA para poder adaptar y optimizar las condiciones operativas del analizador al proceso de caracterización de partículas atmosféricas.

## **CAPÍTULO 4**

### **METODOLOGÍA**

#### **4.1 Muestreo y análisis químico de PST.**

Las muestras de partículas suspendidas totales fueron colectadas en 5 de las estaciones de medición de la red de monitoreo ambiental de un centro urbano localizado al Suroeste de Coahuila, la cual fue instalada por la empresa patrocinadora de este estudio, donde se contempló una distribución estratégica de los puntos de evaluación en el entorno urbano.

##### **4.1.1 Muestreo.**

Los muestreos de las PST se llevaron a cabo conforme a la Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT/1993, la recolección de las muestras se efectuó con equipos para muestreo de partículas suspendidas totales de flujo de masa controlado, marca Andersen Instruments Inc., modelo GS2310. El flujo de succión manejado durante todo el proceso de muestreo fue de 1.3 a 1.4  $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$  con 4 horas de operación continua. En los muestreos se utilizaron

filtros de fibra de vidrio de 20.3 x 0.2 x 25.4 cm, con un área expuesta de 406.5 cm<sup>2</sup> y con eficiencia de recolección de 99% para partículas de 0.3 µm de diámetro.

El filtro colector de las PST se pesó antes y después del muestreo para posteriormente cuantificar el peso total de partículas captadas y referirlas al volumen total de aire muestreado, calculado a condiciones estándar (25°C y 1 atm de presión). Finalmente se calculó la concentración de PST en µg m<sup>-3</sup>.

#### **4.1.2 Selección de las muestras.**

La red de estaciones de monitoreo de la empresa ha mantenido una medición continua de PST's en los últimos 10 años. Durante todo este periodo de tiempo se ha ido conformando una extensa base de datos y un inventario muy amplio de muestras de PST, obtenidas bajo diferentes condiciones climatológicas, ambientales y de operación del entorno evaluado.

Del inventario de muestras de filtros de alto volumen, se consideró un año completo de monitoreo de partículas suspendidas totales de cinco de las estaciones distribuidas en la ciudad (ver Figura 1). El año seleccionado fue el inmediato anterior al inicio de este proyecto que corresponde al 2009. La frecuencia de muestreo de las estaciones fue semanal con lo que se obtuvo un total de 260 muestras en el año.

Después de revisar los materiales disponibles se seleccionó una muestra de cada estación correspondiente a los meses de Febrero, Abril, Junio, Julio,

Octubre y Diciembre del 2009, cuidando que los muestreos correspondieran al mismo día en las cinco estaciones. Para la validación del método las muestras se evaluaron por duplicado para completar un total de 60 estudios de las muestras problema.



**Figura 1. Distribución de las estaciones de monitoreo de polvos ambientales en el entorno urbano estudiado.**

El muestreo de 30 diferentes especímenes de un total de 260 muestras disponibles equivale a un porcentaje de error de 17%. Este valor es informativo y se obtuvo aplicando la siguiente ecuación.

$$n = \frac{Z^2 pqN}{NE^2 + Z^2 pq} \quad E = \sqrt{\frac{Z^2 pq(N-n)}{nN}} \quad (1)$$

La ecuación (1) aplica para poblaciones finitas, considerando un nivel de confianza del 95% de una distribución normalmente distribuida ( $Z = 1.96$ ) y con una máxima variabilidad en la población ( $p = q = 0.5$ ). (Larios, 1998).

### 4.1.3 Determinación de metales en las muestras de PST

La concentración total de metales en las muestras de PST se cuantificó en el laboratorio analítico de la empresa, aplicando un protocolo de prueba acreditado por la EMA y que se basa en los métodos de referencia IO-3.4 e IO3.1 de la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (USEPA, Junio 1999). A continuación se describe brevemente el procedimiento aplicado:

El filtro obtenido del muestreo de partículas fue sub-muestreado en el laboratorio para considerar un décimo del total del filtro. Esta porción se sometió a digestión ácida (5.55 %v HNO<sub>3</sub> / 16.75 %v HCl), refluendo suavemente la solución con ayuda de un vidrio de reloj durante por 30 min., sin llegar a sequedad. El digerido se diluyó con 10 ml de agua y se dejó reposar 30 min. La solución obtenida de la digestión se transfirió a una jeringa equipada con un filtro en forma de disco con abertura de 0.45 µm y se dispensó totalmente en un matraz volumétrico de 20 ml, se aforó con agua y se analizó por Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés).

Mediante cálculos simples, los resultados de concentración de metales obtenidos se corrigieron tomando en cuenta el volumen total de aire muestreado para obtener la concentración en unidades de µg metal m<sup>-3</sup>. Los elementos que se cuantificaron de manera rutinaria en los análisis químicos de los filtros fueron As, Cd, Fe, Pb, S, Zn, Ag, Sb, Bi, Se, Te y Cu.

Debido a que el equipo empleado en la recolección de muestra de PST está

diseñado para succionar a través de un filtro una cantidad determinada y fija de aire ambiente hacia el interior de una coraza de protección, todas las partículas de la población tienen la misma probabilidad de ser colectadas. Por lo anterior, la porción seleccionada del filtro para el análisis es representativa de la totalidad de la muestra, variando únicamente la cantidad de polvos a analizar en función del tamaño de la porción considerada para el análisis.

Finalmente, los residuos generados de las mediciones analíticas aquí descritas (soluciones ácidas) se disponen de acuerdo al procedimiento interno del laboratorio donde se llevaron a cabo los análisis; específicamente, las soluciones de filtros de alto volumen son dispuestas al drenaje que conduce a la planta de tratamiento de agua de la empresa.

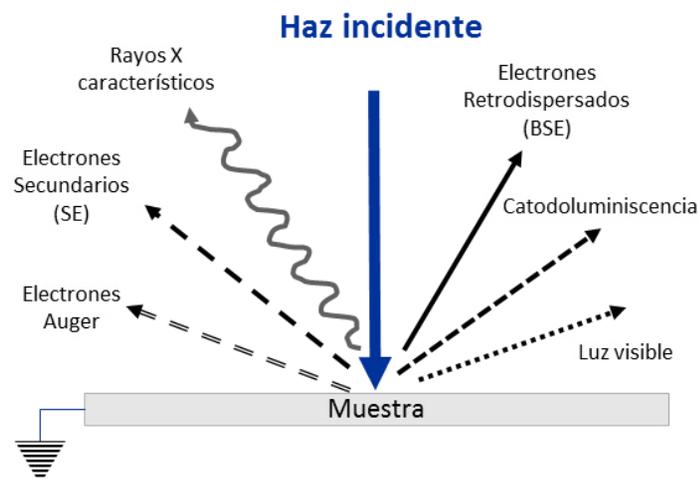
#### **4.2 Descripción de la técnica de SEM-EDS.**

El microscopio electrónico puede ser utilizado para obtener imágenes a grandes magnificaciones de casi todos los materiales. Si se emplea en combinación con un espectrómetro de energía dispersiva, también permite conocer los elementos presentes en secciones específicas de una muestra. Esta combinación de atributos resulta en una herramienta analítica muy versátil y atractiva para la caracterización de materiales.

A diferencia de los microscopios ópticos, que forman la imagen a partir de la luz reflejada sobre la superficie de una muestra, los microscopios electrónicos utilizan electrones para la formación de la imagen. Los electrones tienen una

longitud de onda mucho más corta que los fotones de luz, lo que les da la capacidad de generar imágenes de una mayor resolución (Dufek, 2005).

El haz de electrones más comúnmente utilizado en los microscopios electrónicos es el que se genera por emisión termoiónica a partir de un cátodo o filamento de tungsteno. Cuando los electrones interactúan con la muestra se producen varios tipos de señales que se utilizan para examinar diferentes características de la muestra como topografía de la superficie, cristalografía, composición, etc. La Figura 2 esquematiza algunas de estas señales (Skoog, 2008).



**Figura 2. Diagrama de algunas de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido.**

En el microscopio electrónico de barrido convencional se consideran solo tres de estas señales: los electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés), los electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés) y la emisión de rayos X.

#### **4.2.1 Señales por electrones secundarios.**

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se clasifican como interacciones *elásticas* e interacciones *inelásticas*. Las elásticas afectan las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren de manera significativa sus energías. Las inelásticas resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido.

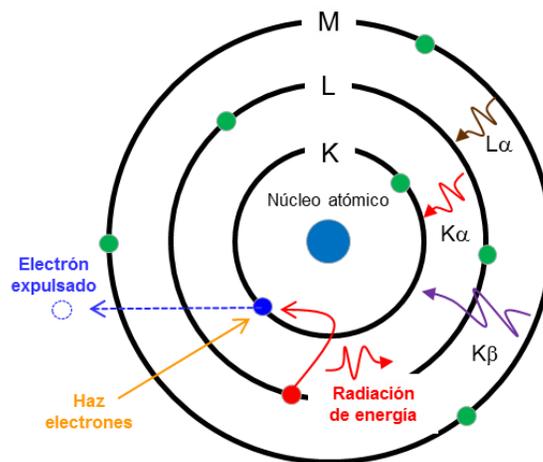
Los SE son electrones de baja intensidad (decenas de eV) que resultan de interacciones inelásticas del haz primario con la muestra. Un electrón primario cede parte de su energía a un electrón (generalmente del nivel K) de un átomo de la muestra y se desprende del mismo. Este electrón desprendido (electrón secundario) produce imágenes de alta resolución de la superficie del material lo que permite su análisis morfológico y topográfico. (Goodhew, 2001. Goldstein, 2003).

#### **4.2.2 Señales por electrones retrodispersados.**

Los BSE son aquellos electrones que son reflejados o retrodispersados por interacciones del haz de electrones con los átomos del espécimen. Los elementos más pesados (de alto número atómico) aparecen más brillantes en la imagen debido a que retrodispersan electrones más enérgicamente que los elementos ligeros. Los BSE se utilizan para detectar el contraste entre las zonas con composiciones químicas diferentes. Esta posibilidad permite efectuar análisis de imágenes utilizando la composición elemental del espécimen de estudio (Goodhew, 2001. Goldstein, 2003).

### 4.2.3 Rayos X característicos.

Las vacancias dejadas por la generación de los electrones secundarios (electrones de las capas internas del átomo) son ocupadas por electrones de las capas externas a través de un conjunto limitado de transiciones electrónicas que permite al átomo relajarse a su estado basal. Las energías de los electrones en los diferentes niveles atómicos al igual que las diferencias energéticas entre las capas de electrones están claramente definidas con valores característicos de un elemento específico. Cuando las vacancias de los electrones de las capas internas son ocupadas por electrones de las capas externas, el excedente de energía se emite en forma de rayos X de energía determinada, permitiendo la identificación de los elementos presentes en la muestra y su semi-cuantificación. La Figura 3 muestra un esquema del proceso de generación de rayos X en el espécimen (Severin, 2004).



**FIGURA 3. Esquematación del proceso de generación de rayos X característicos.**

El análisis de los rayos X característicos genera información elemental que

permite la identificación cualitativa y cuantitativa de regiones de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1  $\mu\text{m}$  de profundidad de un espécimen bajo condiciones normales de operación.

Existen varias maneras de presentar la información analítica cualitativa obtenida a partir de un espécimen. El método seleccionado dependerá de cuál de los tres tipos de información se requiere:

- (a) Análisis de una región seleccionada de composición químicamente homogénea (análisis puntual o spot). El haz de electrones se posiciona sobre el punto a analizar. Los rayos X se colectan durante el tiempo que sea necesario y se determina la composición del punto seleccionado, que corresponde a un volumen de muestreo de aproximadamente 1  $\mu\text{m}^3$ .
- (b) Análisis general de una parte o la totalidad de la muestra (análisis de área). El haz de electrones se barre sobre un área específica de interés previamente seleccionada en la imagen y se colectan los rayos X. El área de medición depende de la magnitud de la heterogeneidad química de la muestra. La composición obtenida corresponde a un promedio del área analizada.
- (c) Análisis para determinar la variación de la composición dentro de una región de la muestra en forma de mapeo (Goodhew, 2001. Goldstein, 2003), en donde se examina la variación de la composición química de una muestra efectuando varios análisis sobre el área de interés. El análisis se efectúa seleccionando la señal de rayos X de un elemento de interés y

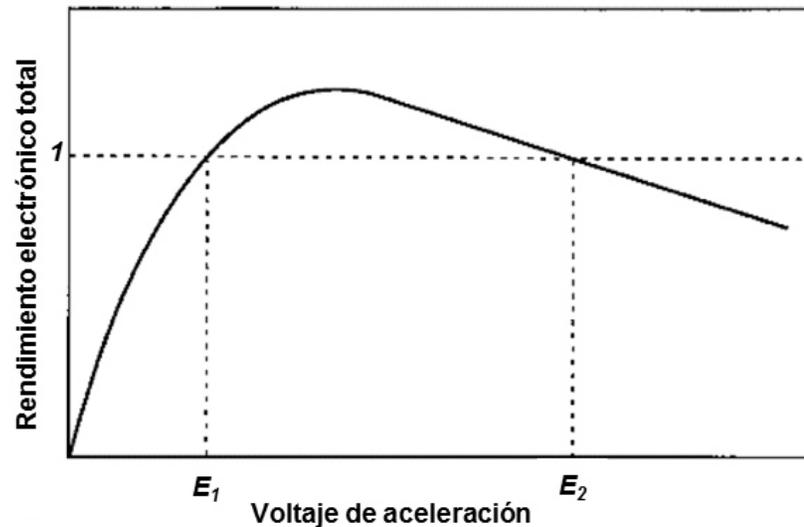
mostrar su intensidad mientras el haz de electrones barre la muestra. El resultado puede ser una línea que muestra la variación de la presencia de un elemento o bien, un mapa de concentración de color donde éste se localiza. Esta técnica facilita encontrar regiones donde hay un cambio significativo en la concentración de un elemento, sin embargo, no es posible obtener un análisis exacto ya que el haz de electrones escanea por poco tiempo cada punto de interés. (Goodhew, 2001. Goldstein, 2003).

#### **4.2.4 Eliminación de cargas en muestras no conductoras.**

Para una inspección efectiva de la muestra en el microscopio electrónico es necesario que la superficie del espécimen sea eléctricamente conductora. Cuando un espécimen es bombardeado con electrones de alta energía, por cada electrón que incide sobre el espécimen existe un rendimiento  $\eta$  de BSE y  $\delta$  de SE.  $\eta$  y  $\delta$  son conocidos como el *coeficiente de electrones retrodispersados* y el *coeficiente de electrones secundarios* respectivamente, y se refieren al número de electrones retrodispersados y secundarios emitidos del espécimen por cada electrón incidente (o electrón primario).

La Figura 4 muestra la variación del rendimiento electrónico total ( $\eta + \delta$ ) con respecto al voltaje de aceleración del haz de electrones aplicado en el microscopio (Goodhew, 2001. Goldstein, 2003). De acuerdo con esta curva, existen solo dos voltajes de aceleración para la operación en el microscopio donde el rendimiento es unitario y por consiguiente los electrones emitidos abandonan la superficie del espécimen en la misma proporción con la que la

impactan. Para la mayoría de los materiales, estos dos voltajes ( $E_1$  y  $E_2$ ) están en el rango de 1 a 5 keV, los cuales son muy inferiores a los voltajes normales de operación del microscopio.



**FIGURA 4.** Efecto del voltaje de aceleración sobre el rendimiento electrónico total ( $\eta + \delta$ ).

Consecuentemente, durante la operación normal del microscopio electrónico se presenta un exceso de electrones depositándose en la superficie del espécimen. Si los electrones excedentes no son disipados a tierra, la superficie se cargará negativamente ocasionando que los electrones del haz primario sean repelidos y desviados de su ruta normal, formándose entonces una imagen distorsionada.

De lo anterior se puede deducir que para el estudio de especímenes metálicos no existe dificultad, ya que no se presenta esta problemática, sin embargo, en el análisis de materiales no conductores es necesario implementar

estrategias para evitar que su superficie se cargue negativamente. La más común es recubrir la muestra con una capa delgada conductora (~ 10 nm) de oro utilizando la técnica de Pulverización Catódica (Sputtering Coating) o bien de carbón el cual se deposita rápida y fácilmente por Evaporación Térmica en Vacío (Vacuum Thermal Evaporation) (Reed, 2005)

Una vez que la muestra se encuentra debidamente preparada, se coloca en un portamuestras especial y se introduce al microscopio electrónico. Durante el análisis, la muestra es barrida por el haz de electrones finamente enfocado para generar las imágenes de SE y BSE y obtener los espectros de energía dispersiva de rayos X para su posterior caracterización.

La principal característica del microscopio electrónico de barrido es la obtención de imágenes con una alta profundidad de campo, generando un aspecto tridimensional, que resulta muy útil en el estudio de las características morfológicas y topográficas de la muestra.

#### **4.3 Descripción del software MLA (FEI Company™).**

En el pasado, se desarrollaron una gran cantidad de sistemas para estudios de liberación de minerales, sin embargo, su aplicación en la industria estaba limitado por el alto costo y la dificultad para obtener la información.

Los avances tecnológicos en electrónica e informática han permitido desarrollar analizadores de liberación de minerales automáticos, exactos,

veloces y amigables con el usuario. Uno de estos analizadores es el Mineral Liberation Analyser (MLA) desarrollado por JKMRRC (The University of Queensland, Australia) en colaboración con FEI Company™ (Gu, 2003).

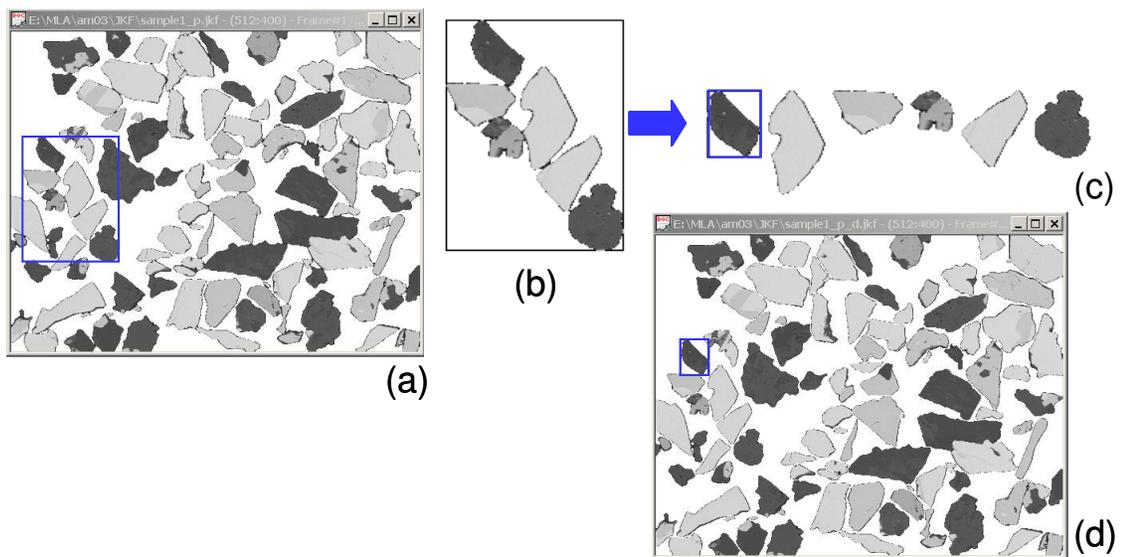
El MLA se compone de un software especializado acoplado a un microscopio electrónico de barrido equipado con un analizador de energía dispersiva, cuya función es la automatización de los estudios de liberación de minerales. El sistema MLA contempla siete modos de medición que varían desde la técnica de análisis de imágenes pura (BSE), hasta técnicas de análisis basadas exclusivamente en rayos X (PXMAP). El módulo que se utilizó en este proyecto fue el ***XBSE Measurement***, que combina imágenes de BSE y el análisis de rayos X: Su funcionamiento se describe a continuación (JKMRRC, 2003).

#### **4.3.1 Análisis de imágenes de electrones retrodispersados.**

El MLA utiliza señales muy estables de BSE adquiridas con el microscopio electrónico para generar imágenes de alta calidad, las cuales se pueden obtener al mantener estable el funcionamiento del sistema durante largos periodos de medición. Las principales funciones del análisis de imágenes del MLA son la segmentación y la des-aglomeración de partículas (JKMRRC, 2003).

► *Des-aglomeración.* La aglomeración sucede cuando algunas partículas en la muestra están en contacto entre sí formando aglomerados, lo que conduce a resultados sesgados si no se reconoce y se trata apropiadamente. Para determinar si una partícula se encuentra aglomerada el MLA considera los

parámetros que definen su forma. La aglomeración se corrige utilizando tres diferentes técnicas para separar las partículas: **T** – elimina pequeñas áreas de contacto entre partículas, **E** – elimina áreas de contacto largas y **F** – rompe el aglomerado a lo largo de las grietas. La Figura 5 muestra un ejemplo del proceso de des-aglomeración (JKMRC, 2003).



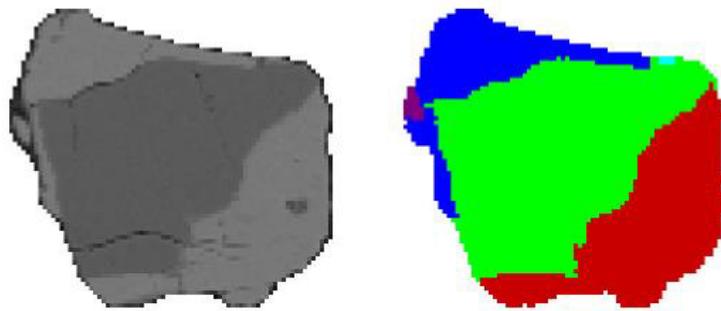
**FIGURA 5. Ejemplo del proceso de des-aglomeración de partículas.**

La imagen identificada con el inciso (a) corresponde a la imagen BSE original después del proceso de remoción de fondo y en donde puede observarse varias partículas formando un aglomerado en el recuadro interior.

En la imagen (b) se presenta el aglomerado con las partículas en contacto unas con otras. En (c) se presentan las 6 partículas diferentes en la cuales se dividió el aglomerado original. Por último, en (d) se observa la imagen final con las 6 partículas después del proceso de des-aglomeración.

► *Segmentación.* En el análisis de minerales es importante identificar las

diferentes especies o fases minerales presentes en los granos (partículas) y determinar sus fronteras. Para esta tarea el método más utilizado es la segmentación de imagen. La Figura 6 muestra la imagen aumentada y segmentada de una partícula compuesta. En la segmentación se observa que en la partícula están presentes 5 especies o minerales, algunos de los segmentos pueden tener el mismo mineral o especie (JKMRC, 2003).

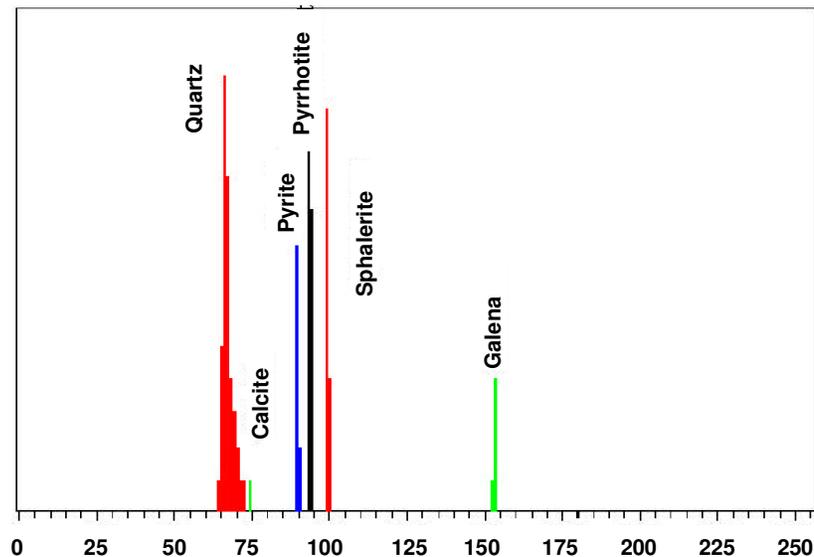


**Figura 6. Imagen de tono de gris (BSE) y partícula segmentada.**

La función de segmentación de imágenes del MLA es definir las regiones de mayor o menor homogeneidad del color gris sobre una imagen de la partícula. El tono de gris promedio de cada región de la imagen BSE está directamente relacionado a un mineral o especie de número atómico promedio único. El histograma de la Figura 7 muestra la distribución de tonos de grises de las especies de un mineral de plomo – zinc (JKMRC, 2003). Esta distribución de tonos de grises se ajusta con el brillo y contraste de la imagen utilizando un estándar de oro, al cual le corresponde el valor máximo de 250 en la escala de grises.

El brillo se define como la intensidad de una señal. En una imagen digital en

escala de grises el brillo de un píxel está representado por un número. En una imagen de 8 bit, este número va desde 0 hasta 255 que representa  $2^8$  niveles de grises.



**Figura 7. Distribución de tonos de grises de un mineral típico de plomo – zinc. El eje “x” es el nivel de gris de la imagen BSE y el eje “y” es la frecuencia**

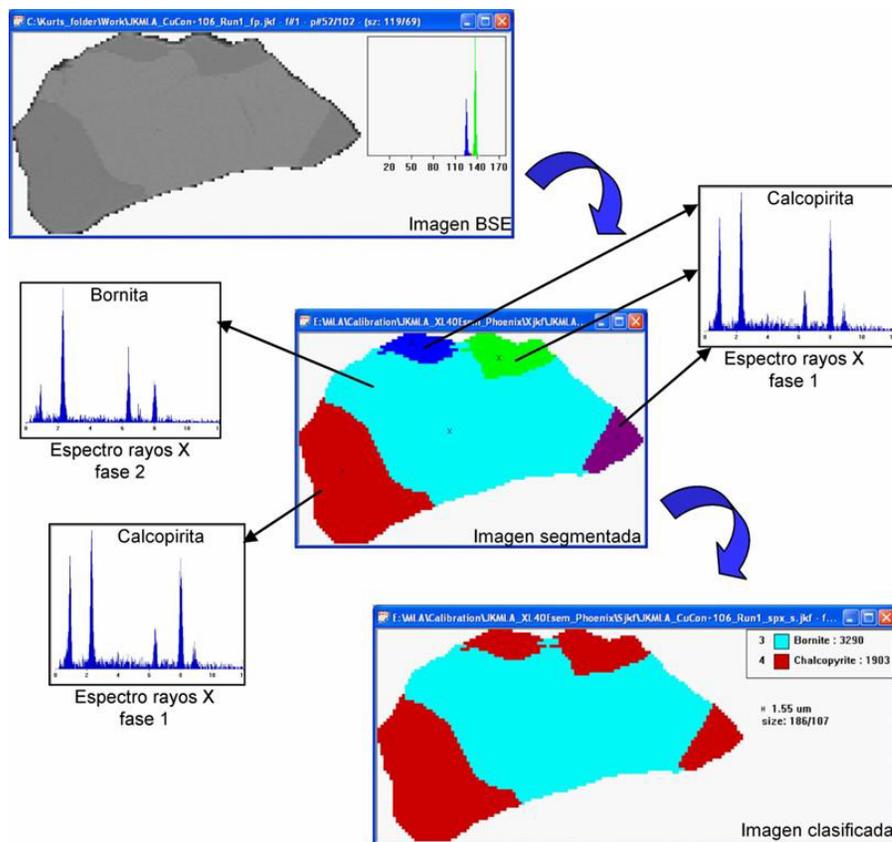
El contraste es la diferencia relativa en intensidad (o brillo) entre dos áreas. En una imagen obtenida con un microscopio electrónico la información del color se pierde por lo que deben hacerse inferencias basadas en el contraste blanco y negro para obtener la mejor interpretación de la imagen.

Si el sistema es muy estable y sin ruido cada especie en la muestra tendrá definido un tono de gris bajo condiciones particulares de medición. En la práctica, el tono de gris de una imagen BSE varía en cierta medida durante el periodo de tiempo normal de medición. Esta variación puede causar que los tonos de grises de diferentes minerales se traslapen. Adicionalmente, algunos

minerales o especies químicas tienen el mismo o casi el mismo número atómico promedio lo que originará que tengan exactamente el mismo tono de gris en una imagen BSE. En el sistema MLA estas situaciones se resuelven con el análisis de rayos X (JKMRC, 2003).

#### 4.3.2 Identificación de especies con análisis de rayos X.

Generalmente, el sistema MLA realiza un análisis de rayos X para cada región de nivel de gris en una partícula. A este método se le conoce como Análisis Automático de Rayos X por Área, la Figura 8 ilustra este proceso (JKMRC, 2003).



**Figura 8. Análisis Automático de Rayos X por Área de una partícula compuesta.**

En la figura, puede observarse que después de la segmentación, se delimitan 5 granos y se obtienen sus respectivos espectros de rayos X para asociar el mineral o especie que corresponde a cada espectro.

Este método solo requiere un número pequeño de análisis de rayos X para definir la composición mineral de una partícula. Es muy efectivo y puede aplicarse a la mayoría de las muestras. Sin embargo, no es aplicable a muestras en las que dos o más especies que se encuentran asociadas (aglomeradas) tienen el mismo número atómico promedio ya que el proceso de segmentación no será capaz de detectar los límites entre esos dos minerales o especies y por consecuencia solo se obtendrá un espectro de rayos X para estas partículas.

Como se ha descrito, el empleo de imágenes BSE y señales de rayos X obtenidas con el microscopio electrónico de barrido son la clave para el análisis sistematizado de minerales con potencial aplicación a otros campos de estudio (JKMRC, 2003).

#### **4.4 Caracterización de PST con el sistema combinado SEM-EDS-MLA.**

En la actualidad solo se tiene referencia de la aplicación del sistema MLA en estudios sobre la liberación de minerales o en estudios relacionados con la industria minero metalúrgica. Lo anterior también ha sido confirmado mediante el intercambio de experiencias entre usuarios de este sistema, lo que resulta predecible si se considera el costo de adquisición del software, lo específico de

su aplicación y las necesidades de infraestructura para su funcionamiento; de ahí que, fuera del ramo minero – metalúrgico, no existen usuarios que utilicen esta herramienta.

Sin embargo, existe analogía entre los estudios de liberación mineralógica y los estudios de caracterización de polvos ambientales, ya que ambos se basan en la medición de una población grande de partículas, el análisis individual y la medición de tamaños de las partículas con ayuda de un analizador de imágenes; con el fin de obtener la cantidad de partículas totales, sus tamaño individuales y los espectros de emisión de rayos X.

#### **4.4.1 Preparación de las muestras de PSTs para su análisis por SEM.**

Para el caso de estudio de minerales, donde las partículas de la muestra cubren un rango amplio de tamaños, por ejemplo, 300 a 45  $\mu\text{m}$  (48 a 325 mallas), lo más recomendable es generar fracciones de tamaño de la muestra y medir la liberación en cada fracción y luego reconstruirla para toda la muestra. Para llevar a cabo la medición de la liberación en las fracciones, éstas deben montarse en resina y pulirse hasta acabado espejo (probetas).

Sin embargo, para el análisis de muestras de polvos atmosféricos este tipo de preparación (probeta) no representa una opción viable por la escasa disponibilidad de muestra y por la alta heterogeneidad en tamaño y composición de las partículas. Más específicamente, los polvos colectados en un filtro de fibra de vidrio corresponden a una población de partículas cuyo tamaño varía desde 0.005 a 500  $\mu\text{m}$ , lo cual no permite su homogeneización mediante la

separación en fracciones, ni tampoco se puede recurrir a la preparación en probetas, ya que el proceso de pulido acabaría con la totalidad de las partículas.

Debido a lo anterior, S.J.B. Reed (Reed, 2005) propone el análisis de partículas pequeñas (inferiores a  $25\ \mu\text{m}$  de diámetro) sin someterlas a pulido y aplicando el montaje directo de la muestra sobre un porta-muestras de aluminio con cinta adhesiva de doble cara de carbón. En este proyecto se aplicó dicha metodología. La Figura 9 presenta las diferencias entre la preparación para la observación en el microscopio electrónico de muestras de minerales y de polvos atmosféricos.



**Figura 9. Diferencias entre la preparación de las muestras para su observación en el microscopio electrónico de barrido.**

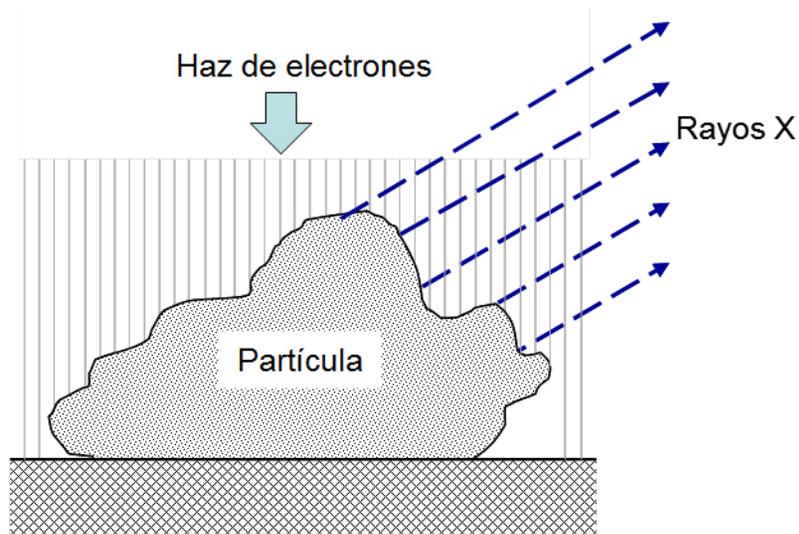
En las imágenes del inciso (a) se observa la disponibilidad de muestra

para cada uno de los casos. En el inciso (b) se presenta la preparación final para la observación en el microscopio electrónico de barrido.

#### **4.4.2 Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.**

Para el análisis cuantitativo de los componentes de una muestra por EDS es muy importante considerar las diferencias entre las formas de su preparación, ya que el procedimiento habitual para el análisis cuantitativo puede generar resultados inexactos para muestras de partículas, debido a que en el tratamiento matemático de la señal generada por el análisis de rayos X se utilizan factores de corrección que consideran al espécimen con una geometría ideal, plano y perfectamente pulido (Reed, 2005). Por otra parte, sí la partícula es muy pequeña para absorber la totalidad del haz de electrones, la intensidad de los rayos X generados serán inferiores a los obtenidos con estándares sólidos en probetas. Lo anterior se ilustra en la Figura 10, donde se observa como algunos de los electrones del haz no alcanzan la partícula y como varía la trayectoria de absorción de rayos X por la forma irregular de la partícula.

Para prevenir la pérdida en la generación de rayos X existen diferentes algoritmos que se basan en correcciones que toman en cuenta la geometría de la partícula. Por ejemplo, se puede usar el Método Monte Carlo para simular la generación de rayos X en partículas de varias geometrías, o bien; deducir la relación de concentraciones a partir de la relación de intensidades de las líneas de rayos X.



**Figura 10. Análisis de partículas por SEM-EDS.**

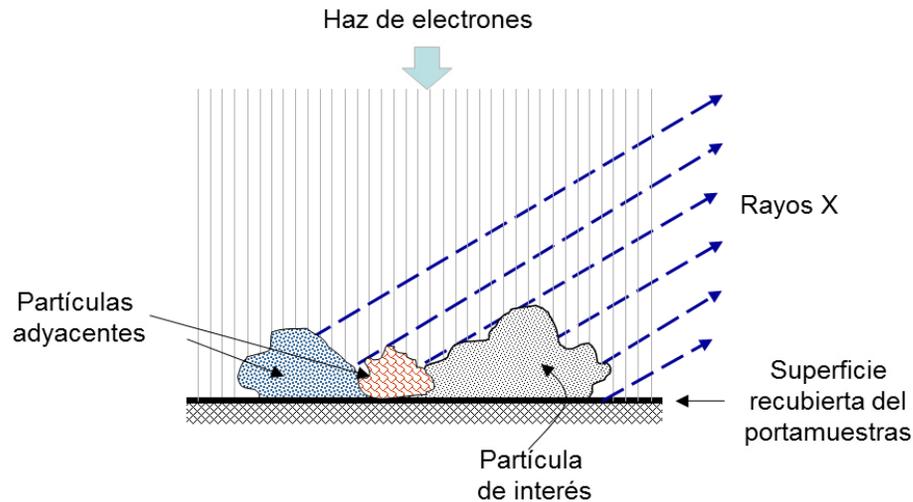
Otra alternativa para evitar la pérdida de rayos X es medir la relación pico-señal de fondo considerando que el efecto de la geometría de la partícula permanece sin cambios, tanto en el modo continuo (señal de fondo) como en los rayos x característicos de la misma energía. Entonces la concentración se puede deducir de la relación pico-señal de fondo medidas en la muestra y comparada con la relación medida con estándares de concentración conocida (Reed, 2005).

Como reiteradamente se ha mencionado, el sistema MLA encuentra su principal aplicación en los estudios mineralógicos en donde se requiere la determinación cuantitativa de los minerales presentes en la muestra y su grado de liberación. En este caso el análisis cuantitativo mediante la dispersión de rayos X es imprescindible. Además, obvia mencionar que los espectros de EDS para los minerales naturales se encuentran perfectamente delineados y establecidos, ya que estos materiales son 100% homogéneos.

En el presente estudio, el objetivo es caracterizar los polvos de PSTs para conocer el tipo de materiales que lo conforman, las formas químicas presentes y su concentración. En este sentido, los espectros EDS de los principales componentes de las muestras ambientales de PST son una herramienta importante para la identificación de las especies presentes, con la premisa de que difícilmente se obtienen espectros puros o bien definidos, sin embargo, la información es suficiente para poder establecer grupos de familias a partir de sus principales componentes y su comparación con espectros estandarizados de los minerales y/o especies naturales.

Por otra parte, se debe considerar que existen electrones que provienen del haz que no alcanzó la partícula, por lo que algunos de los rayos X son generados por materiales ajenos a la partícula de interés, como puede ser el caso de la superficie sobre la cual se encuentra depositada la muestra o bien, de otras partículas muy cercanas a la partícula de interés y que no se lograron separar debidamente durante el proceso de preparación, como se muestra en la Figura 11.

Como consecuencia, el espectro EDS final obtenido de la partícula de interés puede incluir señales generadas por partículas adyacentes y por la superficie del porta-muestras, sin mencionar que el funcionamiento del analizador de imágenes mediante señales BSE descrito en el apartado 4.3.1 de este capítulo, también influye en los resultados (des-aglomeración y segmentación). Lo anterior convierte el proceso de montaje de las partículas en una etapa muy importante de este proyecto.



**Figura 11. Efecto de las diferentes señales de rayos X sobre el espectro EDS de la partícula de interés.**

Según se describió en el apartado 4.2 de este capítulo, la muestra para su análisis por SEM debe ser eléctricamente conductora. Para proporcionarles esta propiedad a las muestras, se utilizó cinta adhesiva de carbón de doble cara y recubrimiento con carbón utilizando la técnica de deposición por Evaporación Térmica en Vacío (Vacuum Thermal Evaporation). Debido a lo anterior, se omitió el análisis correspondiente al carbón, lo cual no indica ausencia del mismo, sino que su cuantificación no es representativa.

#### **4.4.3 Calibración de las condiciones del software MLA.**

La Tabla II muestra las condiciones operativas recomendadas por el proveedor del software para análisis de muestras de minerales (JKMRC, 2003). Estas condiciones de operación aseguran la calidad de imágenes y espectros en muestras de minerales.

**TABLA II**  
**CONDICIONES ÓPTIMAS DE CONFIGURACIÓN DEL MLA PARA LA MEDICIÓN DE MINERALES**

Voltaje de aceleración	15 kV en partículas menores a 10 $\mu\text{m}$ y 25 kV en partículas mayores a 10 $\mu\text{m}$	
Emission current	50 $\mu\text{A}$	
Vacío	1.00E-06 mbar	
Spot size (apertura de las lentes condensadoras del microscopio)	4 - 6	Está en función del tiempo de adquisición de rayos X y se calcula según las condiciones de operación del MEB (el estándar es 2000 cps y DT de 30% para un estándar de cuarzo)  Para colección de espectros $\rightarrow$ 900 a 5,000 cps Amp time $\rightarrow$ el que proporcione un DT entre 20 y 40%. Bajos valores de cps requieren mayor <b>Amp time</b> para una mejor resolución y viceversa.
Voltaje del filamento	1.40 – 1.55 V (según la vida del filamento)	
Corriente del filamento	27 – 30 (según la vida del filamento)	
Distancia de trabajo	9.8 – 11.0 mm, posición óptima al detector EDS $\rightarrow$ 10.0 mm	

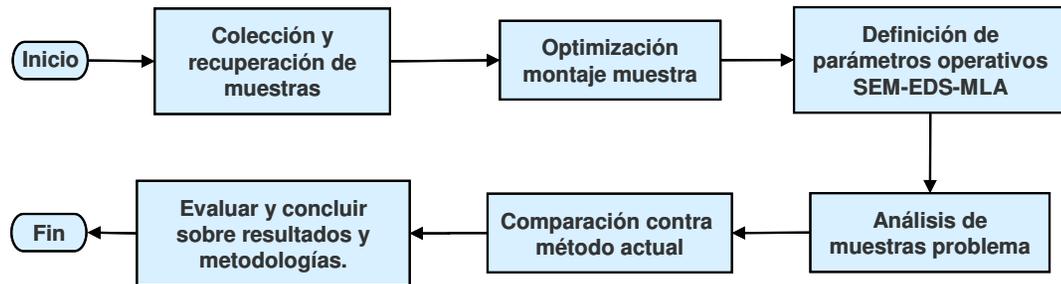
Para el análisis de muestras de PST es necesario establecer estos parámetros considerando las características particulares de la muestra, a saber, heterogeneidad y disponibilidad de material.

#### 4.4.4 Principales actividades del proyecto.

La Figura 12 esquematiza las principales actividades involucradas en el desarrollo de este proyecto.

El proceso incluyó la revisión y estudio de los principios técnicos sobre los cuales se fundamenta el MLA, para comprender su funcionamiento y detectar los requerimientos de ajuste en las condiciones operativas, para su aplicación en polvos atmosféricos y para efectuar pruebas exploratorias con el sistema

completo SEM-EDS-MLA.



**Figura 12. Principales actividades involucradas en el desarrollo del proyecto.**

Alcanzados los requerimientos necesarios para aprobar la metodología propuesta se midieron las muestras problema definidas para el estudio y finalmente se evaluaron los resultados y se obtuvieron las conclusiones sobre las metodologías evaluadas.

#### **4.5 Caracterización de PSTs aplicando SEM-EDS.**

El procedimiento que inicialmente se aplicó para caracterizar partículas atmosféricas con SEM-EDS y que se buscó optimizar mediante la aplicación del sistema automatizado SEM-EDS-MLA, es el siguiente:

1. Las partículas recolectadas del muestreo de alto volumen se extraen de una porción del filtro mediante lavado con metanol, se someten a secado y ultrasonido para separación de aglomerados y se colocan directamente sobre un porta-muestras de aluminio con cinta adhesiva de doble cara de carbón. Con ayuda de aire comprimido, las partículas se dispersan sobre la superficie del porta-muestras, se recubren con carbón y se estudian en

el SEM.

2. El análisis SEM-EDS consiste en seleccionar varios campos de análisis a una magnificación tal que se abarque la mayor variedad de partículas en cuanto a tamaño y morfología. Se analizan la totalidad de las partículas presentes en los campos seleccionados midiendo el tamaño y obteniendo los espectros de dispersión de energía de rayos X por EDS de cada partícula. El procedimiento concluye al contabilizar entre 150 a 200 partículas individuales que proporcionan suficiente evidencia de la especiación y tamaños de las partículas de la muestra.
3. Con la matriz de datos de tamaño y composición química de las partículas se efectúa un estudio estadístico multivariable para reconocimiento de patrones por composición y tamaños utilizando análisis de Clusters (o conglomerados) con el método k-means. La información que arroja el análisis de clusters marca la pauta para evaluar características operativas de la industria cercana al área de monitoreo y la dispersión de las partículas sobre el entorno.

#### **4.6 Preparación de muestras de PST para análisis SEM-EDS-MLA.**

Con la definición de las estaciones de monitoreo y el período de muestreo considerados para este estudio, se recuperaron los filtros impactados y se obtuvieron los polvos atmosféricos. El Apéndice A1 contiene la información de las condiciones del muestreo y los resultados de los análisis químicos

cuantitativos obtenidos de las muestras mencionadas. Las imágenes de la Figura 13 muestran la secuencia del procedimiento de obtención de la muestra final para la aplicación de la metodología SEM-EDS-MLA.



**Figura 13. Procedimiento de obtención de polvos ambientales a partir de los filtros de alto volumen.**

En el inciso (a) se observan los filtros debidamente preservados en su sobre de almacenamiento correspondiente. En (b) se presenta la forma del filtro extendido, en donde se observan las fracciones utilizadas para el estudio:  $\frac{1}{4}$  se empleó en el análisis químico cuantitativo y  $\frac{1}{8}$  se utilizó para la obtención de polvos para este proyecto. En (c) se presenta la fracción a utilizar y (d) su colocación en el vaso de precipitados que coleccionará los polvos lavados con

metanol como se observa en (e) y la suspensión finalmente obtenida se lleva a sequedad en una estufa (f).

Finalmente se recuperan los polvos secos en recipientes adecuados y debidamente identificados (g). El inciso (h) muestra la totalidad de las muestras incluidas en este estudio e (i) la preparación de los porta-muestras con la cinta adhesiva de carbón de doble cara para el análisis en el microscopio electrónico de barrido. Las porciones sobrantes de cada uno de los filtros se doblaron cuidadosamente y se regresaron a sus sobres correspondientes. Estos filtros se mantienen en resguardo debido a que forman parte de un inventario de muestras de PST obtenidas bajo diferentes condiciones climatológicas, ambientales y de operación del entorno evaluado.

Con el material colectado de las estaciones de monitoreo seleccionadas para el estudio se realizaron pruebas con varias técnicas de preparación y montaje de muestra, en húmedo y en seco para optimizar el funcionamiento del analizador de imágenes del sistema. La descripción de estas pruebas y su selección final se discuten en el Capítulo V Discusión de Resultados.

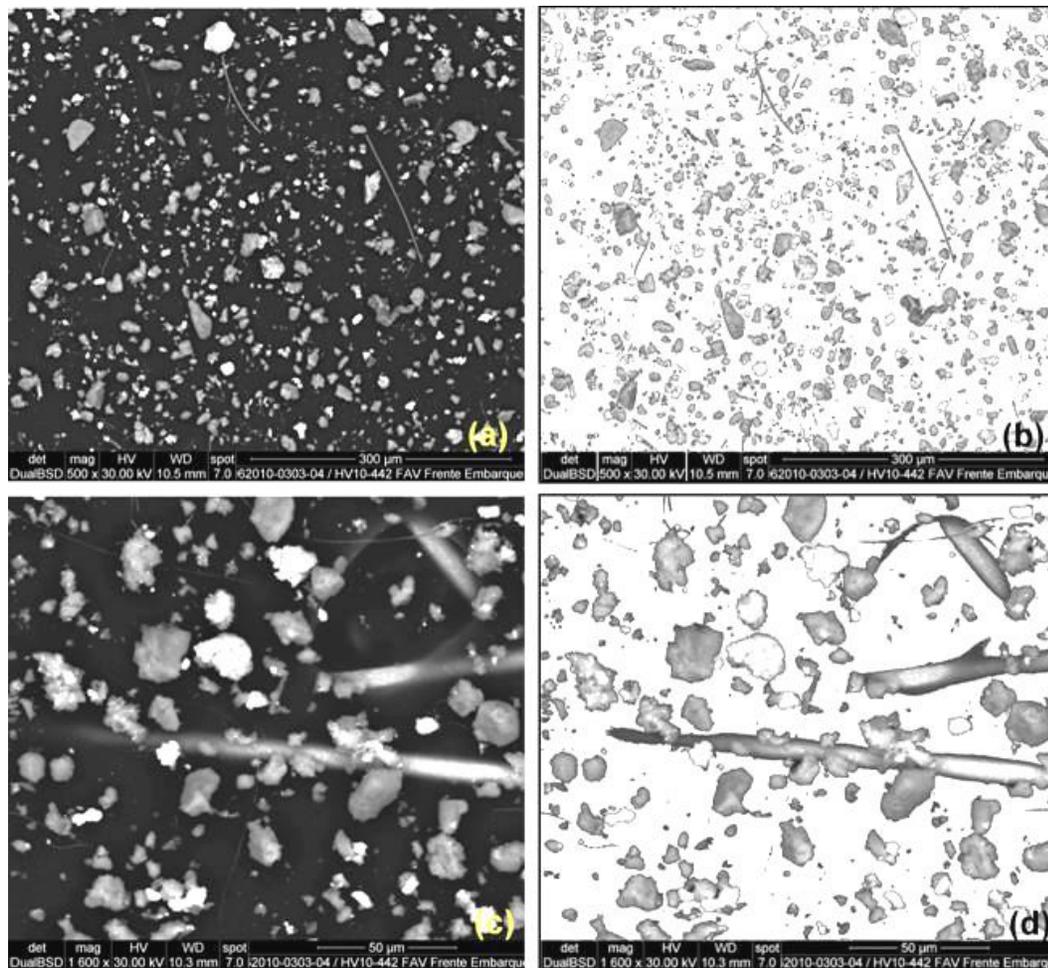
## **CAPÍTULO 5**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

#### **5.1 Preparación y montaje de muestras.**

Como se mencionó en el apartado 4.5, el procedimiento de rutina para montar las partículas sobre el porta-muestras es colocarlas sobre la superficie con ayuda de aire comprimido. Esta técnica no funcionó para la metodología SEM-EDS-MLA debido a que las imágenes obtenidas dificultaron la desaglomeración y limpieza en el análisis final porque las partículas se analizaron como aglomerados y no como partículas individuales con su respectivo espectro de dispersión de energía de rayos X.

La Figura 14 muestra las imágenes obtenidas con el procedimiento de rutina, las cuales se consideraron como punto de partida para mejorar la dispersión de los polvos sobre el porta-muestras. Las imágenes en (a) y (c) corresponden a fotomicrografías BSE a 500x y 1600x. Las imágenes (b) y (d) muestran sus imágenes correspondientes con extracción del fondo.

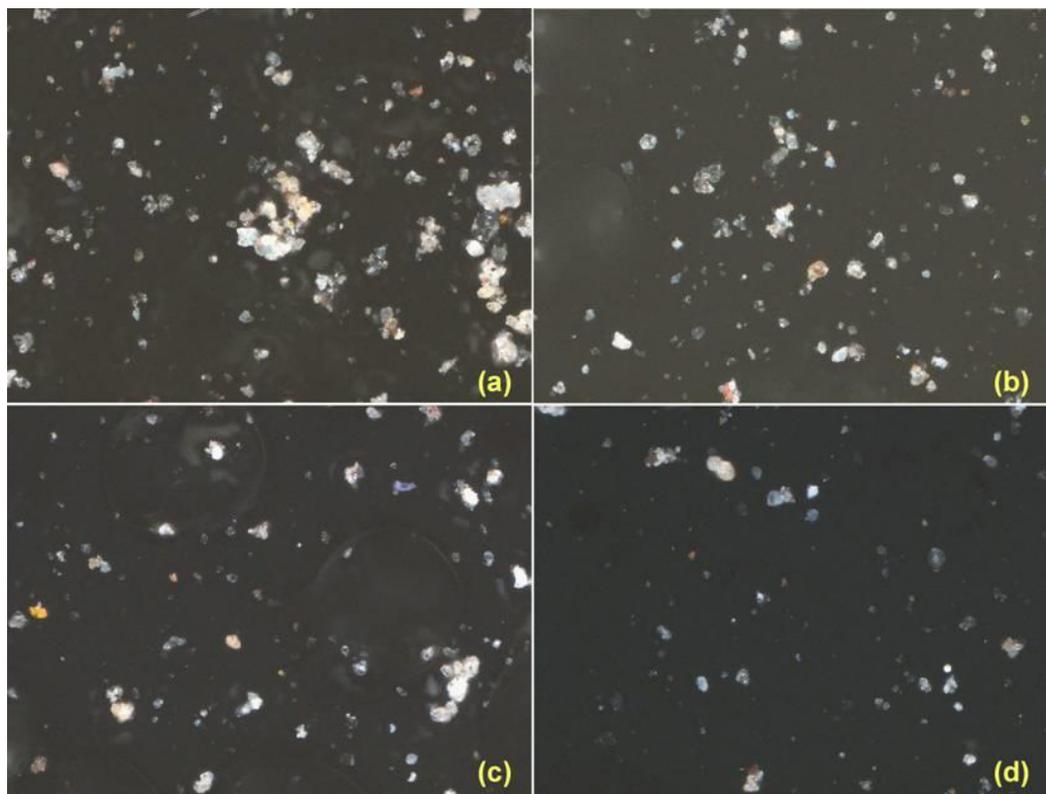


**Figura 14. Imágenes de partículas aplicando montaje normal de la muestra.**

### 5.1.1 Montaje de muestras en húmedo.

Otra metodología evaluada es el montaje en húmedo con o sin aplicación de vacío. La técnica consiste en depositar pequeñas gotas de la solución alcohólica de los polvos sobre el porta-muestras y dejar secar con o sin ayuda de vacío. Para probar esta técnica se prepararon soluciones del polvo atmosférico a varias concentraciones. Las imágenes de la Figura 15 muestran fotografías a 200x de solución del polvo atmosférico de (a) 0.50, (b) 0.25, (c)

0.17 y (d) 0.125 % w/v de concentración, adquiridas en un microscopio óptico (Axio Imager M1m Zeiss) con luz reflejada y polarización a 90° en modo Extended Focus.



**Figura 15. Imágenes de montaje de partículas en húmedo.**

Los resultados obtenidos en la preparación al 0.125% w/v se observaron prometedores porque se obtuvieron partículas completamente dispersadas y des-aglomeradas. Sin embargo, esta técnica no resultó robusta ya que la tensión superficial del metanol y el secado a temperatura ambiente ocasionaron que las partículas se aglomerasen hacia los límites de la gota, dejando áreas con escasa población de partículas, como se observa en 15 (d).

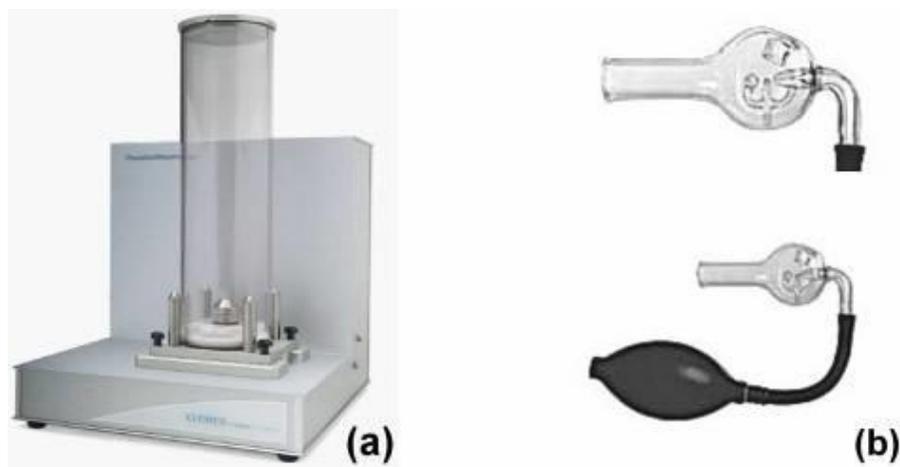
Posteriormente se intentó efectuar una volatilización instantánea del

solvente empleando vacío para eliminar la acumulación de partículas hacia el exterior de la gota, sin embargo, la cámara disponible para realizar este experimento resultó muy grande y la solución se secaba antes de alcanzar la evaporación instantánea del solvente.

Existe en el mercado una unidad de dispersión de polvos en seco validado por la agencia norteamericana de farmacia (USP por las siglas en inglés de United States Pharmacopeia) para el análisis de fármacos en microscopía (Unidad de dispersión de polvos marca Clemex / Horiba). Sin embargo, el costo de adquisición descartó la posibilidad de utilizar este accesorio.

### **5.1.2 Montaje de muestras aplicando nebulización de soluciones.**

Con la finalidad de utilizar soluciones alcohólicas para el montaje de las partículas se recurrió al empleo de técnicas de nebulización de soluciones que tienen como ventaja la volatilización instantánea del solvente. Una opción evaluada fue un nebulizador de vidrio que genera micro-gotas de solución. El dispositivo funcionó adecuadamente sin embargo, la cantidad de muestra dispensada era muy pequeña lo que podría generar una segregación de partículas, afectando la aleatoriedad y representatividad de la muestra: Por lo anterior se descartó su empleo para polvos ambientales en los que se tiene alta heterogeneidad, tanto en tamaños como en especies presentes. La Figura 16 se presentan los accesorios descritos (a) Unidad de dispersión de polvos marca Clemex / Horiba y (b) Nebulizador manual de vidrio.



**Figura 16. Accesorios disponibles en el mercado para la dispersión de polvos.**

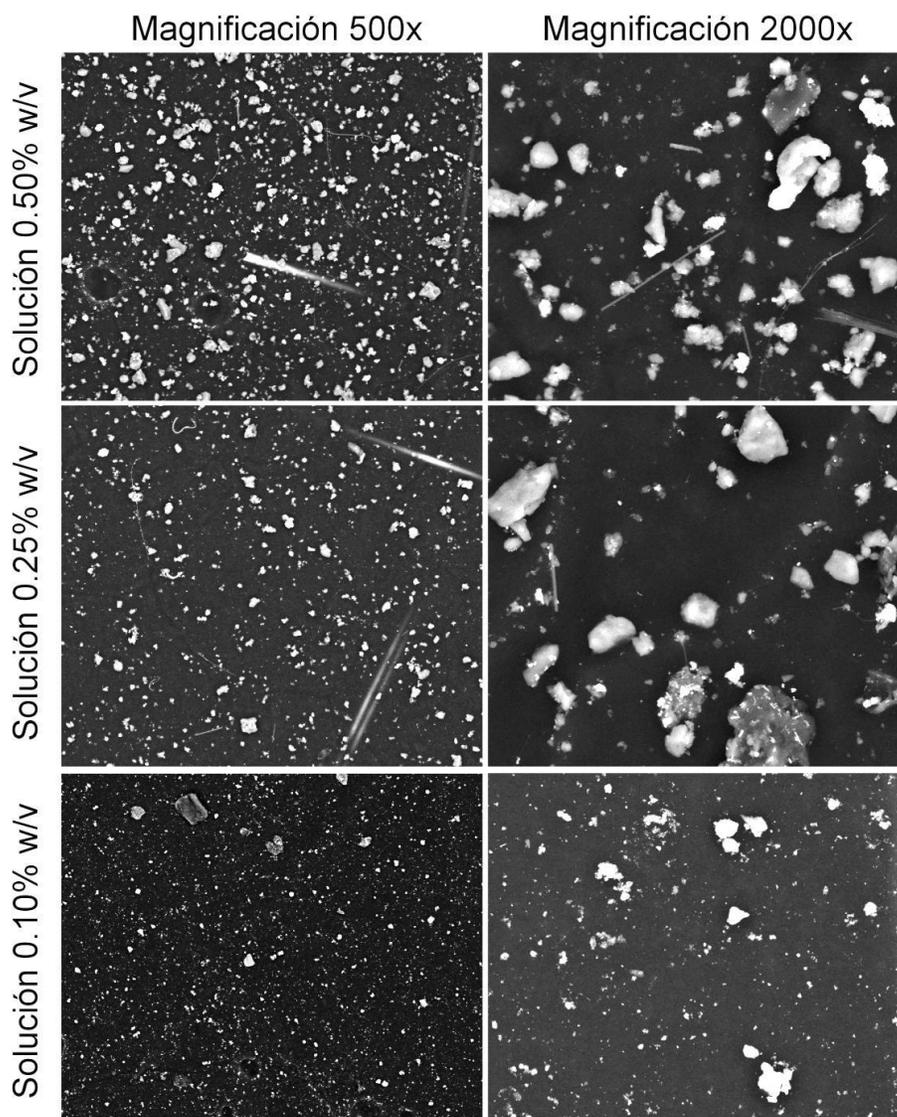
Finalmente, se efectuaron pruebas con un compresor de aire con aerógrafo para generar aerosoles (marca Tamiya modelo 74520), que se emplea para pintar modelos a escala (Willis et al., 2002). El compresor produce micro-gotas de la solución y el aerógrafo permite dirigir el aerosol hacia la superficie del porta-muestras. En la Figura 17 se presentan imágenes del compresor y su funcionamiento: (a) equipo completo, (b) aerógrafo cargado con la muestra a nebulizar y (c) aerosol producido.



**Figura 17. Compresor de aire para la generación de aerosoles.**

El compresor se evaluó con soluciones de polvos ambientales en metanol

en concentraciones de 0.10, 0.25 y 0.50 % w/v. La Figura 18 presenta las imágenes obtenidas para cada concentración.



**Figura 18. Fotomicrografías de diferentes soluciones de polvos ambientales preparadas a 0.10, 0.25 y 0.50 % w/v en metanol.**

Las imágenes a 500x y 2000x de la solución preparada al 0.10% w/v muestra un mayor nivel de dispersión con respecto a las otras soluciones, por lo que fue esta preparación (la de menor concentración de sólidos) la que se

seleccionó como método de preparación y montaje de muestra.

Finalmente, se prepararon las soluciones de las muestras a evaluar y se procedió al montaje para su análisis en el microscopio electrónico. El aerosol generado con el compresor de aire y aerógrafo se depositó sobre un porta-muestras de aluminio recubierto con cinta adhesiva de carbón de doble cara y se recubrió con carbón utilizando la técnica de deposición por Evaporación Térmica en Vacío. El equipo utilizado para esta actividad fue un Balzers Union modelo MED 010.

Las soluciones alcohólicas sobrantes se evaporaron. Los polvos residuales obtenidos, el resto de la muestra no utilizada y los porta-muestras de aluminio preparados con las muestras analizadas, se enviaron al contenedor de sobrantes de muestras del laboratorio, el cual se encuentra declarado dentro del proceso de recolección de residuos industriales de la empresa, quien es responsable de la disposición final de todos estos materiales.

## **5.2 Definición de las condiciones de operación y calibración del sistema SEM-EDS-MLA.**

Para asegurar el funcionamiento en automático de todo el sistema SEM-EDS-MLA fue necesario establecer las condiciones de operación de cada uno de sus componentes. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (marca FEI modelo Quanta 600) equipado con dos detectores de energía dispersiva de rayos X (marca EDAX) con su respectivo software de operación Genesis

Spectrum (Versión 4.61, 2006). Las condiciones finales de medición de los polvos ambientales se definieron tomando como guía las recomendaciones para la medición de muestras minerales de la Tabla II Capítulo 4.

### **5.2.1 Condiciones de operación del microscopio electrónico de barrido.**

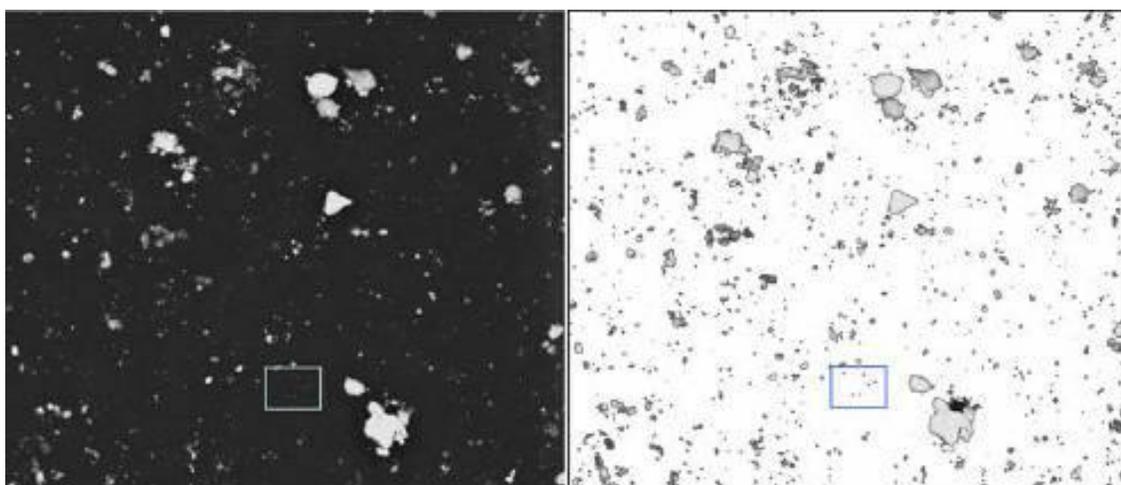
Dentro de los principales parámetros operativos del microscopio electrónico que se pueden optimizar para la obtención de imágenes y espectros de calidad, se encuentran el voltaje de aceleración y la apertura de las lentes condensadoras (spot size), parámetros están muy relacionados entre sí y cuya definición está en función del tamaño de las partículas a estudiar. Las demás condiciones operativas, como la corriente y voltaje del filamento, la corriente de emisión, la saturación del filamento, la alineación del haz de electrones, el vacío y la distancia de trabajo, permiten poco margen de manipulación, ya que éstas son condiciones estándares recomendadas por el fabricante del instrumento para el tipo de filamento y equipo utilizado (Dufek, 2005).

Inicialmente se hicieron pruebas con voltajes de aceleración de 15 a 25 kV, obteniéndose imágenes aceptables, sin embargo, la calidad de los espectros no mejoró al variar la apertura de las lentes condensadoras (spot size) a estos voltajes de aceleración, por el contrario, se incrementó el porcentaje de espectros inválidos (espectro inválido es aquel de menos de 900 cps, cuentas por segundo cps).

Debido a lo anterior se cambió el voltaje de aceleración a 30 kV y se revisaron las imágenes de la muestra a diferentes magnificaciones buscando la

mejor definición de todas las partículas presentes en el campo visual al aplicar la extracción de fondo en la imagen original.

La Figura 19 presenta la fotomicrografía con los mejores resultados en función de definición de imagen y resolución individual de partículas, antes y después de aplicar extracción de fondo, a 2000x de magnificación y 30kV de voltaje de aceleración.



**Figura 19. Fotomicrografía de polvos ambientales y su imagen correspondiente con extracción de fondo.**

En el recuadro interno de las imágenes se observan las partículas más pequeñas que se alcanzan a resolver bajo las condiciones mencionadas. La distancia de trabajo se manejó entre 9.5 a 10 mm (distancia óptima al detector EDS).

El ajuste final de la imagen se logró estableciendo los valores de contraste y brillo específicos para las condiciones de operación del filamento de tungsteno; las cuales deben mantenerse durante las mediciones para asegurar

la estabilidad de los tonos de grises. Durante las diferentes evaluaciones efectuadas para optimizar las imágenes, el filamento se mantuvo con una corriente de emisión entre 39 y 42  $\mu\text{A}$  con un voltaje de 2.08 a 2.10 V. Con estas condiciones, los valores de contraste y brillo que permitieron obtener los resultados que se observan en la Figura 19 corresponden a 41 y 73 respectivamente, siendo éstos los definidos para realizar la totalidad de las mediciones. La Tabla III resume las mejores condiciones de operación del microscopio electrónico de barrido para la medición de la totalidad de las muestras de polvos de PST de este estudio.

**TABLA III**  
**CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.**

<b>Condiciones operación SEM</b>		
Magnificación	2000x	
Voltaje de aceleración	30 kV	
Apertura de la lentes condensadoras (spot size)	7.0	
Distancia de trabajo (WD)	10.0 mm	Posición óptima al EDAX
Brillo	73	Para facilitar la función del analizador de imágenes (BSE)
Contraste	41	
Corriente de emisión filamento	39 a 42 $\mu\text{A}$	
Voltaje filamento	2.08 a 2.10 V	

### 5.2.2 Condiciones de operación del espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Para la adquisición de espectros de rayos X se requiere optimizar dos parámetros:

- a) Las cuentas por segundo (cps) que miden los pulsos generados por la radiación de rayos X cuando éstos llegan al detector, y
- b) El tiempo muerto (o DT), que se define como el tiempo en el que el detector no puede aceptar un pulso o señal debido a que se encuentra procesando o bien rechazando más eventos.

El tiempo muerto se modifica ajustando la constante del amplificador del tiempo (Amplifier time constant) en delante denominada ampt, que define el tiempo que lleva al detector procesar un pulso o evento de rayos X.

Un valor bajo de ampt ( $3.2 \mu\text{s}$ ) permite mayores cuentas por segundo para ser procesadas sin embargo la resolución disminuye porque el tiempo de adquisición del espectro de rayos X es menor. Un valor alto de ampt ( $12.8 \mu\text{s}$ ) proporciona un espectro de mayor resolución, debido a que la electrónica tiene más tiempo para procesar el pulso, ya que las cps que llegan al detector disminuyen en cantidad.

Por diseño de fábrica, la operación óptima del EDS se logra con DT de entre 20 a 40% y con una cantidad de cps de entre 900 a 5,000. Al final, se decidió emplear un valor estándar de ampt de  $6.4 \mu\text{s}$ . Como consecuencia de fijar este parámetro, la variable que se tiene disponible para alcanzar los valores de cps y DT deseados es la apertura de las lentes condensadoras (spot size). Se encontró que el valor de la apertura de las lentes condensadoras que permitió cumplir con los requisitos de cps y DT estaba entre 7.0 y 7.3.

### 5.2.3 Condiciones de operación del software MLA (FEI Company™).

El establecimiento de las condiciones del software para el análisis de las fotomicrografías inició con la calibración de la imagen, para lo cual se ajustaron las condiciones de operación del microscopio a las descritas en la Tabla III, y se optimizó la imagen ajustando el enfoque y corrigiendo el astigmatismo.

Con la magnificación definida en 2000x y tomando en cuenta que la resolución de la imagen recomendada para las mediciones en modo XBSE es de 1024 x 800, cada píxel de la imagen corresponde a 0.13  $\mu\text{m}$ . con un ancho total de imagen de 135.17  $\mu\text{m}$ . Estas condiciones permiten detectar partículas en un rango de tamaños de 0.20 a 95  $\mu\text{m}$  equivalentes a áreas de 2 y 448,500 píxeles respectivamente. Este rango de medición de tamaños de las partículas es adecuado para la caracterización de las PST.

Adicionalmente se definió el tiempo de adquisición de los espectros de rayos X el cual se calculó de acuerdo con las condiciones de operación del microscopio. Considerando que por diseño el detector del EDS alcanza un conteo rápido de hasta 30,000 cps y definiendo el tiempo muerto recomendado de 30% y 2,000 cps para cada espectro a medir, el tiempo de adquisición se obtuvo según se expresa en las siguientes ecuaciones (JKMRC, 2003):

$$\text{CPS relativas} = \text{CPS} \times (1-\text{DT}) \quad (2)$$

$$\text{CPS combinadas} = \text{CPS relativas (detector 1)} + \text{CPS relativas (detector 2)} \quad (3)$$

$$\text{CPMS} = \text{CPS combinadas} / 1000 \quad (4)$$

$$\text{Tiempo adquisición} = \text{CPS requeridas} / \text{CPMS} \quad (5)$$

La ecuación (2) involucra las cuentas máximas del detector. En la ecuación (3) se suman las CPS relativas de los detectores disponibles en el sistema, en este caso, son dos detectores. En la ecuación (5), las CPMS obtenidas se relacionan con las cuentas deseadas en los espectros durante la medición, considerando este valor en 2,000 cps.

$$\text{CPS relativas} = 30,000 \times (1-0.70) = 21,000$$

$$\text{CPS combinadas} = 21,000 \times 2 = 42,000$$

$$\text{CPMS} = 42,000 / 1,000 = 42$$

$$\text{Tiempo adquisición} = 2,000 / 42 = 47.6 \sim 48 \text{ ms.}$$

Por recomendación del fabricante, al tiempo de adquisición obtenido de 48 ms. se aumentan 10 ms, para finalmente fijar este valor en 60 ms.

El área mínima de partícula que se requiere para coleccionar un espectro de rayos X se fijó en 4 píxeles, de tal forma que el programa de medición no analizara las áreas en una partícula que fueran menores a este tamaño en la imagen. La Tabla IV resume los valores de los parámetros utilizados para la adquisición de los espectros de rayos X.

**TABLA IV**  
**VALORES DE LOS PARÁMETROS DEFINIDOS PARA LA ADQUISICIÓN DE RAYOS X.**

<b>Parámetros adquisición rayos X</b>	
Apertura de la lentes condensadoras (spot size)	7.0
Distancia de trabajo (WD)	10.0 mm → Posición óptima al EDAX
Amp time	6.4 μs → equivale a un AMP time index del software de 0.10
Cps	2,000
DT	30%
Tiempo adquisición	60 ms por detector
Área mínima grano	4 píxeles

Finalmente, se definieron las características para considerar un análisis como terminado con base en la cantidad de campos analizados, la cantidad de partículas analizadas o el tiempo de análisis. Estos valores se fijaron evaluando los parámetros operativos de 55 estudios efectuados bajo el método convencional de caracterización (SEM-EDS) descrito en el Capítulo 1. Los promedios de estas mediciones se presentan en la Tabla V.

Para conocer el error atribuible al tamaño de muestra promedio de un estudio convencional se utilizó la ecuación (6) (Larios, 1998).

$$N = Z^2 pq / E^2 \quad E = \sqrt{Z^2 pq / N} \quad (6)$$

Esta ecuación aplica en caso de desconocer el tamaño de la población (N).

TABLA V

**VALORES PROMEDIO DE LOS PARÁMETROS OPERATIVOS OBTENIDOS DE MEDICIONES EFECTUADAS CON EL MÉTODO CONVENCIONAL DE CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS (SEM-EDS).**

Parámetro	Valor
Tiempo análisis	
Tiempos SEM, h	4.0
Análisis información, h	15.0
Total estudio, h	19.0
Partículas analizadas / muestra	208
Campos analizados / muestra	4
Espectros analizados / muestra	208

Para un nivel de confianza del 95% de una distribución normalmente distribuida para el cual  $Z = 1.96$ , una muestra de 208 eventos equivale a mantener un error (E) de 6.8% considerando una máxima variabilidad en la población ( $p = q = 0.5$ ).

En estudios mineralógicos se analiza una población de 10,000 partículas ya que sus resultados se emplean de manera cuantitativa. Considerando el enfoque de caracterización de las muestras ambientales de este trabajo se definió una población de 5,000 partículas a analizar. Con este valor, el error estimado de las mediciones disminuye hasta aproximadamente 1.4%.

Los campos a analizar y el tiempo de análisis se seleccionaron en valores de 1,000 campos y 360 min respectivamente, para asegurar el análisis de la

totalidad de las partículas. La información anteriormente descrita se introdujo en los parámetros de medición del software MLA.

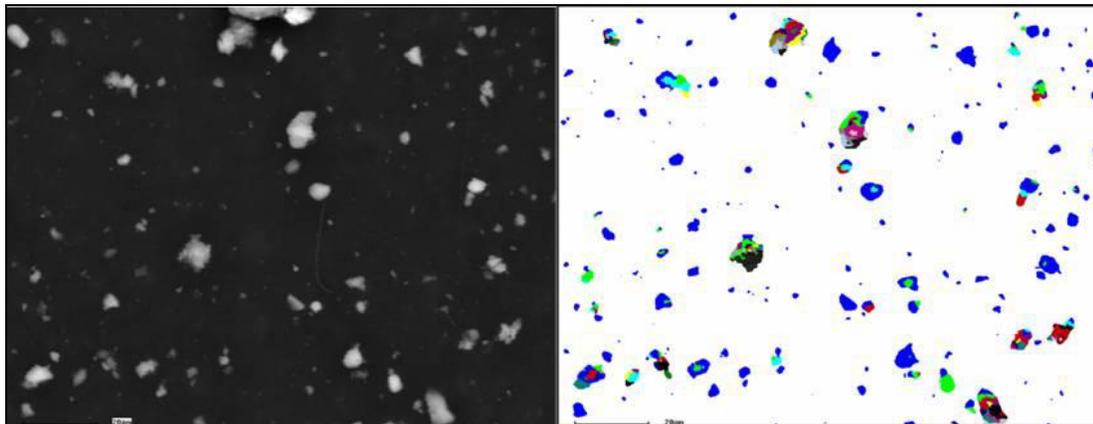
### **5.3 Aseguramiento de la calidad de imágenes y espectros.**

Después de definir las condiciones operativas del sistema, se analizó una muestra para evaluar la calidad de las imágenes y de los espectros obtenidos. Como resultado del análisis, por cada muestra el sistema genera 3 archivos:

- a) Archivos que contienen las imágenes de grises (BSE) de todos los campos analizados.
- b) Archivos que contienen los espectros de rayos X (SPX) de todas las partículas / granos analizados.
- c) Archivos donde se almacenan todos los parámetros de la medición (condiciones del microscopio electrónico durante el análisis; el total de campos, partículas y espectros de rayos X capturados, tiempo de análisis, etc.).

Los archivos BSE se utilizan para revisar la calidad de las imágenes adquiridas y los del tipo SPX contienen las imágenes de las partículas segmentadas y coloreadas en función del espectro de rayos X adquirido. La Figura 20 presenta un ejemplo de las imágenes contenidas en estos dos tipos de archivos para una misma muestra; en este punto, un color semejante no

indica igualdad de especies.



**Figura 20. Imagen BSE de las partículas de un filtro de alto volumen y su correspondiente imagen segmentada y coloreada en función del espectro de rayos X adquirido.**

### **5.3.1 Integración del catálogo de especies.**

Para evaluar la calidad de los espectros se consideró el % de espectros inválidos, para lo cual se necesita determinar qué especie está representada por cada espectro de rayos X recogido durante la medición. Esta identificación requirió elaborar un catálogo de especies características de la muestra.

El proceso inició seleccionando una partícula sobre la imagen en el microscopio, posteriormente se colocó el punto de mira (spot) sobre ésta y se obtuvo su espectro EDS utilizando el sistema convencional EDAX y el software Genesis para cuantificar los elementos presentes en el espectro.

Sin dejar de seleccionar la partícula y utilizando la aplicación correspondiente del software MLA, se midió nuevamente el espectro obteniéndose 10 réplicas de forma automática. Las réplicas se promediaron y

el espectro promediado, junto a los resultados del análisis elemental obtenido por el software EDAX-Genesis, se guardaron integrándose al catálogo de especies. Entonces, el catálogo contiene todos los espectros identificados.

### 5.3.2 Clasificación de espectros.

En el proceso de clasificación se toma la imagen de rayos X de la muestra (*archivos SPX*) para asignar las especies que corresponden a las partículas. El proceso se basa en la comparación de los espectros medidos de cada partícula con los espectros incluidos en el catálogo de especies para identificar los componentes presentes en la muestra. La clasificación de espectros requirió definir los parámetros de clasificación *Fiabilidad* (Reliability), *Canal Límite* (Channel Limit) y *Cuentas Mínimas* (Minimum Counts).

El parámetro de fiabilidad (Reliability) define qué tan cercanamente un espectro medido en una partícula debe coincidir con un espectro de rayos X estándar (del catálogo de especies), a fin de ser identificado como el mineral representado por el estándar. Si el límite de coincidencia del patrón se establece en 1, significa que el espectro medido y el estándar son exactamente iguales, es decir, existe una probabilidad de 100% en su similitud.

La Tabla VI presenta los valores de fiabilidad para cada porcentaje de coincidencia entre los espectros de las mediciones y el espectro utilizado como patrón. La información es proporcionada por el proveedor y se basa en pruebas de varianza  $\chi^2$ .

TABLA VI

**VALORES DE FIABILIDAD Y PORCENTAJES DE COINCIDENCIA DE LOS ESPECTROS DE LAS PARTÍCULAS COMPARADOS CON EL ESPECTRO PATRÓN (JKMRC, 2003).**

Probabilidad de coincidencia			
Valor porcentual (%)	Valor de probabilidad (Fiabilidad)	Valor porcentual (%)	Valor de probabilidad (Fiabilidad)
100	1.00	44	2.51E-90
94	2.51E-10	38	6.31E-100
88	6.31E-20	32	1.58E-110
81	3.98E-30	25	1.00E-120
75	1.00E-40	19	2.51E-130
69	2.51E-50	13	6.31E-140
63	6.31E-60	6	3.98E-150
56	3.98E-70	1	4.13E-160
50	1.00E-80	0	0.00

A medida que el valor de la coincidencia tiende a cero, la probabilidad de similitud va disminuyendo. Una probabilidad de 50% es una similitud promedio y equivale a un valor de fiabilidad de  $1 \times 10^{-80}$ .

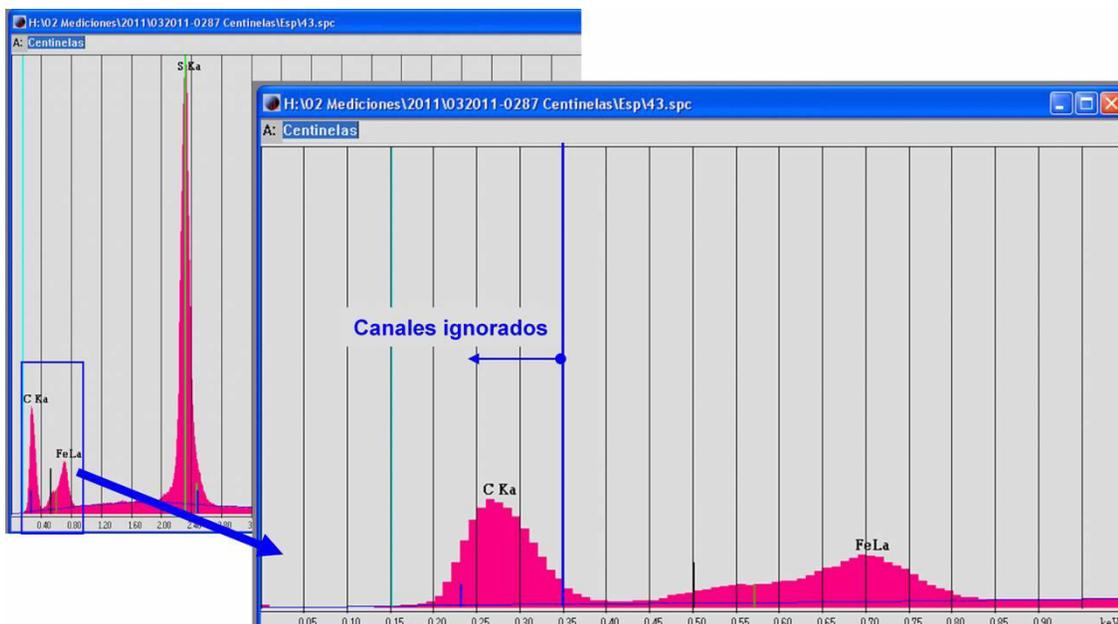
Para alcanzar una mayor coincidencia entre los espectros (fiabilidad más alta) es necesario conformar un catálogo de especies con una gran cantidad de patrones ya que, al exigir una mayor probabilidad de coincidencia, también se incrementa la cantidad de espectros desconocidos. Esta actividad puede ser tan estricta como se desee, sin embargo un catálogo con muchas especies resulta poco operativo, ya que, por el tipo de muestras que se analizan, lo que implica su método de preparación y cómo contribuyen las diferentes señales de rayos X sobre el espectro EDS (ver apartado 4.4.2 del Capítulo 4); se necesitaría prácticamente un espectro por cada partícula.

El valor de fiabilidad seleccionado en este trabajo fue de  $1E-50$ , que corresponde a un 69% de coincidencia entre el espectro patrón y el medido. La selección de este valor se discute en los siguientes párrafos.

Otro parámetro importante necesario es el Canal Límite (Channel Limit en inglés) el cual permite limitar los canales de rayos X que se utilizan en el proceso de clasificación con el fin de descartar las señales de elementos no deseados. En este caso, la señal del carbón no se requiere considerar en la clasificación debido a que en su mayoría proviene del material de recubrimiento. Entonces, el parámetro Canal Límite es el valor debajo del cual los canales de medición de rayos X se ignoran durante el proceso de clasificación. La unidad del canal límite es de 10 eV y está definida por la resolución del detector.

En la Figura 21 se observa un espectro amplificado donde se ilustra la definición del Canal Límite, específicamente se desea ignorar el pico principal del carbón que aparece a los 227 eV, debido a que en su mayoría corresponde a carbón proveniente del recubrimiento utilizado (ver apartado 5.1.2). Considerando lo anterior se decidió establecer el Canal Límite en 35 canales que equivalen a 350 eV.

Por último, se definió el parámetro de Cuentas Mínimas (Minimum Counts en inglés), que se refiere al valor mínimo de cuentas medidas en un espectro para que sea considerado dentro del proceso de clasificación. Los espectros que no cumplen con el valor definido se clasifican como inválidos.



**Figura 21. Canales de rayos X ignorados durante el proceso de clasificación de espectros.**

Un valor alto de espectros inválidos se puede modificar solo si se reconsideran los parámetros iniciales de medición de la muestra o bien, si se eliminan las partículas con estas características durante el retoque de imágenes, esta última técnica es la más sencilla, pero no adecuada, ya que agrega sesgo a la medición al depurarlas del proceso de caracterización. Para asegurar la calidad de los espectros analizados se tomaron 900 cps como valor mínimo.

La Figura 22 presenta los resultados obtenidos en una misma muestra clasificada con diferentes valores de fiabilidad, Canal Límite de 35 y Cuentas Mínimas de 900. En la columna (a) se empleó valor de fiabilidad de  $10^{-50}$  equivalente a 69% de probabilidad, en (b)  $10^{-20}$  correspondiente a 88% y en (c)  $10^{-10}$  a un 94%. La diferencia es más evidente en el valor de especies sin

identificar dentro de la imagen (mostrados con la etiqueta “Unknown”).

Columna (a)			Columna (b)			Columna (c)		
1	Si_Al_O2	22.50	1	Si_Al_O2	22.15	14	Unknown	23.01
13	Ca_Si_S_O	19.62	13	Ca_Si_S_O	18.22	1	Si_Al_O2	20.15
2	Si_O_Na	12.31	2	Si_O_Na	11.75	13	Ca_Si_S_O	12.52
5	Ca_O	11.03	5	Ca_O	10.93	5	Ca_O	10.21
6	Pb_Zn_O	9.48	6	Pb_Zn_O	8.25	2	Si_O_Na	9.91
15	Invalid	6.67	14	Unknown	8.25	15	Invalid	6.67
9	Pb_O_Ca_S	3.85	15	Invalid	6.67	6	Pb_Zn_O	6.44
14	Unknown	3.53	9	Pb_O_Ca_S	3.47	3	Ortoclasa2	2.55
3	Ortoclasa2	3.10	3	Ortoclasa2	2.92	9	Pb_O_Ca_S	1.97
8	Ca_P_O	1.82	10	Pb_O	1.65	10	Pb_O	1.59
10	Pb_O	1.69	7	Ortoclasa	1.59	4	Si_Al_O	1.46
7	Ortoclasa	1.61	8	Ca_P_O	1.57	7	Ortoclasa	1.40
4	Si_Al_O	1.61	4	Si_Al_O	1.49	8	Ca_P_O	1.08
12	Pb_Zn1	1.16	12	Pb_Zn1	1.08	12	Pb_Zn1	1.06
11	Cu_Zn_Ni	0.04	11	Cu_Zn_Ni	0.00			

**Figura 22. Resultados de imágenes clasificadas con diferentes valores de fiabilidad.**

Otro dato a considerar es la cantidad de espectros inválidos, el cual siempre es igual para cualquier valor de fiabilidad, ya que depende de la calidad del espectro y no del proceso de clasificación.

#### 5.4 Medición de muestras por SEM-EDS-MLA.

Con las condiciones de análisis definidas, se efectuaron las mediciones en las muestras del proyecto. La Tabla VII presenta un resumen de las mediciones efectuadas, el Apéndice A2 contiene la información completa.

TABLA VII

**RESULTADOS DE LAS MEDICIONES EFECTUADAS EN LAS MUESTRAS  
PROBLEMA DEFINIDAS EN EL PROYECTO.**

Periodo muestreo	Estación	Identificación de la muestra	Mediciones por muestra	Cantidad de datos obtenidos en la totalidad de mediciones efectuadas			
				Partículas	Campos (frames)	Tiempo medición, min.	Espectros
feb-09	1C	Feb01	2	10,082	74	80	22,801
	B	Feb02	4	20,166	280	196	48,021
	TJ	Feb03	4	20,156	225	183	48,532
	VG	Feb04	4	20,192	201	211	64,265
	AL	Feb05	4	20,121	216	157	39,315
abr-09	1C	Abr01	2	10,118	113	102	28,698
	B	Abr02	2	10,078	117	95	25,291
	TJ	Abr03	2	10,150	99	94	25,064
	VG	Abr04	3	15,137	124	157	48,806
	AL	Abr05	3	15,198	122	129	37,346
jun-09	1C	Jun01	3	14,263	349	141	21,700
	B	Jun02	3	10,702	417	155	17,500
	TJ	Jun03	2	10,020	400	141	14,150
	VG	Jun04	2	10,113	296	117	15,228
	AL	Jun05	2	10,105	217	105	19,002
jul-09	1C	Jul01	2	10,079	215	101	17,493
	B	Jul02	2	10,057	255	113	18,880
	TJ	Jul03	2	10,131	129	97	23,800
	VG	Jul04	2	10,043	332	149	21,824
	AL	Jul05	2	10,035	249	134	24,331
oct-09	1C	Oct01	2	10,148	292	114	11,351
	B	Oct02	2	10,059	349	144	20,119
	TJ	Oct03	2	10,029	266	126	22,117
	VG	Oct04	2	10,079	427	162	19,611
	AL	Oct05	2	10,015	314	150	20,981
dic-09	1C	Dic01	2	10,108	471	166	14,386
	B	Dic02	2	10,010	240	115	20,445
	TJ	Dic03	2	10,103	577	209	20,346
	VG	Dic04	2	9,292	245	111	18,725
	AL	Dic05	2	10,016	181	97	20,535
---	SRM 1648a	Std	3	15,390	953	325	23,421

El proceso de medición se llevó a cabo en 6 diferentes sesiones, desarrolladas en diferentes periodos de tiempo, por disponibilidad del equipo.

Algunas de las muestras incluyen más de una réplica, ya que las mediciones efectuadas como pruebas exploratorias resultaron con la suficiente calidad como para integrarlas al proceso de evaluación del proyecto, debido a que las condiciones de medición aplicadas resultaron muy similares a las obtenidas como definitivas para llevar a cabo la totalidad del estudio.

Dentro del proceso de medición se incluyó un material de referencia certificado, analizado bajo las mismas condiciones operativas del sistema. El estándar es material urbano particulado procedente del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos (NIST, 2008). Su código de referencia es 1648a Urban Particulate Matter y aunque su certificado solo valida los contenidos de los elementos presentes bajo técnicas analíticas cuantitativas, la cantidad de material disponible hizo posible su análisis por Espectrometría de Difracción de Rayos X para identificar las principales especies presentes y compararlas con las obtenidas con el sistema SEM-EDS-MLA. Los resultados obtenidos se discuten en el apartado 5.8.4.

En 4 de las muestras analizadas las mediciones concluyeron antes de contabilizarse 5,000 partículas, debido a que se alcanzó la otra condición de finalización: 100 campos analizados, los cuales no fueron suficientes. Por lo anterior se modificaron las corridas subsiguientes, incrementando el número de campos estudiados para asegurar la cantidad de partículas requeridas.

Concluido el proceso de medición de muestras se inició la integración del

catálogo de especies, para la posterior clasificación de las imágenes, comenzando con la muestra denominada “Feb01 Normal”.

La Tabla VIII muestra el avance de la clasificación con la disminución de especies desconocidas a medida que se integraban más especies al catálogo. La información considera un valor de fiabilidad de 1E-50.

Al final se integró un catálogo de 59 especies el cual se utilizó para reprocesar la totalidad de las muestras. Obviamente, no todas las especies estaban presentes en cada muestra.

**TABLA VIII**  
**DISMINUCIÓN DEL PORCENTAJE DE ESPECTROS DESCONOCIDOS DURANTE EL PROCESO DE CLASIFICACIÓN DE LA MUESTRA.**

Identificación especie		% Desconocidos (Unknown)
		100.00
1	CaO	94.30
2	CuZn	
3	SiAlO	
4	PbClO	86.80
5	PbClO <sub>2</sub>	
6	SiAlOCaK	81.40
7	CaSiO	
8	CaO <sub>2</sub>	69.06
9	SiAlOCaS	
10	SiCaO	63.00
11	CaFeAlO	
12	SiAlONaK	51.80
13	SiAlO <sub>2</sub>	
		
59	Especie 59	2.09

NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde necesariamente a la fórmula química de la especie

El Apéndice A3 contiene la totalidad de los espectros de dispersión de energía de rayos X de cada especie y el Apéndice A4 la composición elemental expresada en porcentaje en peso de cada espectro.

En el caso particular de la muestra “Feb01 Normal”, el valor de especies desconocidas se disminuyó hasta un 2.09%. Sin embargo, desde la primera clasificación efectuada con las primeras 3 especies (ver Tabla IX) ya se conocía el valor de espectros inválidos resultantes, que para este caso fue de 0%, lo cual indica que todos los espectros adquiridos durante la medición son de calidad suficiente para poder emplearse en la caracterización de la muestra. La Tabla IX presenta el resumen de los resultados de la clasificación de los archivos con dos diferentes valores de fiabilidad.

**TABLA IX**

**RESULTADOS DEL PROCESO DE CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS CON DOS DIFERENTES VALORES DE FIABILIDAD.**

Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos		Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos		Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos	
		1E-20 (88%)	1E-50 (69%)			1E-20 (88%)	1E-50 (69%)			1E-20 (88%)	1E-50 (69%)
Feb01 - N	0.00	14.48	2.09	Feb02 - R	0.72	8.92	4.99	Jul05 - N	0.01	7.98	4.69
Feb01 - R	0.00	22.24	3.60	Feb03 - N	0.14	4.91	2.27	Jul05 - R	0.19	4.65	2.76
Feb02 - N	0.00	15.15	4.09	Feb03 - R	0.00	7.61	3.96	Oct01 - N	0.05	7.36	3.99
Feb02 - R	0.00	20.36	6.61	Feb04 - N	0.06	3.69	1.19	Std - N	0.00	16.76	5.65
Feb03 - N	0.00	14.01	3.47	Feb04 - R	0.00	4.82	1.99	Std - R 1	0.04	16.24	5.47
Feb03 - R	0.00	12.59	2.64	Feb05 - N	0.00	10.03	3.38	Std - R 2	0.00	9.52	2.98
Feb04 - N	0.00	6.55	1.50	Feb05 - R	0.00	5.69	2.37	Oct01 - R	0.00	13.56	4.57
Feb04 - R	0.00	5.22	1.04	Abr04 - N	0.00	4.17	2.22	Oct02 - N	0.04	5.69	2.39
Feb05 - N	0.00	6.65	2.84	Abr04 - R	0.10	3.65	1.92	Oct02 - R	0.15	13.34	4.50
Feb05 - R	0.00	10.85	5.77	Abr05 - N	0.02	3.11	1.27	Oct03 - N	0.13	6.68	2.37
Abr01 - N	0.00	3.89	0.84	Abr05 - R	0.03	2.98	0.76	Oct03 - R	0.02	5.43	1.73
Abr01 - R	0.00	4.11	1.00	Jun01 - N	0.00	5.98	2.80	Oct04 - N	0.02	8.11	4.16

NOTA: R - Réplica, N - Normal

TABLA IX

**RESULTADOS DEL PROCESO DE CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS CON DOS DIFERENTES VALORES DE FIABILIDAD. (Continuación)**

Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos		Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos		Muestra	% Espectros inválidos	% Desconocidos	
		1E-20 (88%)	1E-50 (69%)			1E-20 (88%)	1E-50 (69%)			1E-20 (88%)	1E-50 (69%)
Abr02 - N	0.00	8.94	1.61	Jun01 - R	0.00	12.17	6.32	Oct04 - R	0.03	6.96	4.51
Abr03 - N	0.00	5.81	3.60	Jun02 - N	0.01	13.06	5.11	Oct05 - N	0.03	3.58	1.62
Abr04 - N	0.00	2.91	0.98	Jun02 - R	0.00	13.60	4.58	Oct05 - R	0.02	4.81	1.67
Abr05 - N	0.00	2.37	1.45	Abr02 - R	0.04	13.29	4.48	Dic01 - N	0.16	19.68	6.35
Jun01 - N	0.00	7.64	3.96	Abr03 - R	0.05	6.59	1.62	Dic01 - R	0.37	9.16	5.05
Jun02 - N	0.00	6.86	2.98	Jun03 - R	0.00	13.80	4.65	Dic02 - N	0.22	13.22	3.22
Jun03 - N	0.00	17.28	5.82	Jun04 - R	0.12	17.56	5.92	Dic02 - R	0.05	9.27	4.69
Jun04 - N	0.00	5.51	2.84	Jun05 - R	0.02	5.49	1.05	Dic03 - N	0.16	12.98	4.37
Jun05 - N	0.00	5.74	1.37	Jul01 - R	0.17	5.12	2.72	Dic03 - R	0.11	6.46	3.78
Jul01 - N	0.00	8.03	3.40	Jul02 - R	0.03	6.63	4.41	Dic04 - N	0.06	4.34	2.24
Jul02 - N	0.00	4.05	2.10	Jul03 - R	0.18	4.63	1.93	Dic04 - R	0.18	13.09	5.62
Jul03 - N	0.00	4.34	2.15	Jul04 - N	0.15	3.39	1.25	Dic05 - N	0.04	6.33	1.63
Feb02 - N	0.01	9.84	6.35	Jul04 - R	0.00	8.14	5.95	Dic05 - R	0.00	8.65	1.35

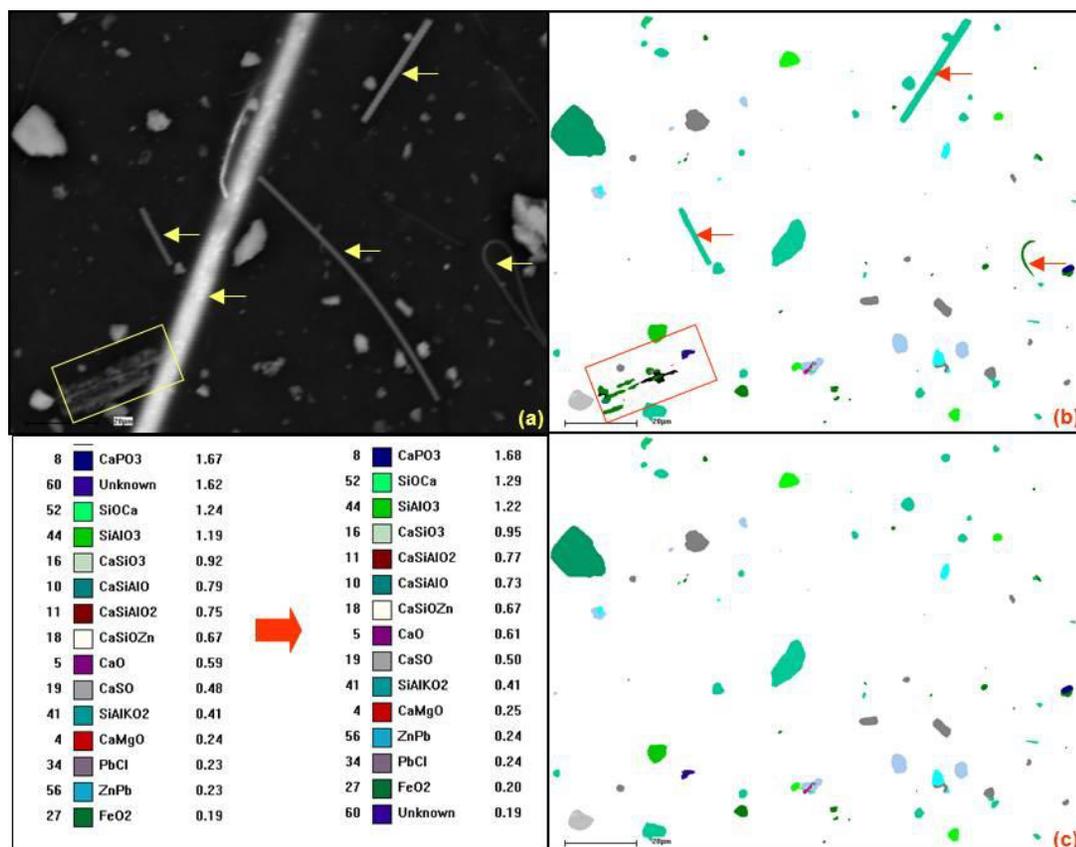
NOTA: R - Réplica, N - Normal

Nótese que los valores para los espectros inválidos en todos los casos son inferiores a 1%, lo que confirma la idoneidad de las condiciones operativas seleccionadas en el sistema SEM-EDS-MLA.

Con el propósito de segmentar, des-aglomerar, reasignar especies e incluso, borrar partículas o porciones de la misma que no pertenecían a su misma identidad, las imágenes clasificadas se sometieron a un retoque o Touch Up (por su nombre en inglés) el cual se efectuó de manera manual.

Al realizar un retoque, el analizador de imágenes recalcula automáticamente las modificaciones efectuadas en la imagen, de esta forma se modifican los porcentajes de las especies clasificadas y el porcentaje de

especies desconocidas disminuye, lo que permite mejorar los valores de la clasificación. La Figura 23 ejemplifica el proceso de retoque aplicado a la imagen de la muestra “Abr03 Réplica”.



**Figura 23. Resultados del proceso de retoque de imágenes.**

En (a) se presenta la imagen BSE original, con flechas señalando material ajeno a las partículas ambientales, en (b) se presenta la misma imagen clasificada. El material señalado por la flechas en (a) y (b) pertenece a fibras del filtro usado en el muestreador de alto volumen, su morfología es muy típica y ha sido caracterizada en experiencias anteriores. La línea gruesa que atraviesa de arriba a abajo la imagen BSE mostrada en (a) corresponde al níquel utilizado como soporte en la cinta adhesiva de carbón sobre la que se

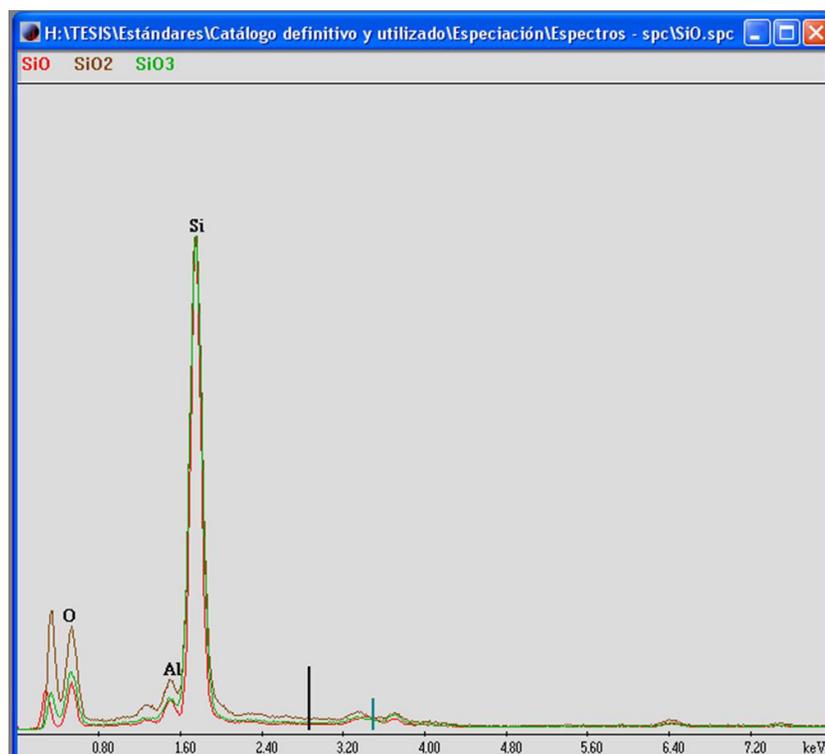
depositaron las partículas.

En las imágenes (a) y (b) se dibujó un cuadro en la parte inferior izquierda para identificar una alteración de la cinta adhesiva, que el analizador de imágenes procesaría como si fuesen partículas, de no ser eliminada. Estas alteraciones en la cinta adhesiva son resultado del proceso de manufactura y se presentan de manera regular aun y cuando se adquiriera cinta adhesiva del tipo ultra lisa. La imagen en (c) muestra la imagen retocada manualmente eliminando los materiales externos. La tabla de clasificación (parte inferior izquierda) muestra las diferencias en los porcentajes debido al proceso de retoque.

Las imágenes clasificadas que se sometieron al proceso de retoque fueron aquellas obtenidas con el valor de fiabilidad de  $1E-50$ , que como se ha mencionado, corresponde a un 69% de coincidencia entre el espectro patrón y el medido. Este valor se tomó considerando que al incrementar el tamaño del catálogo de especies patrón, los valores de los porcentajes de desconocidos ya no disminuían significativamente.

Adicionalmente, se observó que los espectros de algunas partículas desconocidas no eran identificadas positivamente, a pesar de que el espectro obtenido era similar a alguno de los espectros ya existentes en el catálogo. Este error se atribuye a la variación en intensidad entre los picos de los espectros, como se puede observar en la Figura 24. En realidad los tres espectros corresponden a la misma especie, sin embargo, el software no lo

interpretó de esta forma.



**Figura 24. Comparación de tres diferentes espectros correspondientes a las especies denominadas SiO (en rojo), SiO<sub>2</sub> (en café) y SiO<sub>3</sub> (en verde).**

Esta variación en la intensidad de los picos se debe a la variación en la intensidad de los rayos X debido al tamaño y a la forma de la partícula y el material circundante, según se describió en el Apartado 4.4.2. Entonces, la forma de preparación de las muestras es la que genera los *errores* en la identificación de especies según se discute a continuación.

## 5.5 Depuración del catálogo de especies patrón.

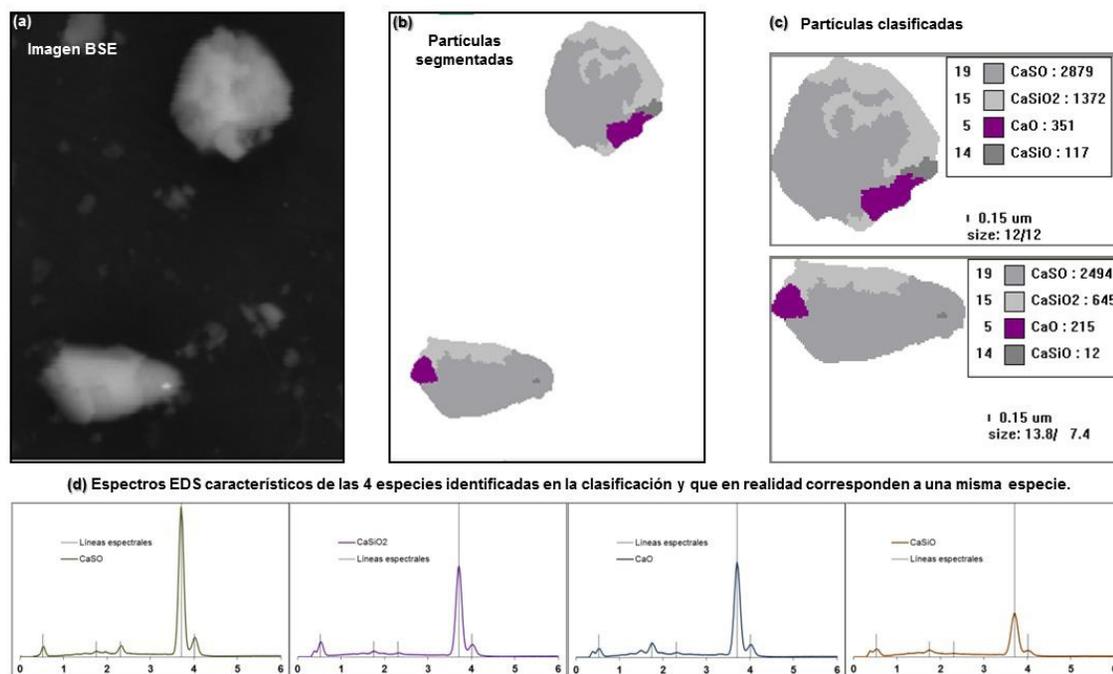
Tomando en cuenta la base del análisis por EDS descrita en el Apartado 4.4.2 y la experiencia obtenida en el manejo del analizador de imágenes BSE del software, se puede explicar la existencia de varios espectros para una misma especie que solo difieren en intensidad de sus señales.

Sí se consideran los electrones que llegan a la partícula y la forma tridimensional de ésta, es de esperarse que durante el proceso de segmentación existan regiones de diferente tono de gris atribuidas a la forma de la partícula, además de las regiones que se generan por diferencia en el número atómico promedio cuando existen diferentes especies dentro de la misma partícula. La Figura 32 presenta las imágenes de dos partículas específicas de una de las muestras estudiadas.

La imagen BSE de la Figura 25 (a) muestra que se trata de partículas homogéneas porque a simple vista el tono gris de la partícula es uniforme. Sin embargo, la imagen segmentada de mostrada en (b) indica que el software identificó 4 diferentes regiones de grises. Los resultados de esta segmentación son atribuidos a la morfología de la partícula y no así a diferencias en el número atómico promedio que nos indicarían la presencia real de una especie diferente.

Al analizar cada segmento por EDS, se identificaron las 4 especies

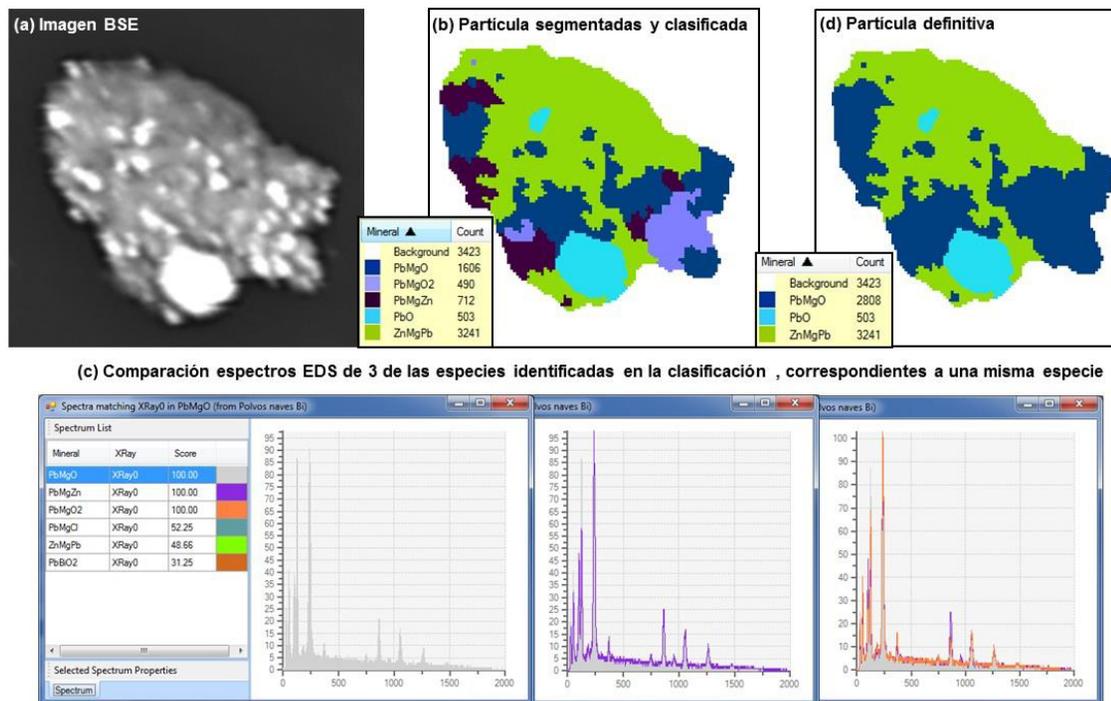
mostradas el recuadro (c) denominada partículas clasificadas. Sin embargo, los espectros mostrados en la (d) correspondientes a las especies identificadas, muestran que en realidad se trata de la misma especie y la única diferencia es la intensidad de los picos. La composición química es semejante en identificación y contenido de los elementos presentes.



**Figura 25. Segmentación de partículas atribuida a diferencias en la morfología de la partícula.**

Otro caso se presenta en las imágenes de la Figura 26 donde se pueden apreciar las diferencias en la segmentación *por forma* y *por especie* dentro de una partícula. En la imagen mostrada en (a) se presenta una partícula con una notoria diferencia en los tonos de grises e incluso con contenidos metálicos en su composición, lo cual se deduce por el brillo presente en ciertas áreas de la partícula. La imagen en (b) presenta los resultados de la segmentación y

clasificación efectuada por el software donde se observan 5 regiones diferentes.

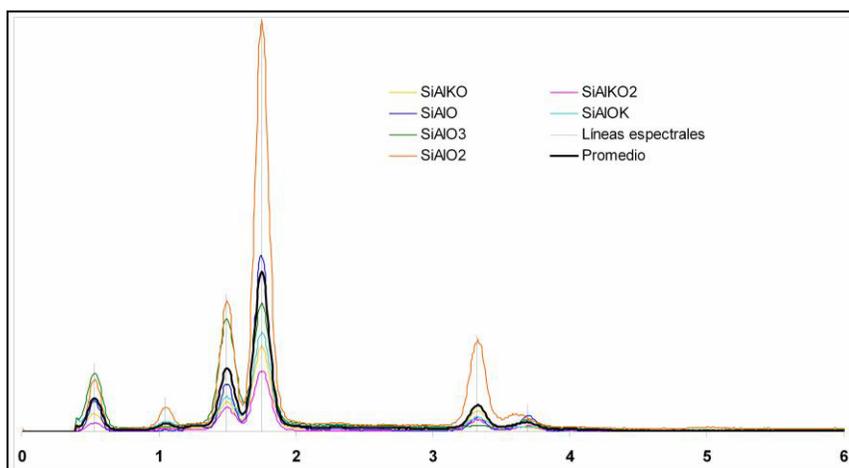


**Figura 26. Segmentación de partículas atribuida a diferencias en la morfología y diferencia de número atómico promedio de las especies presentes.**

Una herramienta incluida en una actualización más reciente del software permitió efectuar una comparación de espectros EDS del catálogo de especies en forma automática. Como resultado de esta operación, se corroboró que 3 de las especies identificadas en (b) en realidad corresponden a una misma fase, lo cual se observa en (c) donde se presentan los 3 espectros de las especies mencionadas. Note que en la lista de espectros las 3 especies obtienen un 100 de similitud entre ellas. Entonces, como en el caso discutido previamente, la existencia de tres espectros diferentes para una misma especie es resultado de la diferencia en intensidad de los rayos X por la forma de la partícula. Las dos

especies restantes (denominadas PbO y ZnMgPb) son resultado de diferencias en el número atómico promedio de las especies presentes. Finalmente en la figura (d) se observa el resultado final del retoque efectuado con el catálogo de especies depurado.

Considerando la información anterior, se definió un algoritmo para simplificar el catálogo de especies utilizado en la clasificación de partículas atmosféricas. Esta actividad se llevó a cabo comparando entre sí todos los espectros de dispersión de energía de las especies del catálogo para su depuración y posterior identificación. La Figura 27 presenta un ejemplo de la depuración de especies del catálogo; la imagen corresponde a 6 especies que coinciden en la *intensidad relativa* de sus picos y en las líneas espectrales, lo que sugiere que se trata de la misma especie.



**Figura 27. Depuración de espectros de una las especies del catálogo utilizado en la clasificación de las partículas atmosféricas.**

La totalidad de los 59 espectros EDS recopilados en el catálogo de especies se evaluaron de la forma anteriormente descrita para depurarlos y

posteriormente clasificarlos. El Apéndice A5 contiene los resultados de la depuración de los espectros con su correspondiente especie identificada según el procedimiento que se describe a continuación.

### **5.6 Identificación de especies del catálogo de estándares.**

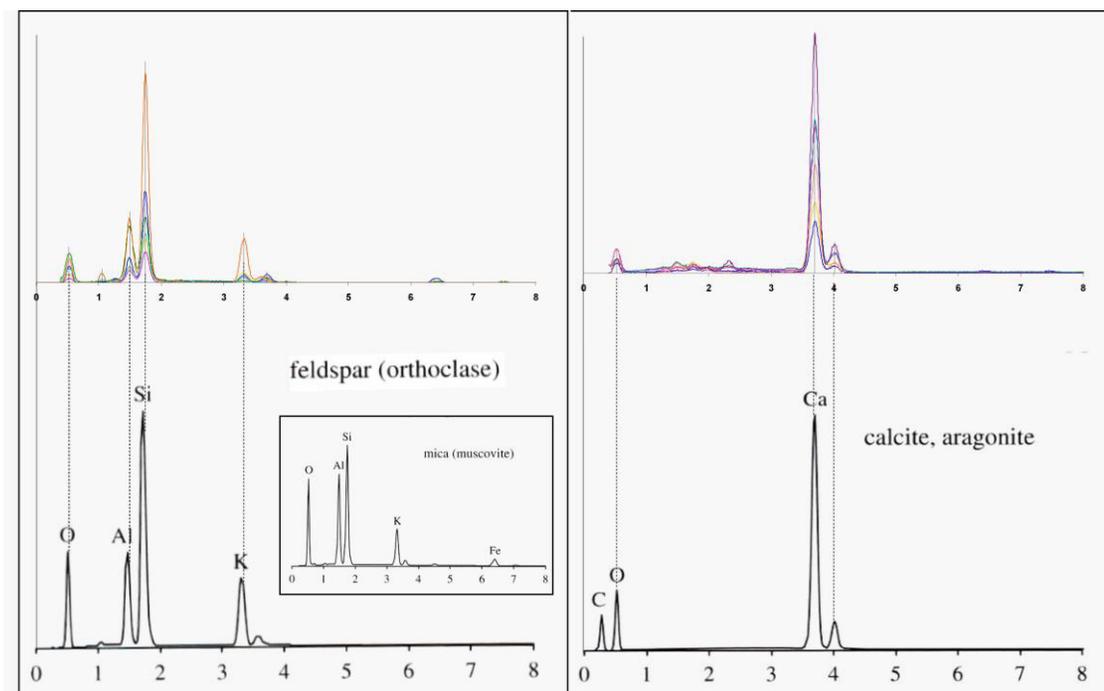
Con el objetivo de establecer el origen del material impactado en los filtros, como natural o antropogénico, se procedió con la identificación de las especies del catálogo de estándares. Esta actividad inició con la clasificación de los espectros EDS depurados en función de la composición química y mineralógica.

Debido a la automatización de la metodología de clasificación implementada, no fue posible considerar la morfología de las partículas en este proceso ya que esta actividad debe realizarse de manera manual, para que a criterio del operador, se agrupen partículas considerando su forma, lo cual no resultó viable en este estudio por la gran cantidad de partículas y muestras incluidas en el proyecto.

Las especies de origen antropogénico se definieron en función del contenido de metales pesados en su composición (As, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Ti, Se y Pb) o especies con alto contenido de metales como Al, Mn, Sb, Te, Bi y Fe. Todas estas especies químicas provienen de procesos

metalúrgicos y metal-mecánicos, y no ocurren de manera natural en concentraciones significantes en el ambiente. El resto del material que no se incluyó en el grupo de especies antropogénicas corresponde a especies de origen natural.

Los espectros EDS depurados de las especies clasificadas de origen natural se identificaron mediante comparación con los espectros característicos propuestos por Reed. S.J.B. (Reed, 2005); los cuales fueron obtenidos con un detector Si(Li) de ventana delgada y que, al igual que en este trabajo, se omite el pico del carbón (C  $K\alpha$ ), ya que corresponde al recubrimiento utilizado en la preparación de las muestras. La Figura 28 muestra la identificación de dos de las especies del catálogo de estándares.



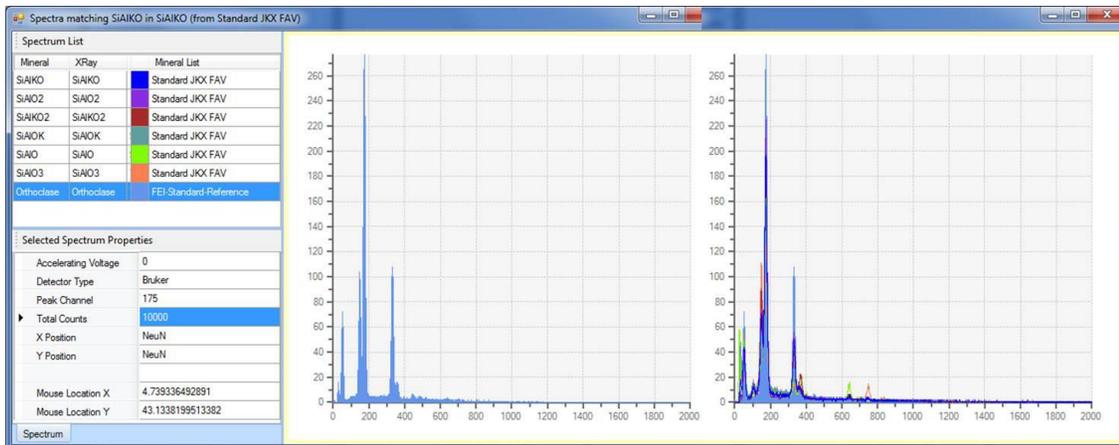
**Figura 28. Identificación de dos de las especies del catálogo utilizado en la clasificación de las partículas atmosféricas.**

Como puede observarse, la especie presentada en imagen izquierda de la Figura 28, de la cual se obtuvieron 6 espectros, se identifica como ortoclasa, que corresponde a la familia de los feldespatos. Aunque también presenta mucha similitud con la moscovita, especie de origen natural perteneciente a la familia de las micas y cuyo espectro se muestra en el recuadro inserto en el feldespato. Del conocimiento previo sobre el tipo de suelo presente en la región estudiada, se sabe que son los feldespatos los que predominan en el polvo natural del área de estudio de este proyecto.

Por otra parte, en la imagen derecha de la Figura 28 se presenta la identificación de 7 espectros independientes a los anteriores que coinciden con el espectro de la calcita, especie de origen natural característica del área de estudio.

Como se mencionó con anterioridad, el software MLA utilizado sufrió una importante actualización por parte del proveedor que incluyó una nueva herramienta que permite efectuar comparación de espectros EDS del catálogo de especies obtenido, con una base de datos de alrededor de 500 espectros de minerales naturales incluidos en el software. Esta comparación se lleva a cabo de forma automática.

Para la confirmación de la clasificación efectuada se aplicó esta nueva herramienta a los espectros del catálogo obtenido. La Figura 29 presenta las imágenes de la clasificación para la especie Ortoclasa.



**Figura 29. Clasificación automática de las especies del catálogo identificadas como Ortoclase.**

Los datos de la izquierda de la Figura 29 presentan las especies que se identifican dentro del mismo espectro EDS de la Ortoclase, el cual se muestra en el centro de la imagen. La imagen derecha presenta la totalidad de los espectros del catálogo utilizado así como el espectro del estándar del software donde se observa la similitud de todos ellos.

Esta misma operación se aplicó a los espectros del catálogo obtenido, sin embargo, en 4 de las especies identificadas no se encontró espectro estándar en el software. El Apéndice A5 contiene los resultados de la depuración de todos los espectros e identificación de las especies de origen natural llevada a cabo según lo descrito en este apartado. La Tabla X muestra un resumen de los resultados obtenidos.

Finalmente, las especies de origen antropogénico solo se agruparon en función del elemento mayoritario presente en su composición, ya que en su mayoría corresponden a fases multi-elementales cuya identificación resulta

más compleja.

**TABLA X**  
**RESUMEN DE LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DEL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.**

Tipo	Especie identificada	Nombre especie en el catálogo							
Natural	Calcita	CaO	CaSiAlO <sub>2</sub>	CaSiO	CaSiO <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	CaSiOAl	CaSO	
	Feldespatos	SiAlKO	SiAlKO <sub>2</sub>	SiAlO	SiAlO <sub>2</sub>	SiAlO <sub>3</sub>	SiAlOK		
	Granates	CaKSiAlO	CaSiAlO	CaSiAlO <sub>3</sub>	SiOCa				
	Cuarzo	SiO	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>3</sub>					
	Anfibolitas	SiMgO	SiAlOFe <sub>2</sub>						
	Apatita	CaPO	CaPO <sub>2</sub>						
	Yeso	CaPO <sub>3</sub>	CaSO <sub>2</sub>						
	Barita	BaSO							
	Celestita	SrSO							
	Mica	SiAlOFe							
	Dolomita	CaMgO							
Antropogénico	Especies de Pb	PbSnSb	PbSnSb <sub>2</sub>	PbCl	PbSiO	Pb	Pb <sub>2</sub>	PbPO	ZnPb
	Especies de Fe	FeO <sub>2</sub>	FeO <sub>3</sub>	FeO <sub>4</sub>	CaPS	FeO	FeZn	FeZnPbS	
	Otras especies	TiO	TiO <sub>2</sub>	AlFe	CrFe	CaSiFeMn	CaSiOZn		
	Especies de Zn	ZnSiO	PbZn	ZnS	ZnS <sub>2</sub>				
	Especies de Cu	Cu	CuPb	CuZn	CuZnO				
La identificación (nombre de especie) es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie									

Una vez que se concluyó con la depuración e identificación de las especies contenidas en el catálogo, las imágenes procesadas se sometieron a retoque para disminuir y/o eliminar el porcentaje de desconocidos atribuidos a accidentes del porta-muestras o materiales externos a los polvos de interés.

Los archivos obtenidos del procesamiento manual de retoque de las imágenes (Touch Up) se utilizaron para generar las bases de datos con toda la

información de las partículas y especies de todas las muestras consideradas en este estudio, utilizando herramientas propias del sistema MLA. Los archivos obtenidos tienen formato Excel, lo que facilitó el manejo de la información para el análisis de los datos y la obtención de los resultados que a continuación se discuten.

## **5.7 Análisis de resultados.**

El Apéndice A6 contiene los resultados obtenidos de los Reportes de Distribución Modal de todas las muestras analizadas, incluyendo los resultados de la identificación del origen de las especies presentes, naturales o antropogénicas, según el criterio que se presenta en la Tabla X.

Los reportes modales se reclasificaron según lo discutido en los Apartados 5.5 y 5.6 y los resultados se presentan en el Apéndice A7.

### **5.7.1 Especies de origen antropogénico.**

Para obtener los valores promedio del material antropogénico presente en cada una de las estaciones monitorizadas durante los diferentes periodos de tiempo del presente estudio, se obtuvieron los porcentajes de ocurrencia del total de las especies antropogénicas en cada estación y se promediaron con sus réplicas correspondientes. De la misma manera se obtuvieron los

promedios por cada especie antropogénica en cada estación. Los resultados se presentan en la Tabla XI.

**TABLA XI**  
**MATERIAL ANTROPOGÉNICO DETECTADO EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON LA METODOLOGÍA SEM-EDS-MLA.**

% Ocurriencia promedio de partículas de origen antropogénico							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	19.9	5.5	6.9	4.4	12.5	17.2	11.2
B	12.8	7.0	7.6	5.2	9.8	16.2	10.0
TJ	11.4	5.1	7.8	4.3	7.6	9.7	8.2
VG	7.1	5.4	5.3	5.1	9.6	12.0	7.3
AL	8.7	4.8	4.6	3.6	8.3	15.7	7.6
<b>PROM.</b>	11.1	5.5	6.6	4.5	9.6	14.2	

% Ocurriencia especies Pb							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	3.59	0.43	0.62	0.51	1.31	6.27	2.26
B	1.34	0.51	1.81	0.60	0.95	1.34	1.17
TJ	0.68	0.41	0.72	0.80	0.79	1.57	0.81
VG	2.41	0.31	0.50	0.68	0.83	1.16	0.65
AL	0.93	0.24	0.58	0.33	0.66	1.14	0.65
<b>PROM.</b>	1.19	0.36	0.91	0.58	0.91	2.30	

% Ocurriencia especies Zn							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	0.36	0.06	0.19	0.11	0.10	0.13	0.17
B	0.09	0.15	0.24	0.20	0.22	0.44	0.21
TJ	0.07	0.07	0.13	0.16	0.01	0.26	0.11
VG	0.20	0.08	0.15	0.07	0.18	0.10	0.09
AL	0.11	0.04	0.16	0.15	0.07	0.19	0.12
<b>PROM.</b>	0.11	0.08	0.18	0.14	0.12	0.22	

% Ocurriencia especies Cu							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	1.13	0.06	0.95	0.19	1.12	0.59	0.69
B	0.14	0.11	0.34	0.13	0.46	0.55	0.27
TJ	0.21	0.14	2.61	0.17	0.43	0.88	0.66
VG	0.38	0.08	0.39	0.80	0.28	0.27	0.24
AL	0.18	0.15	0.10	0.15	0.21	0.17	0.25
<b>PROM.</b>	0.26	0.11	0.84	0.29	0.50	0.49	

% Ocurriencia especies Fe							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	12.80	4.57	4.90	3.29	9.76	9.91	7.47
B	10.55	5.88	4.53	3.62	7.79	13.29	7.80
TJ	9.75	4.31	3.35	2.59	6.07	6.33	6.02
VG	23.46	4.52	3.29	3.11	7.93	10.08	5.89
AL	6.63	4.03	3.37	2.19	7.07	13.90	6.02
<b>PROM.</b>	8.71	4.60	4.03	2.96	7.72	10.70	

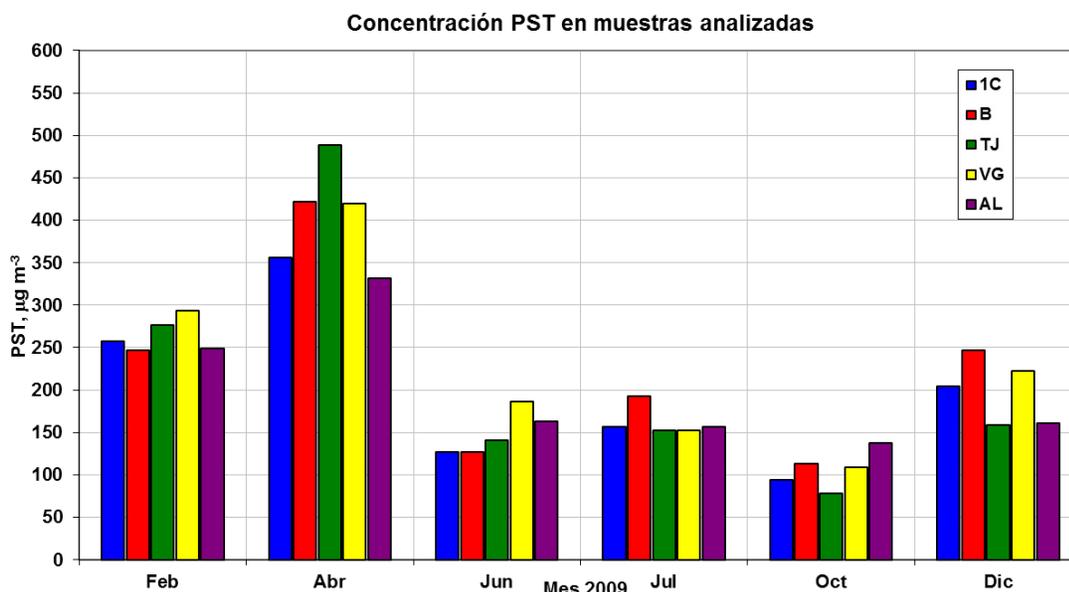
% Ocurriencia otras especies antropogénicas							
Estación	FEB	ABR	JUN	JUL	OCT	DIC	PROM.
1C	2.06	0.41	0.21	0.29	0.17	0.34	0.60
B	0.71	0.31	0.71	0.67	0.36	0.56	0.58
TJ	0.66	0.19	0.96	0.63	0.35	0.61	0.58
VG	2.11	0.37	1.01	0.46	0.42	0.33	0.43
AL	0.89	0.38	0.36	0.76	0.24	0.35	0.57
<b>PROM.</b>	0.85	0.34	0.62	0.56	0.31	0.44	

Puede observarse que en promedio anual, son las estaciones 1C y B las que mantienen los valores más altos de ocurrencia de partículas antropogénicas. Similarmente son los meses de Diciembre y Febrero, correspondientes a la temporada invernal, los que presentan la mayor

ocurrencia de partículas de origen no natural. En el apartado siguiente se discute sobre las tendencias de estos resultados.

### 5.7.2 Concentración de PST en las muestras estudiadas.

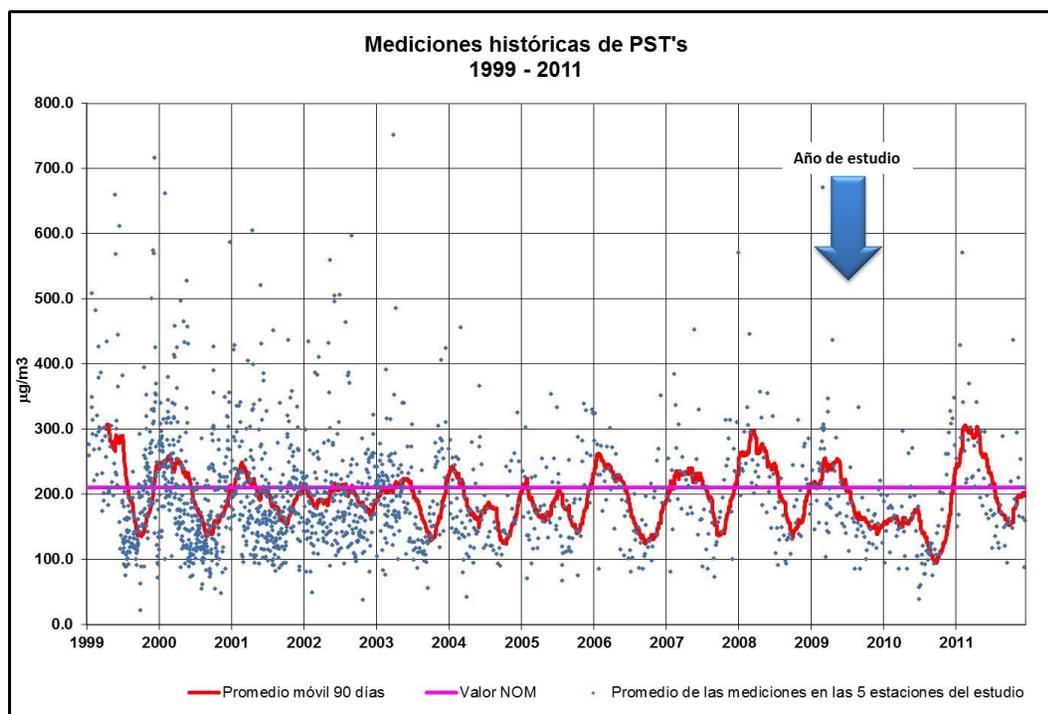
La Figura 30 muestra los resultados de las mediciones de PST de las muestras consideradas en este estudio (ver Apéndice A1). El límite máximo permisible de PST es de  $210 \mu\text{g m}^{-3}$ , según la NOM-025-SSA1-1993 (DOF, 2005), consecuentemente las concentraciones medidas en las 5 estaciones de los meses de Febrero, Abril, así como las medidas en Diciembre en las estaciones B y VG se encuentran fuera de especificación.



**Figura 30. Concentración de PST en las muestras consideradas en el estudio.**

El comportamiento de estas mediciones son consistentes con resultados de mediciones históricas efectuadas en las mismas estaciones a lo largo de

diferentes años tal y como se observa en la Figura 31, lo que confirma que las muestras incluidas en el estudio son representativas del comportamiento anual de las PST's en la región estudiada.



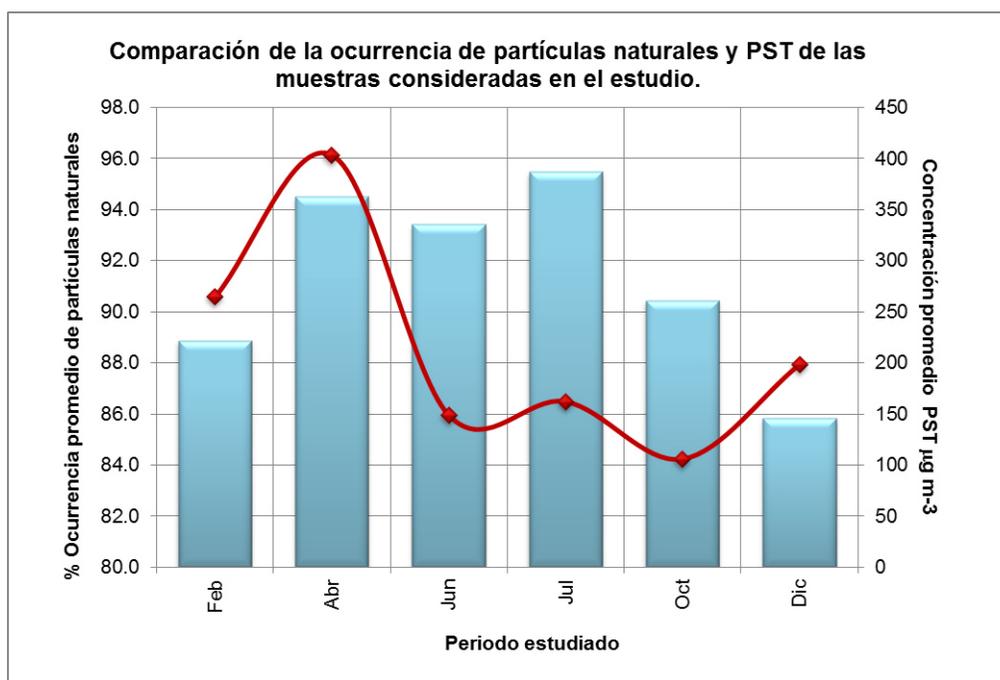
**Figura 31. Concentración histórica de PST de la región geográfica considerada en el estudio.**

Desde el punto de vista estacional, las mayores concentraciones de PST se presentan durante el invierno (Febrero y Diciembre), esto ocasionado principalmente por la ocurrencia de inversiones térmicas que dificultan la dispersión de los contaminantes en la atmósfera.

Sin embargo, los valores más altos se detectaron en el mes de Abril que supone la entrada de un fenómeno natural en el que los vientos dominantes provocan que las partículas de polvo sean levantadas con gran facilidad provocando tolvaneras. Esta situación es muy común en los meses de nula

precipitación en esta región semidesértica donde no existe una cubierta vegetal natural que impida la erosión eólica.

Aun y cuando la concentración de PST en el ambiente es más alta en las muestras colectadas durante el mes de Abril, en este mes no se registran las muestras con mayor contenido de material antropogénico en las estaciones correspondientes. Lo anterior se debe a la inestabilidad atmosférica propiciada por las tolvaneras que se presentan en la región de estudio, facilitando la dispersión del material en comparación de los meses restantes. La Figura 32 muestra que en efecto, el mes de Abril se incluye entre los meses con mayor ocurrencia de partículas de origen natural y entre los de mayor cantidad de material particulado colectado en los filtros problema.

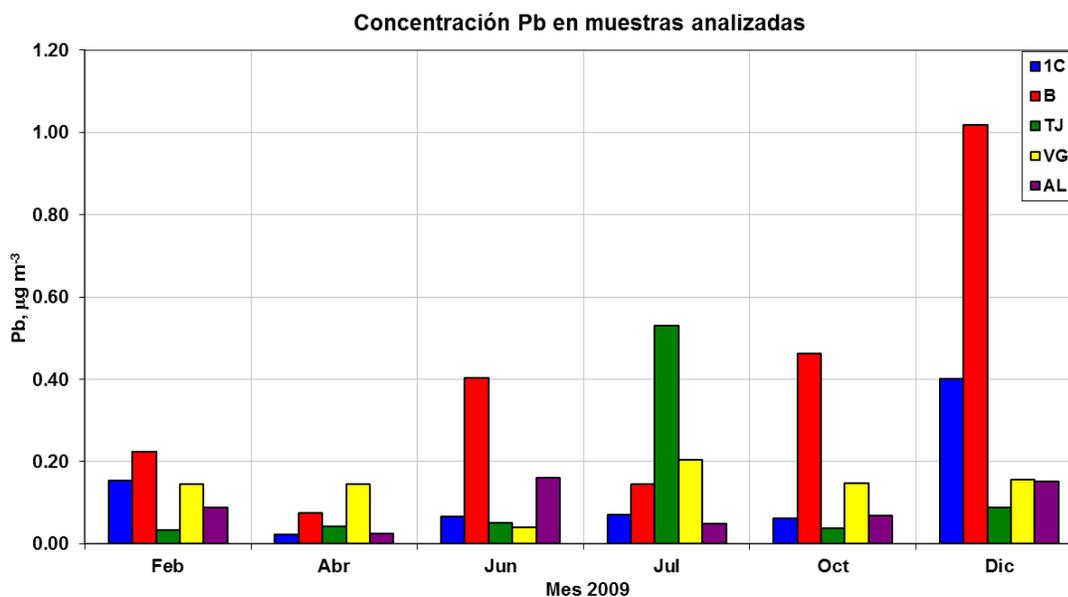


**Figura 32. Comparación de la ocurrencia de partículas de origen natural y la concentración de PST de las muestras consideradas en el estudio.**

Desde el punto de vista del contenido del material antropogénico en las muestras analizadas en este estudio, se tiene referencia de mediciones y mediciones continuas de metales pesados que se realizan en diferentes ciudades en el mundo. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos proporciona a través de sus reportes de evaluación de ciencia integrada diferentes mediciones de material particulado (USEPA, 2009) y de Pb (USEPA, 2006) en varias ciudades americanas, no obstante, las mediciones se basan en la identificación y cuantificación de cada elemento tóxico orgánico o inorgánico y su asociación a alguna fuente de emisión. Sin embargo, no se clasifican como especies antropogénicas ni definen su proporción con respecto a la totalidad de especies de la muestra. Obviamente, en un entorno limpio, la expectativa es la ausencia de material antropogénico en las muestras.

### **5.7.3 Concentración de Pb en las muestras estudiadas.**

Actualmente, en la Legislación Mexicana el único elemento normado es el Pb, estableciéndose en  $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$  como concentración máxima permisible promedio aritmético de tres meses. (NOM-026-SSA1-1193, DOF 1994), sin embargo, en todas las muestras analizadas ninguna de ellas rebasó esta especificación, como se muestra en la Figura 33. También se observa que durante los primeros meses del año se registró la menor concentración de Pb ( $< 0.40 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Una posible explicación a este fenómeno es la suspensión de actividades de una de las principales industrias del entorno, por conflictos laborales internos.



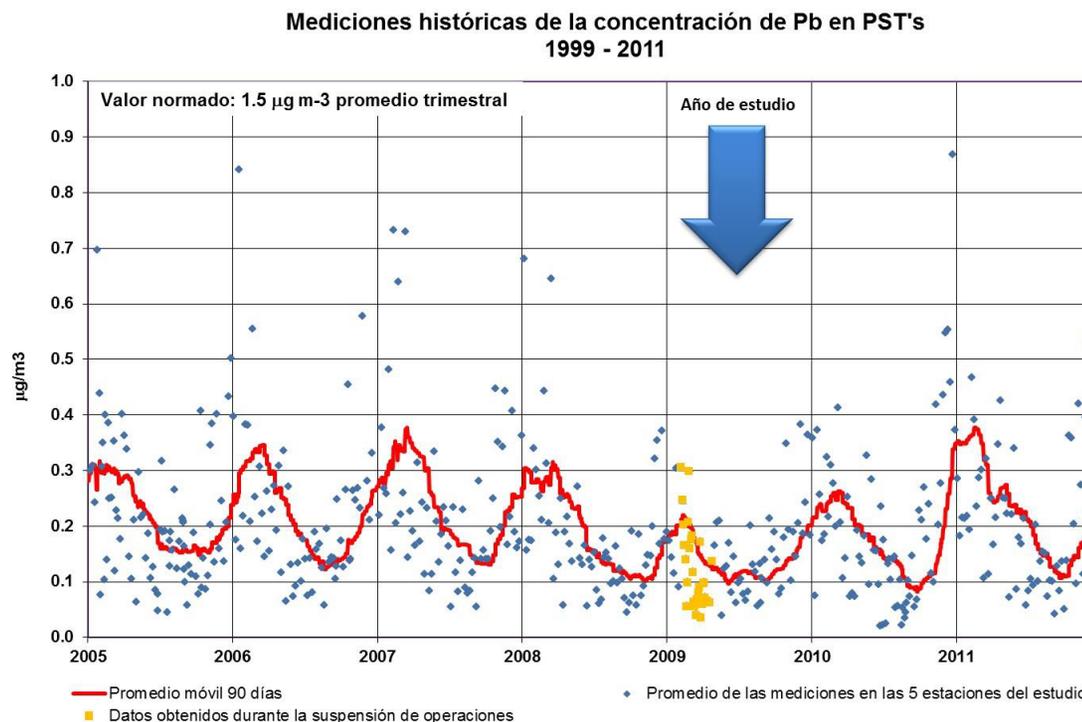
**Figura 33. Concentración de Pb en las muestras estudiadas.**

Esta suspensión de actividades abarcó los meses de Febrero y parte de Marzo del mismo año de realización del estudio (2009); y aunque comparativamente con la tendencia de otros años no resultó en una disminución importante en el contenido de Pb, si es posible detectarla según se observa en la Figura 34.

#### **5.7.4 Resultados del estudio aplicado al Material de Referencia**

##### **Certificado.**

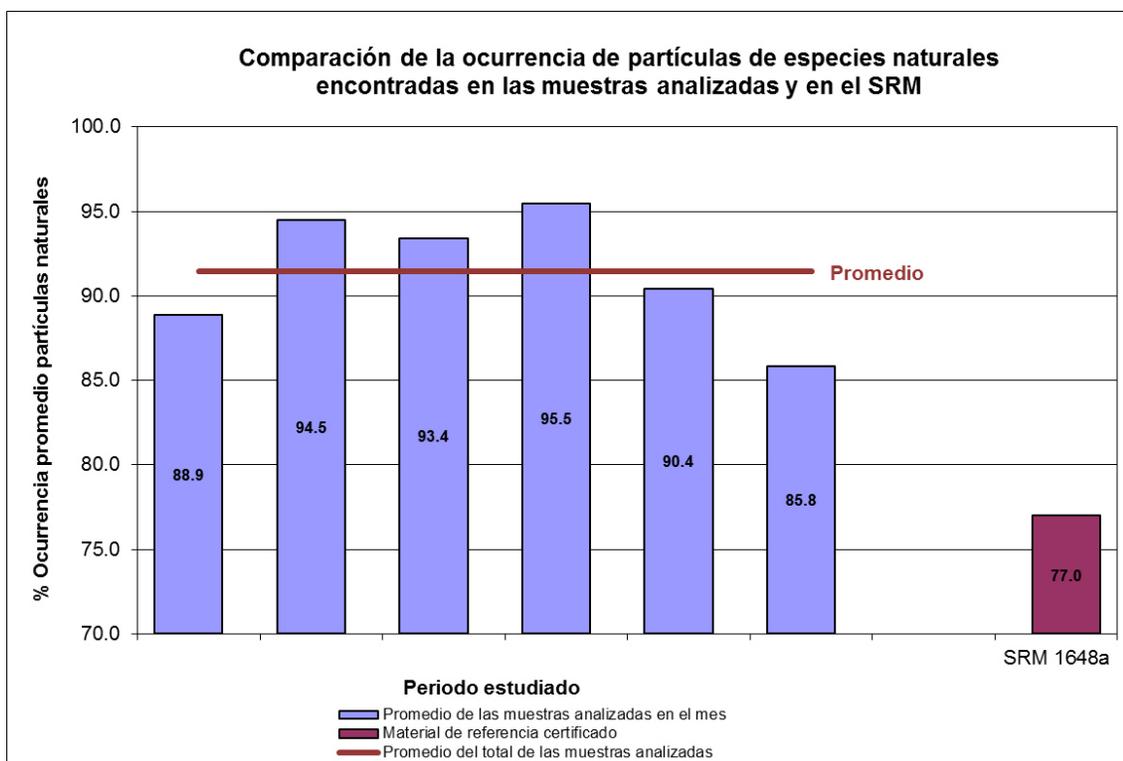
El Material de Referencia Certificado (CRM por sus siglas en inglés) utilizado para evaluar el desempeño del software corresponde a polvo atmosférico recolectado en la ciudad estadounidense de San Luis, Missouri. En el Apéndice A8 se incluye el Certificado de Análisis correspondiente.



**Figura 34. Concentración histórica de Pb en PST de la región geográfica considerada en el estudio.**

Los resultados obtenidos de las mediciones efectuadas al CRM presentan una menor ocurrencia de material de origen natural comparado con el promedio presente a lo largo de todo el año en las muestras analizadas, según se puede observar en la Figura 35.

Las muestras del presente estudio, en promedio presentan un porcentaje de ocurrencia de partículas naturales del 91% contra un 77% obtenido en el CRM. La Tabla XII muestra las principales especies de origen natural identificadas.



**Figura 35. Comparación de la ocurrencia de partículas naturales entre las muestras analizadas y el Material de Referencia Certificado.**

**TABLA XII**

**MATERIAL DE ORIGEN NATURAL DETECTADO EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON LA METODOLOGÍA SEM-EDS-MLA**

% Ocurrencia especies naturales							
	Granates	Calcita	Yeso	Feldespatos	Cuarzo	Otras especies	SUMA
<b>FEB</b>	13.5	30.2	4.9	29.5	8.1	2.8	88.9
<b>ABR</b>	9.6	18.4	2.0	47.3	13.5	3.7	94.5
<b>JUN</b>	9.0	29.0	4.5	37.3	10.2	3.4	93.4
<b>JUL</b>	10.8	28.5	5.1	36.4	11.8	2.9	95.5
<b>OCT</b>	10.5	34.6	4.7	30.2	7.6	2.8	90.4
<b>DIC</b>	10.5	41.5	4.6	21.7	5.6	2.0	85.8
<b>PROM.</b>	10.7	30.3	4.3	33.7	9.4	3.0	91.4
<b>CRM 1648a</b>	5.8	9.4	16.8	25.3	11.0	8.6	77.0

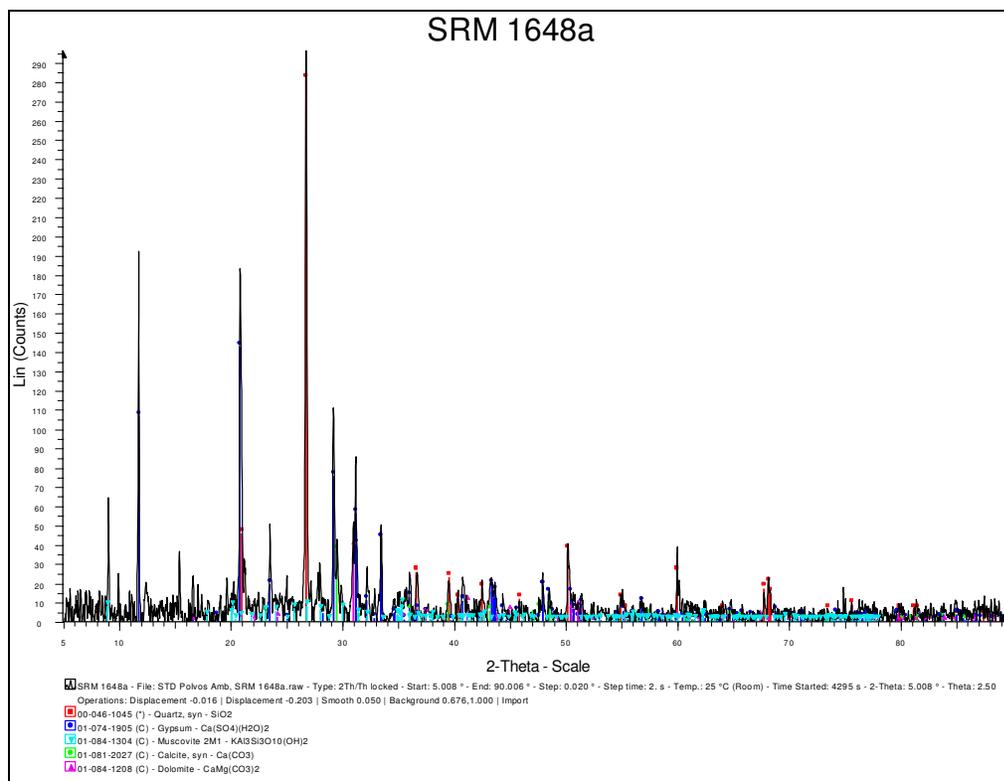
El CRM no se utilizó para evaluar los parámetros analíticos del método debido a que su certificado indica la concentración de los elementos presentes y no el contenido de especies (compuestos químicos). Además existe una diferencia entre las metodologías analíticas: mientras que en este trabajo se discute la técnica SEM-EDS-MLA, los métodos instrumentales principalmente utilizados por la NIST para la certificación de los elementos presentes en el CRM son el Análisis por Activación de Neutrones (NAA) y Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF).

Sin embargo, el CRM se sometió a un análisis por Espectrometría de Difracción de Rayos X para identificar las principales especies presentes y compararlas con las obtenidas con el sistema SEM-EDS-MLA. Como resultado de este estudio se identificaron el **cuarzo**, **yeso**, **moscovita**, **calcita** y **dolomita**; las cuales también se identificaron en el método SEM-EDS-MLA a partir del análisis de imágenes, y corroborado ahora por la difracción de sus principales especies cristalinas según se observa en la Figura 36.

En el caso particular de la moscovita identificada en el difractograma, si observamos el espectro EDS que se incluye en el inserto del feldespato de la Figura 28, se puede comprobar que el material identificado como feldespato en el CRM por el método SEM-EDS-MLA en realidad corresponde a moscovita o bien, si la identificamos como su familia genérica, es una mica.

Debido a que no fue posible validar el método con el CRM, se efectuaron mediciones aplicando SEM-EDS-MLA a una muestra problema anteriormente

analizada con la metodología convencional y que se consideró como referencia.



**Figura 36. Difractograma del Material de Referencia Certificado. (Equipo utilizado: Bruker D8 Advance)**

La muestra, identificada como 06201-0303-04, corresponde a un filtro de alto volumen de medición de PST de una estación de monitoreo ubicada al interior de una empresa metalúrgica, cuyo fin es caracterizar el medio ambiente laboral. La muestra se analizó por cuadruplicado. La Tabla XIII presenta los parámetros operativos de las mediciones efectuadas por SEM-EDS-MLA y el método convencional. El Apéndice A9 contiene los resultados de estas mediciones.

**TABLA XIII**  
**COMPARACIÓN DE PARÁMETROS OPERATIVOS ENTRE EL MÉTODO CONVENCIONAL Y SEM-EDS-MLA.**

Parámetro	Análisis muestra de referencia 062010-0303-04						
	Convencional	SEM-EDS-MLA					
Tiempo análisis, h	MEB	4	0.79	0.61	0.63	0.73	
	Reporte	15	3	3	3	3	
	Total estudio	19	3.79	3.61	3.63	3.73	4
Partículas analizadas / muestra		220	5,008	5,033	5,013	5,016	5,000
Campos analizados / muestra		2	97	72	85	93	85
Espectros analizados / muestra		220	8,915	6,933	6,973	7,087	7,400

En las columnas sombreadas se presenta la información obtenida por ambas metodologías (convencional y SEM-EDS-MLA), observándose una marcada disminución en el tiempo de estudio y una mayor cantidad de partículas analizadas cuando se aplicó el método automatizado. Esta información se utilizó para efectuar el siguiente análisis, que considera las tres diferentes situaciones descritas a continuación.

- I. Identificación de especies por el método SEM-EDS-MLA. Se refiere a la metodología automatizada propuesta en este proyecto.
- II. Identificación de familias mediante análisis estadístico multivariable para reconocimiento de patrones por composición y tamaños, utilizando análisis de Clusters (o conglomerados) con el método k-means. Este análisis estadístico se denominó **SOMA** (acrónimo de **S**istema de evaluación del **O**rigen de las partículas en **M**uestras **A**mbientales). La base de datos, con

las propiedades de las partículas obtenidas de la medición SEM-EDS-MLA, se sometió al análisis SOMA para identificación de patrones.

- III. Identificación de familias aplicando el método convencional. La base de datos de la medición convencional (manual) se sometió al análisis SOMA.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XIV donde se puede observar la reproducibilidad y repetibilidad de las mediciones efectuadas por cuadruplicado y cuya información se procesó con dos metodologías diferentes:

- Análisis de imágenes y
- Análisis estadístico multivariable.

**TABLA XIV**

**COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS METODOLOGÍAS EVALUADAS EN LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIAL DE ORIGEN NATURAL Y ANTROPOGÉNICO.**

Situación evaluada	Origen base de datos	Análisis de información	Medición	% Material origen natural	% Material origen antropogénico	Tiempo estudio, h	Partículas analizadas
I	SEM-EDS-MLA (análisis de imágenes automatizado)		1	76.4	23.6	4	5,000
			2	77.3	22.7		
			3	74.6	25.4		
			4	75.4	24.6		
II	SEM-EDS-MLA (análisis de imágenes)	SOMA (estadístico multivariable)	1	68.9	31.1	4	5,000
			2	77.1	22.9		
			3	74.6	25.4		
			4	74.8	25.2		
III	Convencional	SOMA (estadístico multivariable)	Única	69.7	30.3	19	220

Estas mediciones corresponden a cuatro réplicas independientes de la

misma muestra, que incluyó desde la preparación (micro-nebulizado, montaje y recubrimiento con carbón) hasta la medición por separado de cada una de ellas en el sistema SEM-EDS-MLA. El coeficiente de variación (CV) para cada base de datos se calculó de acuerdo a las ecuaciones (7), (8) y (9) (Miller & Miller, 1993) que se presentan a continuación.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

$$\% CV = \frac{s \times 100}{\bar{x}} \quad (9)$$

Los CV obtenidos para el material de origen natural de la situación **I** y **II** son del orden de 1.5% y 4.7% respectivamente; y de 4.8% y 13.3% para el material antropogénico. En la situación **III** no fue posible determinar el CV debido a que la medición efectuada fue única.

Los resultados que se presentan en la Tabla XIV se sometieron a un análisis de varianza considerando un diseño desbalanceado por la diferencia de observaciones que presenta la situación **III** (Montgomery, 2001). Si comparamos solamente la situación **I** y **II**, estadísticamente no existe diferencia significativa entre ambas metodologías. Incluyendo posteriormente la situación **III**, el análisis de varianza mantiene el mismo resultado, es decir, que estadísticamente no existe diferencia entre los tres diferentes tratamientos evaluados. Los resultados del análisis de varianza se resumen en la Tabla XV.

TABLA XV

**ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS  
DOS METODOLOGÍAS EVALUADAS EN LA IDENTIFICACIÓN DE  
MATERIAL DE ORIGEN NATURAL Y ANTROPOGÉNICO.**

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

**Prueba hipótesis**  $\left\{ \begin{array}{l} H_0: \text{Medias de los tratamientos son iguales} \\ H_1: \text{Medias de los tratamientos son diferentes} \end{array} \right.$

**SITUACIÓN I Y II.**

Fuente de variación	Suma cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	$F_0$	$F_{\alpha = 5\%}$
$SS_{\text{Trat}}$	8.60	1	8.60	1.27	5.99
$SS_{\text{Err}}$	40.57	6	6.76		
SST	49.18	7			

↓  
Aceptar  $H_0$ : Medias de los tratamientos son iguales

**SITUACIÓN I, II Y III.**

Fuente de variación	Suma cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	$F_0$	$F_{\alpha = 5\%}$
$SS_{\text{Trat}}$	32.09	2	16.05	2.37	5.14
$SS_{\text{Err}}$	40.57	6	6.76		
SST	72.67	8			

↓  
Aceptar  $H_0$ : Medias de los tratamientos son iguales

Por otra parte, si evaluamos el error atribuido al muestreo de una población de 220 eventos (situación **III**) y el error obtenido de una muestra de 5,000 eventos (situación **I** y **II**) obtenemos valores de 6.9% y 1.4% respectivamente (calculado según se describe en la ecuación (6)). Obviamente, se prefieren valores menores del error de muestreo ya que representan una versión simplificada más acertada de la población y refuerza las conclusiones inferidas sobre ésta.

Adicionalmente, el análisis convencional está sujeto a sesgo por parte del operador, el cual decide qué campos va a considerar en el estudio y cuál partícula incluir o segregar en la muestra a analizar, lo cual no sucede en el método automatizado, que sin importar si un campo contiene o no suficientes partículas, su tipo, forma, imagen o tamaño; las considera por igual en la población de estudio.

Un valor agregado de la metodología automatizada es la definición de las especies características de las muestras, la cual no se había realizado con anterioridad con la metodología convencional, debido a que el análisis multivariable (SOMA) se efectúa con base en los resultados de composición y no en la imagen de los espectros.

Por otra parte, la empresa que desarrolla este proyecto ambiental tiene un interés particular en la distribución de Pb en el material particulado. Debido a lo anterior, los clústers o conglomerados que se obtienen del análisis multivariable, se calculan con base exclusivamente en las partículas antropogénicas de Pb. En este estudio en particular, todas las muestras contienen especies de Pb, por lo que la comparación de la ocurrencia de población antropogénica o natural del método convencional con el automatizado es similar; sin embargo, para poblaciones diferentes es de esperarse que los resultados entre ambos métodos difieran.

Esta limitación no se presenta con la aplicación del método automatizado ya que proporciona información de toda la muestra, la clasifica en función de

sus especies presentes manteniendo una alta repetibilidad y reproducibilidad (menor al 5% tanto en las especies naturales como en las antropogénicas), con una disminución del tiempo superior al 75%. Otra ventaja del método automatizado es que el catálogo de especies elaborado como patrón se podría seguir utilizando y solo se complementarían en casos donde el valor de % de especies desconocidas supere el 3%.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES.**

#### **6.1 Conclusiones.**

La aplicación del sistema SEM-EDS-MLA en la caracterización de partículas atmosféricas permitió automatizar el proceso de adquisición y análisis de imágenes del microscopio electrónico y la obtención individualizada de los espectros de energía dispersiva de rayos X de las partículas. Lo anterior representó la automatización y estandarización del método analítico de caracterización de polvo atmosférico.

Para asegurar el adecuado funcionamiento del analizador de imágenes del software MLA, se probaron varios métodos de preparación de muestras a fin de obtener partículas dispersadas, encontrando como mejor opción el método de preparación de muestras basado en la micro-nebulización de soluciones alcohólicas de metanol al 0.1% w/v de los polvos atmosféricos.

La automatización del proceso analítico aunado al desarrollo e implementación del método de preparación de muestras permitió disminuir el error atribuido al muestreo desde un valor de 6.9% hasta 1.4%, al incrementar de 200 hasta 5,000 partículas en cada estudio. Adicionalmente se elimina el sesgo del operador al automatizar el proceso de adquisición de imágenes y espectros, lo que permite alcanzar coeficientes de variación inferiores al 5% en la identificación de material de origen natural y antropogénico, resultando en un procedimiento de alta repetibilidad y reproducibilidad.

Después de la implementación de esta metodología, el tiempo de análisis por muestra se redujo de 19 hasta 4 horas, lo que equivale a una disminución de 79%. Adicionalmente se definieron las condiciones operativas del sistema SEM-EDS-MLA (voltaje de aceleración de 30 kV, magnificación 2000X, cps mínimas para los espectros de rayos X 900 y valor de fiabilidad de 69%), que aseguran la calidad de las imágenes y de los espectros de energía dispersiva según se discutió en su momento en el Capítulo V.

Los resultados de los análisis químicos efectuados para el S, Fe, Zn, Cu y Pb oscilaron entre los 5.0 a 15.0 mg/g para los tres primeros elementos y de 1.0 a 2.0 mg/g para el Cu y Pb; analizados mediante Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Estos niveles de concentración fueron suficientes para detectar la presencia de los elementos mencionados en los filtros de alto volumen considerados en el estudio. Sin embargo, los resultados de As, Se, Te y Ag se encontraron en concentraciones inferiores a 0.50 mg/g. Este valor se encuentra por debajo del límite de

detección de la metodología de caracterización SEM-EDS-MLA y por lo que la presencia de estos elementos no fue detectada.

Con la aplicación de la metodología SEM-EDS-MLA se desarrolló una metodología analítica para identificar las especies presentes en las muestras de polvos atmosféricos, lo que permitió conocer que el material de origen natural de la zona de estudio tiene una proporción promedio anual de un 90% de ocurrencia y está compuesto principalmente de feldespatos, calcitas y cuarzo. En el material antropogénico se detectaron principalmente especies a base de hierro y seguido en importancia, de especies de plomo.

Otra aportación importante de este estudio es que se evita el uso de software adicional para realizar el análisis estadístico multivariable de la base de datos, ya que el sistema SEM-EDS-MLA clasifica automáticamente la información por conglomerados de similitud de composición que incluyen la totalidad de los metales pesados presentes y no se basa exclusivamente en el Pb, que es como se realiza en el método convencional.

## **6.2 Características del polvo atmosférico del área de estudio.**

La aplicación de la metodología SEM-EDS-MLA permitió obtener la información suficiente para conocer las principales características del polvo atmosférico de la región de estudio.

Se evidenció la presencia de partículas de origen antropogénico en las muestras de material particulado de la región estudiada, cuya ocurrencia es de 8.7%, obtenido a partir de los valores de material antropogénico detectado en 6 diferentes muestras obtenidas a lo largo del año 2009, en 5 diferentes estaciones de monitoreo. Se demostró que para la región de estudio la ocurrencia de partículas antropogénicas varía en función de la estación de monitoreo y del periodo de tiempo de estudio, debido a la localización de los puntos de muestreo respecto a las fuentes emisoras y la estación del año a la que corresponde la muestra.

Las estaciones 1C y B presentaron la mayor ocurrencia de material de origen antropogénico, este hallazgo resulta comprensible ya que estas estaciones se ubican en el centro de la ciudad, donde se registra un alto tránsito vehicular. Además es importante considerar la contribución de las industrias del entorno, ya que sus emisiones son dispersadas por los vientos predominantes que van del Noroeste al Sureste, cruzando toda la ciudad.

Los resultados obtenidos de la clasificación de los espectros de energía dispersiva de rayos X mostraron que el material de origen natural está compuesto principalmente de feldespatos, calcita y cuarzo; y una menor proporción de granates y anfibolitas (silicoaluminatos de calcio y magnesio). Mientras que el material de origen antropogénico está conformado principalmente por especies de fierro (óxido férrico y óxido férrico aglomerado en partículas naturales) y por especies de plomo. Las especies de plomo se consideran un indicador de actividades antropogénicas de entornos donde se

localizan industrias del ramo minero-metalúrgico y sitios que presentan un intenso tráfico vehicular. La primera condición se cumple en el caso del área donde se llevó a cabo el presente estudio, por lo que los niveles de Pb en aire ambiente representan uno de los indicadores a monitorear continuamente para evaluar e implementar las estrategias más adecuadas de control de emisiones hacia el exterior de la empresa.

Con los resultados de la composición química obtenida a partir de los espectros de energía dispersiva de rayos X y las imágenes de las partículas, se encontró que el plomo generalmente se encuentra en forma metálica, asociado a aglomerados de partículas naturales. Sin embargo, también se encuentra presente como PbO y asociado al antimonio y zinc. De igual manera, las especies encontradas de zinc principalmente lo presentan asociado al plomo y en forma de aglomerado metálico con partículas naturales. El cobre siempre se encuentra asociado al zinc y en menor proporción al plomo, en una proporción de ocurrencia 13:1. Este tipo de asociaciones encontradas entre los elementos mencionados son acordes a los procesos de la industria metalúrgica localizada en la región de estudio. Específicamente, son características del proceso de refinación de metales preciosos, en donde se obtienen metales con pureza superior al 99.9% como el Pb, Bi, Ag y Au; y como material secundario se generan escorias antimoniales, cementos de Cu, Pd, Se y Pt.

Para evaluar el desempeño del método SEM-EDS-MLA se utilizó el material de referencia certificado SRM 1648<sup>a</sup> que corresponde a un polvo atmosférico recolectado en la ciudad de San Luis, Missouri, USA. Los

resultados obtenidos permitieron evidenciar que el método automatizado es capaz de contrastar las diferencias presentes entre materiales provenientes de diferentes regiones. Para garantizar la confiabilidad del proceso de identificación, las especies mayoritarias presentes en el material de referencia certificado fueron confirmadas por Difracción de Rayos X.

La metodología desarrollada en este trabajo actualmente ha sido implantada en su totalidad en el laboratorio de caracterización de la empresa donde se llevaron a cabo estos estudios, confirmándose de esta forma la importancia y utilidad de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alfaro-Barbosa, J.M., Barajas-Herrera, D.I. Caracterización Quimiométrica del Material Particulado Suspendido en Zonas Impactadas en el Área Metropolitana de Monterrey. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales. Año 4. Volumen 2, pp. 60-67. 2008
- Aragón, A., Torres, G., Monroy, M., Luszczewski, A., Leyva, R. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. Atmospheric Environment. Volume 34, pages 4103-4112. 2000.
- Aragón, A., Torres, G., Santiago, P., Monroy, M. Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico. Atmospheric Environment. Volume 36, pages. 5235-5243. 2002.
- Campos-Ramos, A., Aragón, A., Galindo-Estrada, I., Querol, X., Alastuey, A. Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of Mexico and its relation with different pollution sources. Atmospheric Environment. Volume 43, pages 6159-6167. 2009.
- Chithra, V.S., Shiva Nagendra, S.M. Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. Atmospheric Environment. Volume 77, pages 579-597. 2013.
- Diario Oficial de la Federación. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993 para quedar como NOM-025-SSA1-1993 Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM<sub>10</sub> y partículas menores de 2.5 micrómetros PM<sub>2.5</sub> de la calidad del aire ambiente. Criterios para evaluar la calidad del aire. 2005.
- Dockery, D.W., Pope, C.A. 3rd, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Jr, Speizer, F.E. An association between air pollution and

mortality in six U.S. cities. New England Journal of Medicine. 329(24):1753-1759. 1993.

Dufek, M. The Quanta User's Operation Manual. FEI Company. 1st. Edition. 15/09/2005.

Gilardoni, S., Fermo, P., Cariati, F., Gianelle, V., Pitea, D., Collina, E., Lasagni, M. MSWI fly ash particle analysis by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy. Environmental Science & Technology. Volume 38, number 24, pages 6669-6675, 2004

Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, Ch., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer Science + Business Media LLC, 2003.

Goodhew, P., Humphreys, J., Beanland, R. Electron Microscopy and Analysis, Taylor & Francis Inc., 2001.

Gilardoni, S., Fermo, P., Cariati, F., Gianelle, V., Pitea, D., Collina, E., Lasagni, M. MSWI fly ash particle analysis by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy. Environmental Science & Technology. Volume 38, number 24, pages 6669-6675, 2004

Gu, Y. Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis. An Introduction to JKMRRC / FEI Mineral Liberation Analyser, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Volume 2, Number 1, pages 33 - 41. 2003.

Haapala, H. The use of SEM / EDX for studying the distribution of air pollutants in the surroundings of the emission source. Environmental Pollution. Volume 9, pages 361-363. 1998.

Harrison, R.M., Yin, J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? Science of the Total Environment. 249: pages. 85-101. 2000.

Harrison, R.M. Key pollutants – airborne particles. Science of the Total Environment. Volume 334-335, pages 3-8. 2004.

JKMRRC. Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre. MLA System User Operating Manual. MLA Data Presentation software V1.6.2. First published February 2000. Revised June 2000. Revision for V1.6.10 February 2001. Revision for V1.6.2 May 2003.

Larios Osorio, V. Curso de Estadística. Unidad 6: Teoría de Muestreo. Hipertexto electrónico del Departamento de Matemáticas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro. 1998. <http://www.uaq.mx/matematicas/estadisticas/xstad02.html>.

- Miller J.C. y Miller J.N. Estadística para Química Analítica. Addison-Wesley Iberoamerican, S.A. EUA. 1993.
- Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experiments. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. 2001.
- Moroni, B., Cappelletti, D., Marmottini, F., Scardazza, F., Ferrero, L., Bolzacchini, E. Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants. Atmospheric Environment. Volume 50, pages 267-277, 2012.
- National Institute of Standard & Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1648a. Urban Particulate Matter. April, 2008.
- Norma Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-1993. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Federación. 23 Diciembre 1994.
- Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993 Que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. Diario Oficial de la Federación. 18 Octubre 1993.
- Petruk, W., Skinner, H.C.W. Characterizing Particles in Airborne Dust by Image Analysis. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Volume 49, Number 4, pages. 58-61. 1997.
- Petruk, W. Applied Mineralogy in the Mining Industry. Chapter 1 & 2 pp 1-50. Chapter 9. pp 198-200. Elsevier. Ottawa, Ontario. Canada. 2000.
- Pope, C.A. 3rd, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. Journal of the American Medical Association. 287(9):1132-41. 2002.
- Protocolo de prueba para digestión y análisis de los metales As, Cd y Pb por ICP en filtros de alto volumen. Laboratorio Central Met Mex Peñoles, S.A. de C.V.
- Reed, S.J.B., Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, Cambridge University Press, 2005.
- Saikia, B.K., Ninomiya, Y. An investigation on the heterogeneous nature of mineral matters in Assam (India) coal by CCSEM technique. Fuel Processing Technology. Volume 92, pages 1068-1077, 2011.

- Saitoh, K., Sera, K., Shirai, T. Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in northern Japan. Atmospheric Research. Volume 89, pages 324-329, 2008
- Samara, C., Voutsas, D. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. Chemosphere. Volume 59, pages 1197-1206, 2005.
- Sharma, S.G., Srinivas, M.S.N. Study of chemical composition and morphology of airborne particles in Chandigarh, India using EDXRF and SEM techniques. Environmental Monitoring and Assessment. Volume 150, pages 417-425. 2009.
- Severin, K.P., Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals, Klummer Academic Publishers, 2004.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. Principios de Análisis Instrumental, Cengage Learning Editores, 2008.
- USEPA. Office of Air & Radiation. Particle Pollution and your health. 2003. EPA-452/F-03-001. <http://epa.gov/air/particlepollution/health.html>.
- USEPA Compendium Method IO-3.1 Selection, Preparation and Extraction of Filter Material. June 1999.
- USEPA Compendium Method IO-3.4 Determination of Metals in Ambient Particulate Matter using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy. June 1999.
- USEPA Fact Sheet. Final Revision to the national ambient air quality standards (NAAQS) for particle pollution (particulate matter). 2006.
- USEPA Integrated Science Assessment for Particulate Matter. EPA/600/R-08/139F. December 2009.
- USEPA Air Quality Criteria for Lead. EPA/600/R-5/144aF. October 2006.
- Wagner, J., Naik-Patel, K., Wall, S., Harnly M. Measurement of ambient particulate matter concentrations and particle types near agricultural burns using electron microscopy and passive samplers. Atmospheric Environment. Volume 54, pages 260-271. July 2012
- Wilkinson, K.E., Lundkvist, J., Seisenbaeva, G., Kessler, V. New tabletop SEM-EDS approach for cost-efficient monitoring of airborne particulate matter. Environmental Pollution. Volume 159, pages 311-318. 2011
- Wilkinson, K.E., Lundkvist, J., Netrval, J., Eriksson, M., Seisenbaeva, G., Kessler, V. Space and time resolved monitoring of airborne particulate

matter in proximity of a traffic roundabout in Sweden. Environmental Pollution. Volume 182, pages 364-370. 2013

Willis, R.D., Blanchard, F.T., Conner, T.L. Guidelines for the application of SEM/EDX analytical techniques to Particulate Matter Samples. USEPA # 600/R-02/070. September 2002.

Zuk, M., Tzintzun Cervantes, M.G., Rojas Bracho, L. Tercer Almanaque de Datos y Tendencias de la Calidad del Aire en Nueve Ciudades Mexicanas. Publicación del Instituto Nacional de Ecología. 2007.

## **APÉNDICES**

## **APÉNDICE A1**

### **CONDICIONES DEL MUESTREO Y RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO**

## APÉNDICE A1

### CONDICIONES DEL MUESTREO Y RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO

Datos Generales				Tiempo de Muestreo (min)	Volumen total de aire muestreado, m <sup>3</sup>	Partículas captadas, g	PST µg m <sup>-3</sup>
MES	ID	Fecha	Estación				
FEBRERO	Feb09 Mta 01	17-Feb-09	1C	1440	2,026	0.5207	257
	Feb09 Mta 02	17-Feb-09	B	1440	2,126	0.5247	247
	Feb09 Mta 03	17-Feb-09	TJ	1445	1,629	0.4497	<b>276</b>
	Feb09 Mta 04	17-Feb-09	VG	1439	2,044	0.5999	<b>294</b>
	Feb09 Mta 05	24-Feb-09	AL	1436	2,153	0.5360	249
ABRIL	Abr09 Mta 01	19-Abr-09	1C	1440	2,343	0.8347	<b>356</b>
	Abr09 Mta 02	19-Abr-09	B	1440	2,226	0.9388	<b>422</b>
	Abr09 Mta 03	19-Abr-09	TJ	1444	1,561	0.7623	<b>488</b>
	Abr09 Mta 04	19-Abr-09	VG	1439	1,923	0.8078	<b>420</b>
	Abr09 Mta 05	19-Abr-09	AL	1429	2,101	0.6963	<b>331</b>
JUNIO	Jun09 Mta 01	18-Jun-09	1C	1440	2,216	0.2815	127
	Jun09 Mta 02	18-Jun-09	B	1440	2,054	0.2596	126
	Jun09 Mta 03	18-Jun-09	TJ	1431	2,092	0.2950	141
	Jun09 Mta 04	18-Jun-09	VG	1439	2,161	0.4029	186
	Jun09 Mta 05	18-Jun-09	AL	1438	2,143	0.3498	163

## APÉNDICE A1 (Continuación)

Datos Generales				Tiempo de Muestreo (min)	Volumen total de aire muestreado, m <sup>3</sup>	Partículas captadas, g	PST µg m <sup>-3</sup>
MES	ID	Fecha	Estación				
JULIO	Jul09 Mta 01	30-Jul-09	1C	1440	2,248	0.3526	157
	Jul09 Mta 02	30-Jul-09	B	1440	2,122	0.4084	192
	Jul09 Mta 03	30-Jul-09	TJ	1435	2,169	0.3306	152
	Jul09 Mta 04	30-Jul-09	VG	1409	1,967	0.2998	152
	Jul09 Mta 05	30-Jul-09	AL	1438	2,179	0.3421	157

OCTUBRE	Oct09 Mta 01	04-Oct-09	1C	1440	2,280	0.2143	94
	Oct09 Mta 02	04-Oct-09	B	1440	2,035	0.2293	113
	Oct09 Mta 03	04-Oct-09	TJ	1438	2,093	0.1627	78
	Oct09 Mta 04	22-Sep-09	VG	1439	2,081	0.2255	108
	Oct09 Mta 05	04-Oct-09	AL	1397	2,197	0.3011	137

DICIEMBRE	Dic09 Mta 01	21-Dic-09	1C	1440	2,237	0.4578	205
	Dic09 Mta 02	21-Dic-09	B	1440	2,342	0.5774	247
	Dic09 Mta 03	21-Dic-09	TJ	1441	2,223	0.3524	159
	Dic09 Mta 04	21-Dic-09	VG	1443	2,207	0.4912	223
	Dic09 Mta 05	21-Dic-09	AL	1436	2,364	0.3795	161

Datos Generales		Concentraciones por elemento µg m <sup>-3</sup> (25°C, 1 atm)											
MES	ID	Pb	Cd	As	Fe	S	Sb	Se	Te	Zn	Ag	Bi	Cu
FEBRERO	Feb09 Mta 01	0.154	0.025	0.027	1.940	4.028	0.018	0.027	0.014	1.542	0.014	0.018	0.144
	Feb09 Mta 02	0.225	0.025	0.025	2.200	3.997	0.017	0.025	0.014	2.216	0.014	0.017	0.133
	Feb09 Mta 03	0.033	0.031	0.033	2.248	3.521	0.022	0.033	0.018	0.307	0.018	0.022	0.202
	Feb09 Mta 04	0.146	0.024	0.026	2.254	3.819	0.018	0.026	0.014	0.556	0.014	0.018	0.153
	Feb09 Mta 05	0.088	0.023	0.025	1.690	2.897	0.017	0.025	0.013	0.910	0.013	0.017	0.148

ABRIL	Abr09 Mta 01	0.022	0.021	0.021	0.954	2.757	0.015	0.023	0.012	0.213	0.012	0.015	0.724
	Abr09 Mta 02	0.075	0.022	0.022	1.180	3.238	0.016	0.024	0.013	0.225	0.013	0.016	0.085
	Abr09 Mta 03	0.043	0.032	0.035	2.210	3.780	0.023	0.035	0.019	1.045	0.019	0.023	0.104
	Abr09 Mta 04	0.146	0.026	0.028	2.175	3.877	0.019	0.028	0.015	1.406	0.015	0.019	0.102
	Abr09 Mta 05	0.025	0.024	0.024	0.896	2.567	0.017	0.026	0.014	0.238	0.014	0.017	0.074

JUNIO	Jun09 Mta 01	0.067	0.018	0.019	0.601	2.566	0.016	0.024	0.013	0.384	0.013	0.016	0.501
	Jun09 Mta 02	0.403	0.019	0.021	0.954	3.326	0.018	0.026	0.014	0.838	0.014	0.018	0.108
	Jun09 Mta 03	0.050	0.019	0.021	0.678	2.517	0.017	0.026	0.014	0.239	0.014	0.017	0.040
	Jun09 Mta 04	0.041	0.019	0.020	0.994	2.781	0.017	0.025	0.013	0.231	0.013	0.017	0.122
	Jun09 Mta 05	0.160	0.019	0.020	0.656	2.529	0.017	0.025	0.014	0.481	0.014	0.017	0.079

## APÉNDICE A1 (Conclusión)

Datos Generales		Concentraciones por elemento $\mu\text{g m}^{-3}$ (25°C, 1 atm)											
MES	ID	Pb	Cd	As	Fe	S	Sb	Se	Te	Zn	Ag	Bi	Cu
JULIO	Jul09 Mta 01	0.070	0.018	0.019	0.901	1.929	0.016	0.024	0.013	1.327	0.013	0.016	0.543
	Jul09 Mta 02	0.145	0.019	0.020	1.096	2.312	0.017	0.025	0.014	1.350	0.014	0.017	0.091
	Jul09 Mta 03	0.531	0.060	0.077	0.572	2.141	0.017	0.025	0.013	1.263	0.013	0.017	0.066
	Jul09 Mta 04	0.204	0.020	0.022	0.723	2.465	0.018	0.027	0.015	0.410	0.015	0.018	0.124
	Jul09 Mta 05	0.050	0.018	0.020	0.663	1.886	0.017	0.025	0.013	0.531	0.013	0.017	0.072
OCTUBRE	Oct09 Mta 01	0.062	0.018	0.019	0.735	1.611	0.016	0.024	0.013	0.219	0.013	0.016	0.627
	Oct09 Mta 02	0.462	0.020	0.021	0.840	1.856	0.018	0.027	0.014	0.246	0.014	0.018	0.086
	Oct09 Mta 03	0.038	0.019	0.021	0.570	1.522	0.017	0.026	0.014	0.239	0.014	0.017	0.055
	Oct09 Mta 04	0.148	0.019	0.021	0.892	2.522	0.017	0.026	0.014	0.240	0.014	0.017	0.116
	Oct09 Mta 05	0.068	0.018	0.020	0.888	1.938	0.016	0.025	0.013	0.228	0.013	0.016	0.262
DICIEMBRE	Dic09 Mta 01	0.402	0.040	0.026	1.774	4.072	0.016	0.024	0.013	2.346	0.013	0.016	0.151
	Dic09 Mta 02	1.018	0.076	0.112	1.853	4.317	0.032	0.023	0.012	2.271	0.012	0.015	0.986
	Dic09 Mta 03	0.088	0.018	0.019	1.163	2.336	0.016	0.024	0.013	0.225	0.013	0.016	0.105
	Dic09 Mta 04	0.155	0.018	0.019	1.556	3.401	0.016	0.024	0.013	0.714	0.013	0.016	0.120
	Dic09 Mta 05	0.152	0.017	0.018	1.091	2.442	0.015	0.023	0.012	0.212	0.012	0.015	0.061

## **APÉNDICE A2**

**RESUMEN OPERATIVO DEL PROCESO DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS  
CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO.**

## APÉNDICE A2

### RESUMEN OPERATIVO DEL PROCESO DE ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO.

Número de corrida	Muestra	Estación	Partículas	Campos estudiados (Frames)	Tiempo medición, Min	Espectros
I	Feb01	1C	5,032	29	42.5	12,954
I	Feb01	1C	5,050	45	37.1	9,847
I	Feb02	B	5,010	54	44.2	10,985
I	Feb02	B	5,043	75	51.4	12,003
I	Feb03	TJ	5,098	46	42.5	11,433
I	Feb03	TJ	5,004	46	42.6	12,048
I	Feb04	VG	5,095	45	51.2	16,256
I	Feb04	VG	5,055	46	49.4	15,455
I	Feb05	AL	5,023	66	43.3	10,051
I	Feb05	AL	5,011	38	36.3	9,826
I	Abr01	1C	5,074	58	51.5	14,546
I	Abr01	1C	5,044	55	50.2	14,152

## APÉNDICE A2 (Continuación)

Número de corrida	Muestra	Estación	Partículas	Campos estudiados (Frames)	Tiempo medición, Min	Espectros
II	Abr02	B	5,030	45	50.8	15,061
II	Abr03	TJ	5,119	40	49.6	14,458
II	Abr04	VG	5,007	40	48.0	15,179
II	Abr05	AL	5,078	44	40.0	11,666
II	Jun01	1C	5,011	161	59.0	7,505
II	Jun02	B	5,021	217	75.9	8,382
II	Jun03	TJ	5,018	229	73.4	5,533
II	Jun04	VG	5,087	168	61.3	8,110
II	Jun05	AL	5,049	128	55.7	8,631
II	Jul01	1C	5,039	93	47.0	8,547
II	Jul02	B	5,030	109	51.1	9,389
II	Jul03	TJ	5,054	64	43.1	9,855

III	Feb02	B	5,066	73	51.5	12,836
III	Feb02	B	5,047	78	49.3	12,197
III	Feb03	TJ	5,004	63	46.7	11,782
III	Feb03	TJ	5,050	70	51.7	13,269
III	Feb04	VG	5,024	55	57.3	16,786
III	Feb04	VG	5,018	55	52.8	15,768
III	Feb05	AL	5,039	56	39.0	9,733
III	Feb05	AL	5,048	56	37.9	9,705
III	Abr04	VG	5,090	38	52.5	15,799
III	Abr04	VG	5,040	46	56.1	17,828
III	Abr05	AL	5,069	39	45.6	13,145
III	Abr05	AL	5,051	39	43.4	12,535
III	Jun01	1C	4,228	100	39.7	6,512
III	Jun01	1C	5,024	88	42.8	7,683
III	Jun02	B	3,497	100	45.0	6,564
III	Jun02	B	2,184	100	33.9	2,554

## APÉNDICE A2 (Continuación)

Número de corrida	Muestra	Estación	Partículas	Campos estudiados (Frames)	Tiempo medición, Min	Espectros
IV	Abr02	B	5,048	72	44.3	10,230
IV	Abr03	TJ	5,031	59	44.9	10,606
IV	Jun03	TJ	5,002	171	67.1	8,617
IV	Jun04	VG	5,026	128	55.8	7,118
IV	Jun05	AL	5,056	89	49.8	10,371
IV	Jul01	1C	5,040	122	54.2	8,946
IV	Jul02	B	5,027	146	61.5	9,491
IV	Jul03	TJ	5,077	65	54.1	13,945
IV	Jul04	VG	5,018	119	60.9	11,637
IV	Jul04	VG	5,025	213	87.8	10,187
IV	Jul05	AL	5,022	129	63.9	11,214
IV	Jul05	AL	5,013	120	70.3	13,117
IV	Oct01	1C	5,012	233	84.8	8,406
IV	Std	-	5,197	218	83.3	6,599
IV	Std	-	5,182	442	142.4	9,767
IV	Std	-	5,011	293	99.0	7,055

V	Oct01	1C	5,136	59	29.4	2,945
V	Oct02	B	5,041	124	62.1	11,471
V	Oct02	B	5,018	225	81.8	8,648
V	Oct03	TJ	5,009	149	68.5	10,948
V	Oct03	TJ	5,020	117	57.4	11,169
V	Oct04	VG	5,046	205	78.0	10,091
V	Oct04	VG	5,033	222	83.5	9,520
V	Oct05	AL	5,015	140	73.4	10,314
V	Oct05	AL	5,000	174	76.5	10,667
V	Dic01	1C	5,001	333	110.8	8,150
V	Dic01	1C	5,107	138	55.0	6,236
V	Dic02	B	5,003	109	57.0	10,495
V	Dic02	B	5,007	131	58.3	9,950
V	Dic03	TJ	5,084	343	114.3	8,237
V	Dic03	TJ	5,019	234	94.4	12,109
V	Dic04	VG	5,002	145	67.7	11,788

## APÉNDICE A2 (Conclusión)

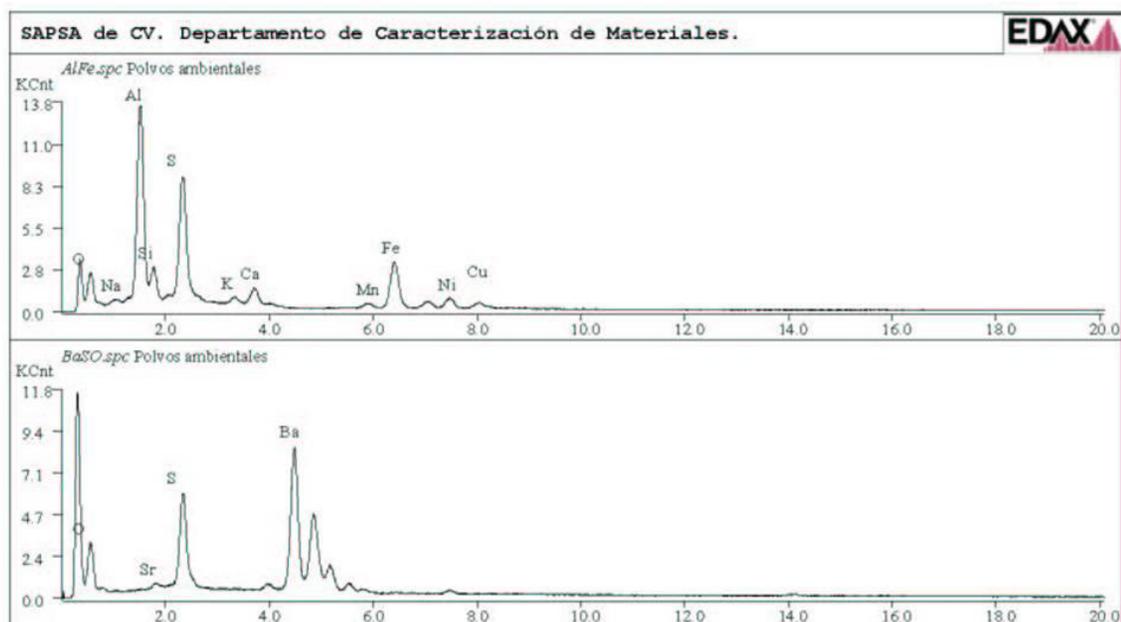
Número de corrida	Muestra	Estación	Partículas	Campos estudiados (Frames)	Tiempo medición, Min	Espectros
VI	Dic04	VG	4,290	100	43.0	6,937
VI	Dic05	AL	5,012	89	49.2	10,594
VI	Dic05	AL	5,004	92	47.7	9,941

## **APÉNDICE A3**

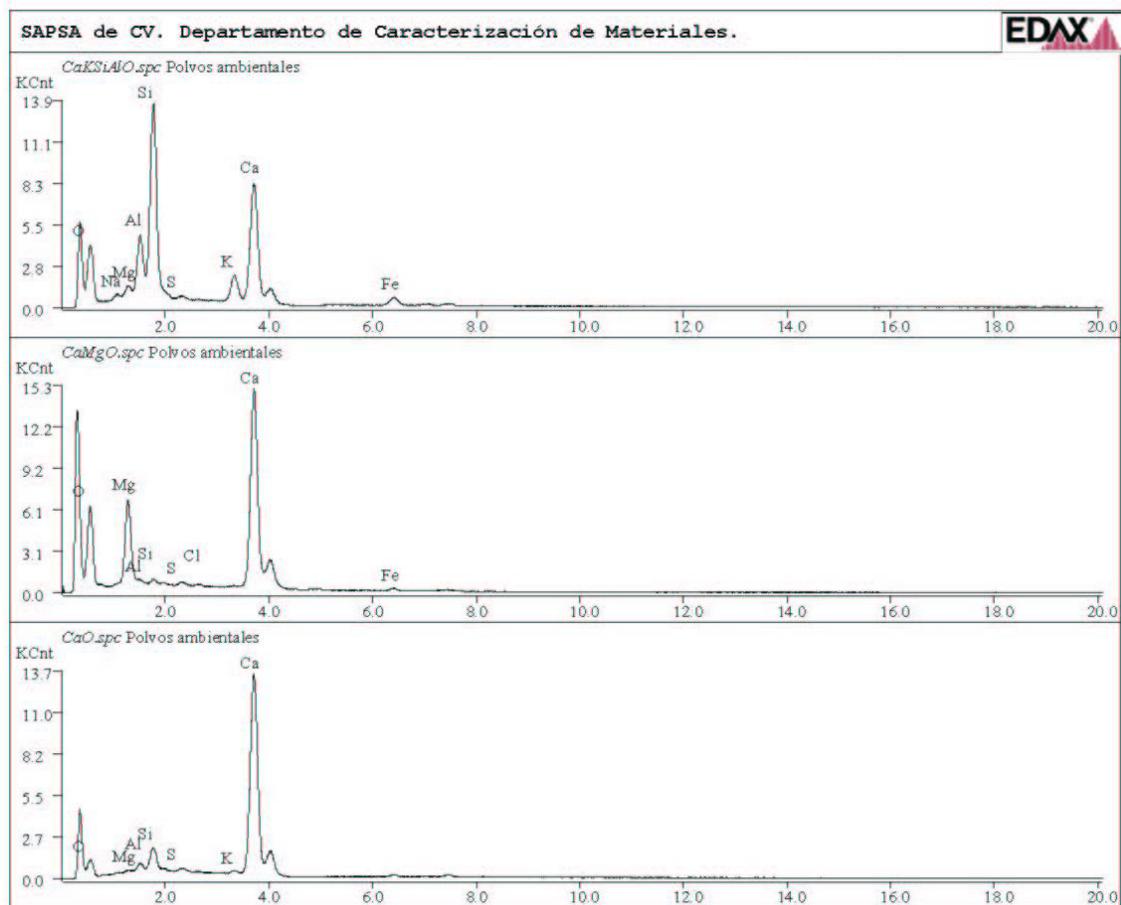
**ESPECTROS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X DE LAS  
ESPECIES QUE INTEGRAN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.**

## APÉNDICE A3

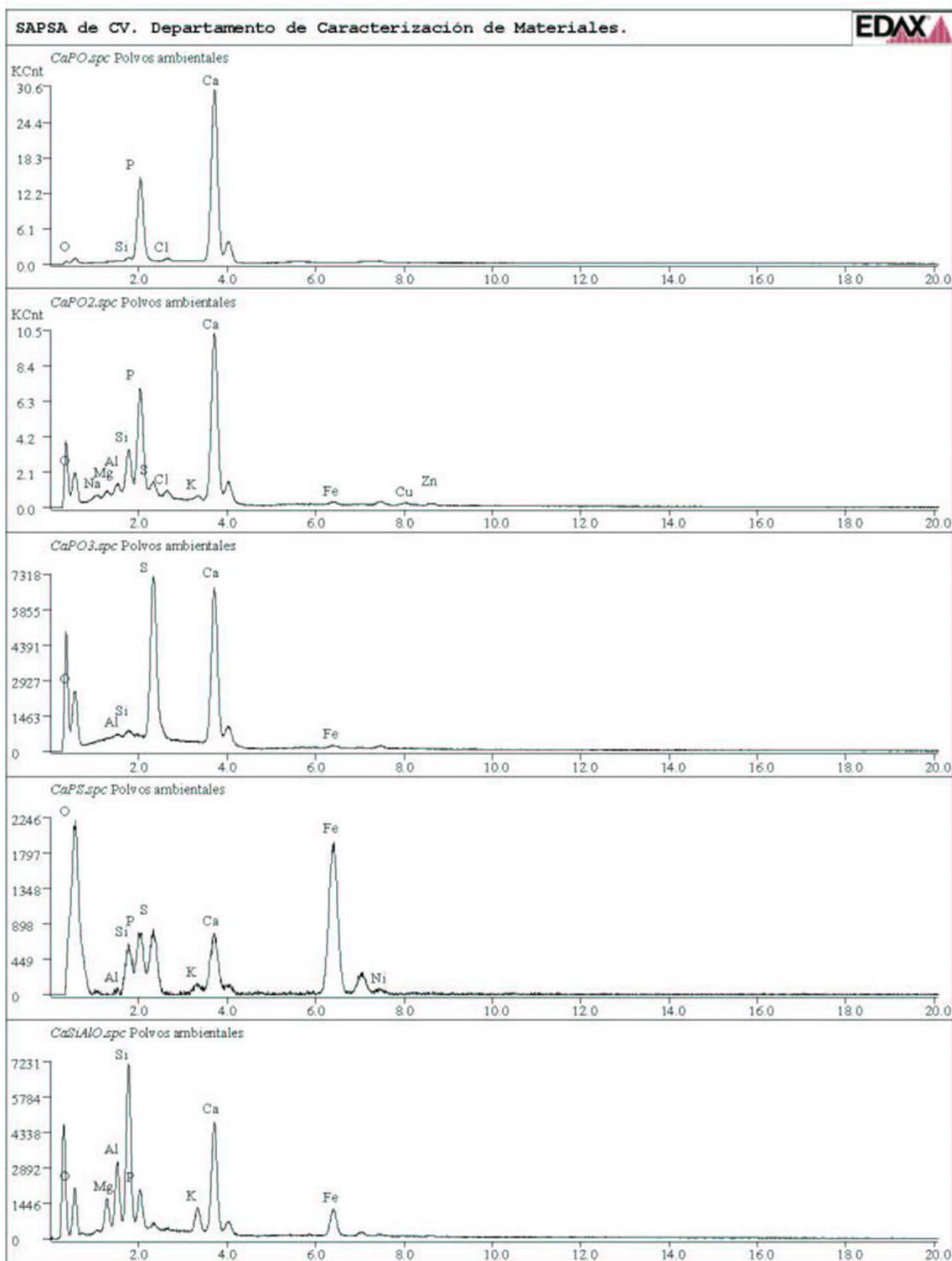
### ESPECTROS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X DE LAS ESPECIES QUE INTEGRAN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.



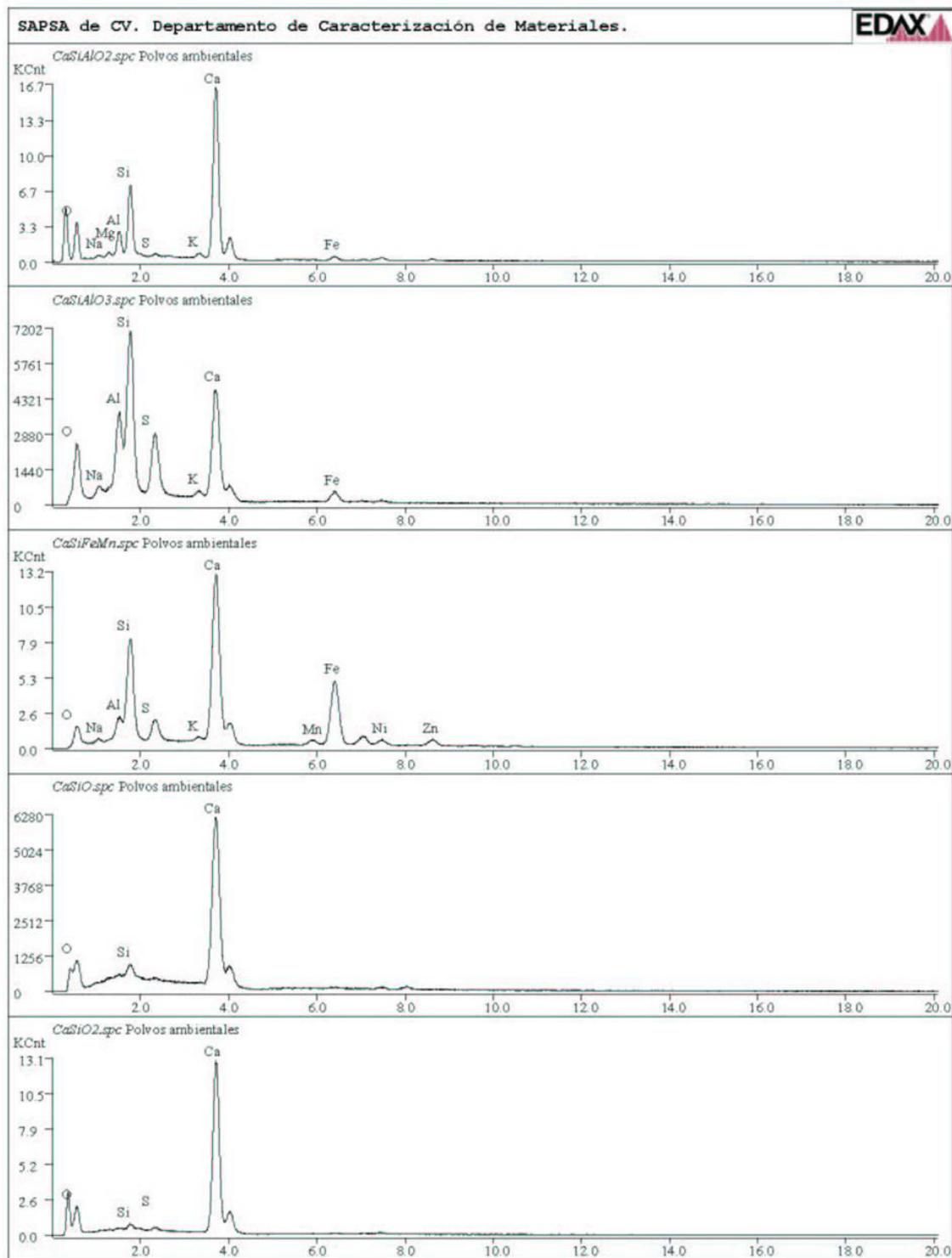
## APÉNDICE A3 (Continuación)



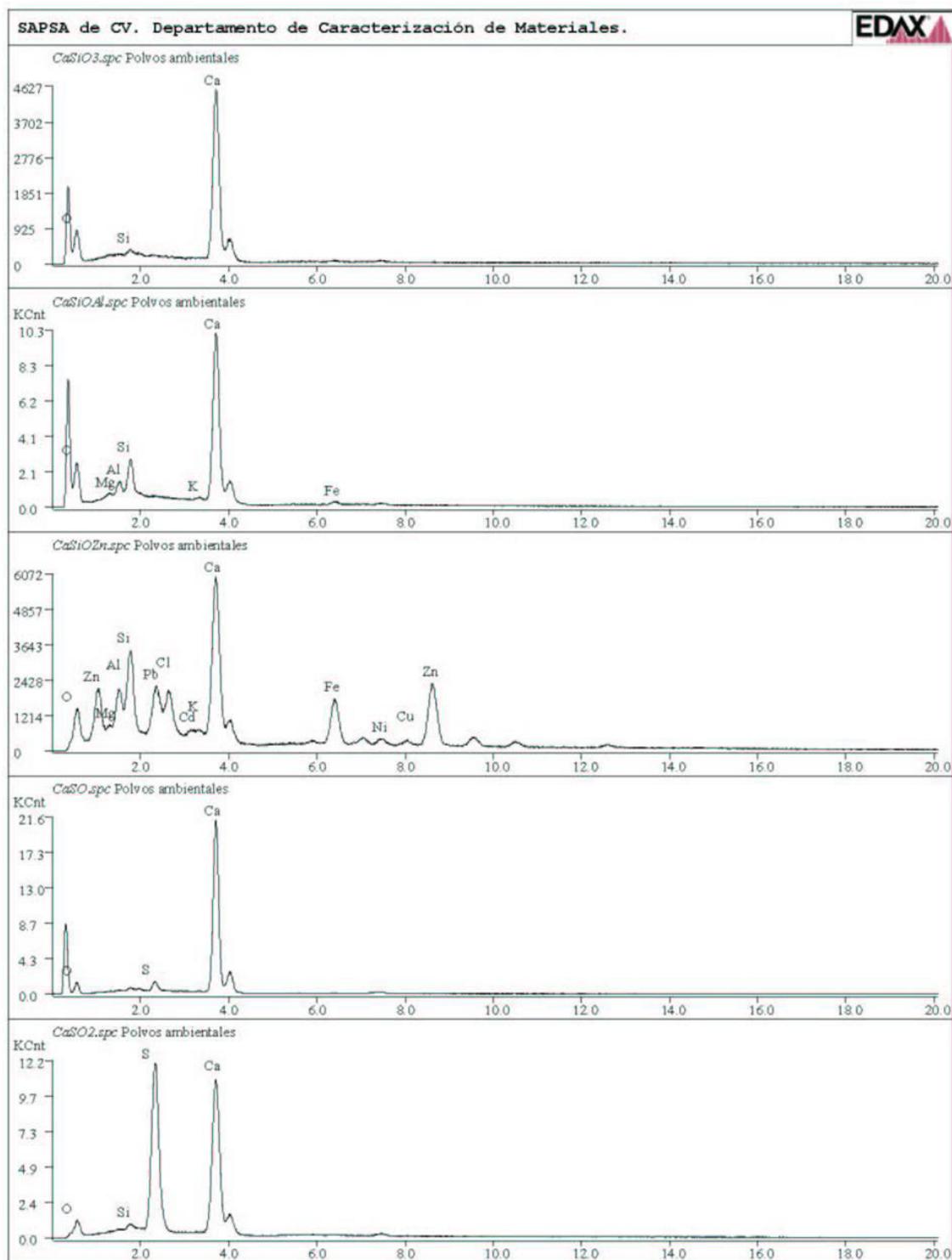
## APÉNDICE A3 (Continuación)



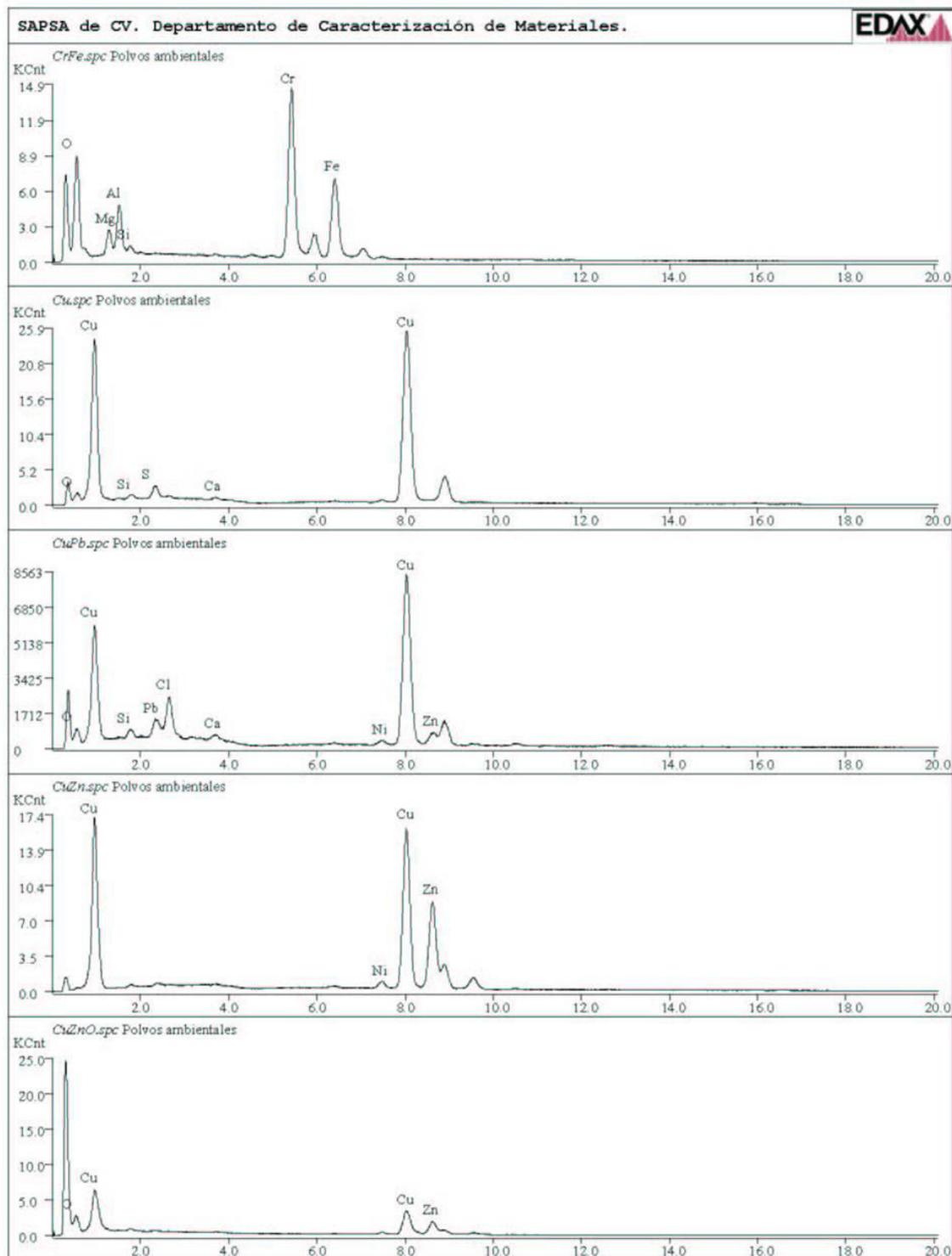
## APÉNDICE A3 (Continuación)



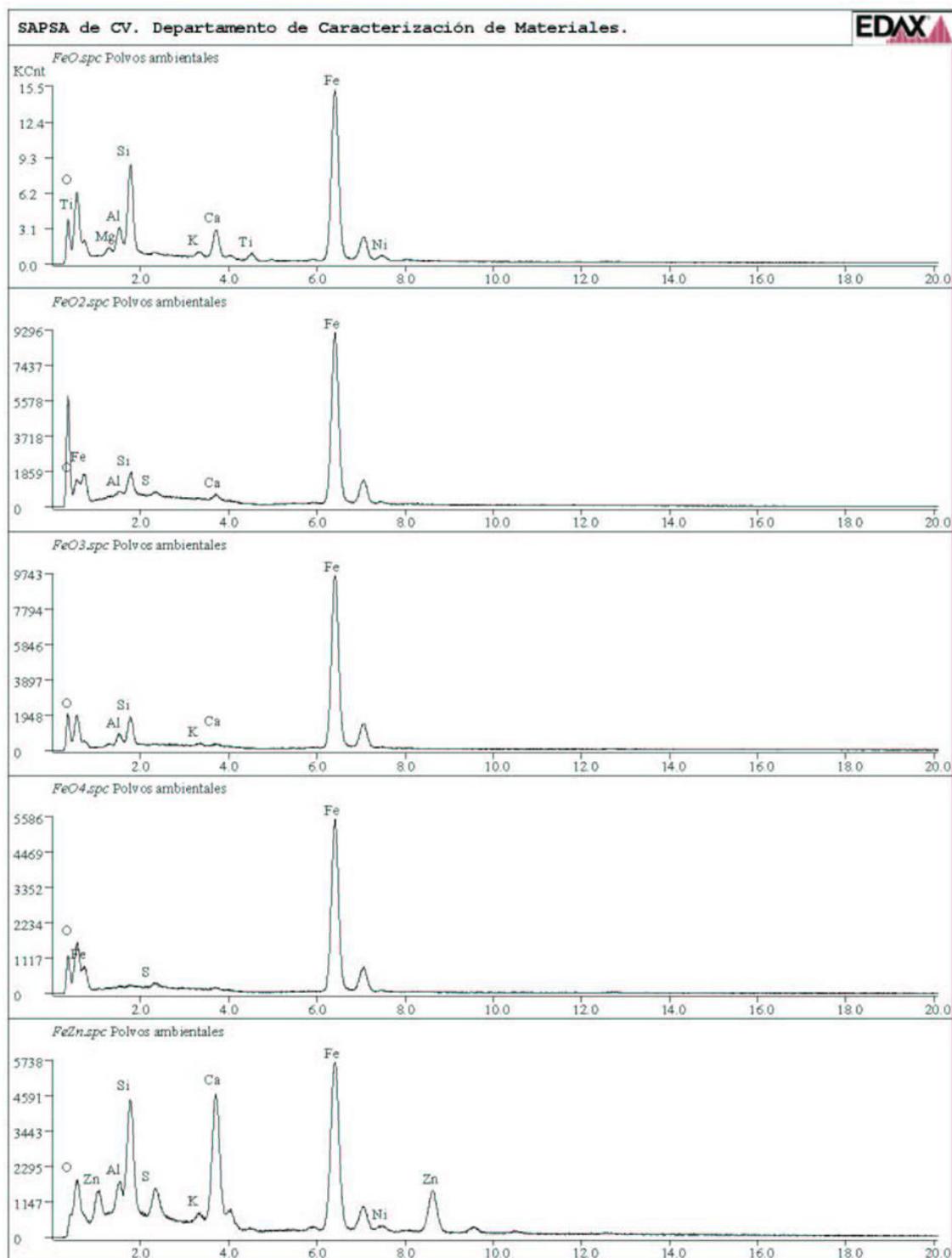
## APÉNDICE A3 (Continuación)



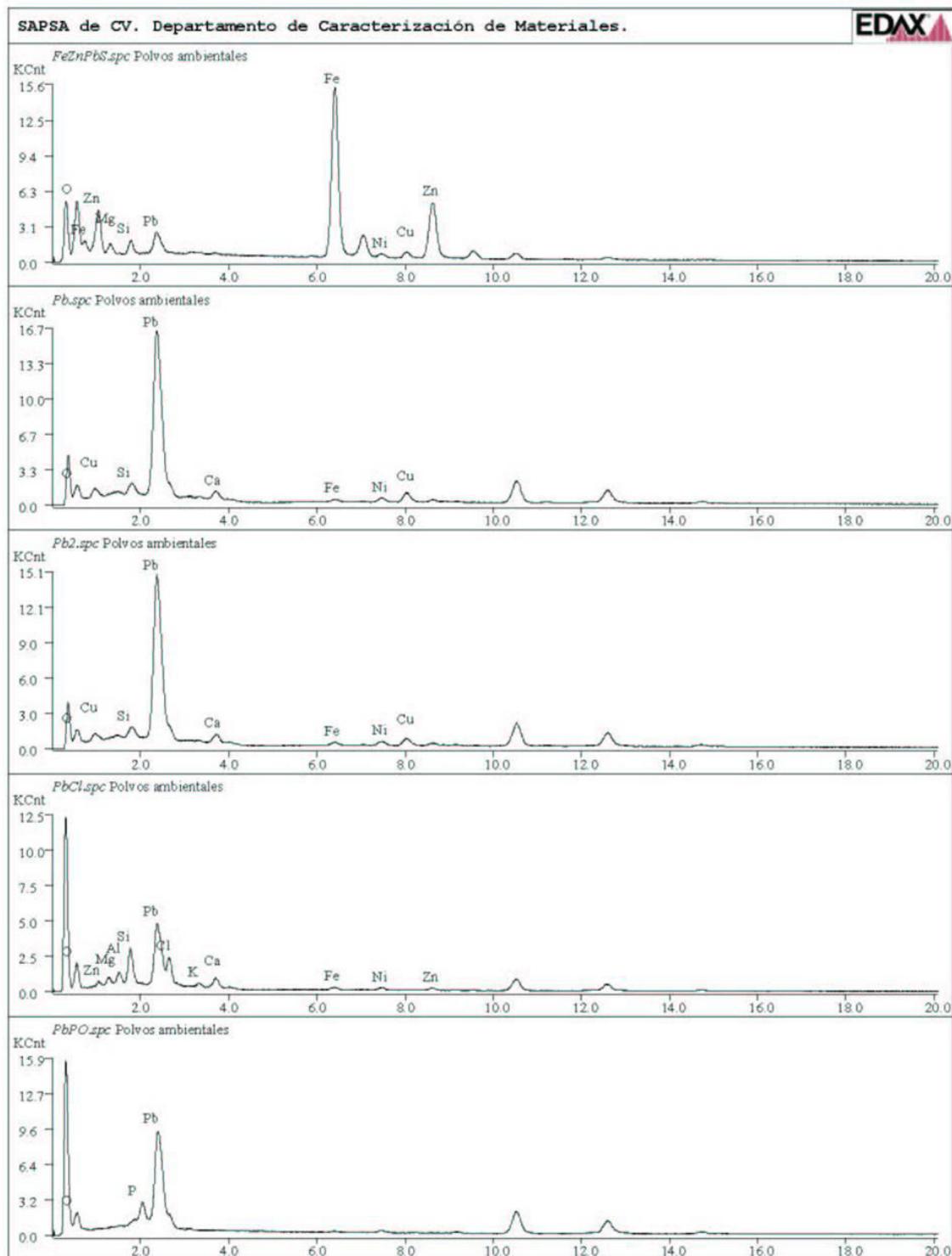
## APÉNDICE A3 (Continuación)



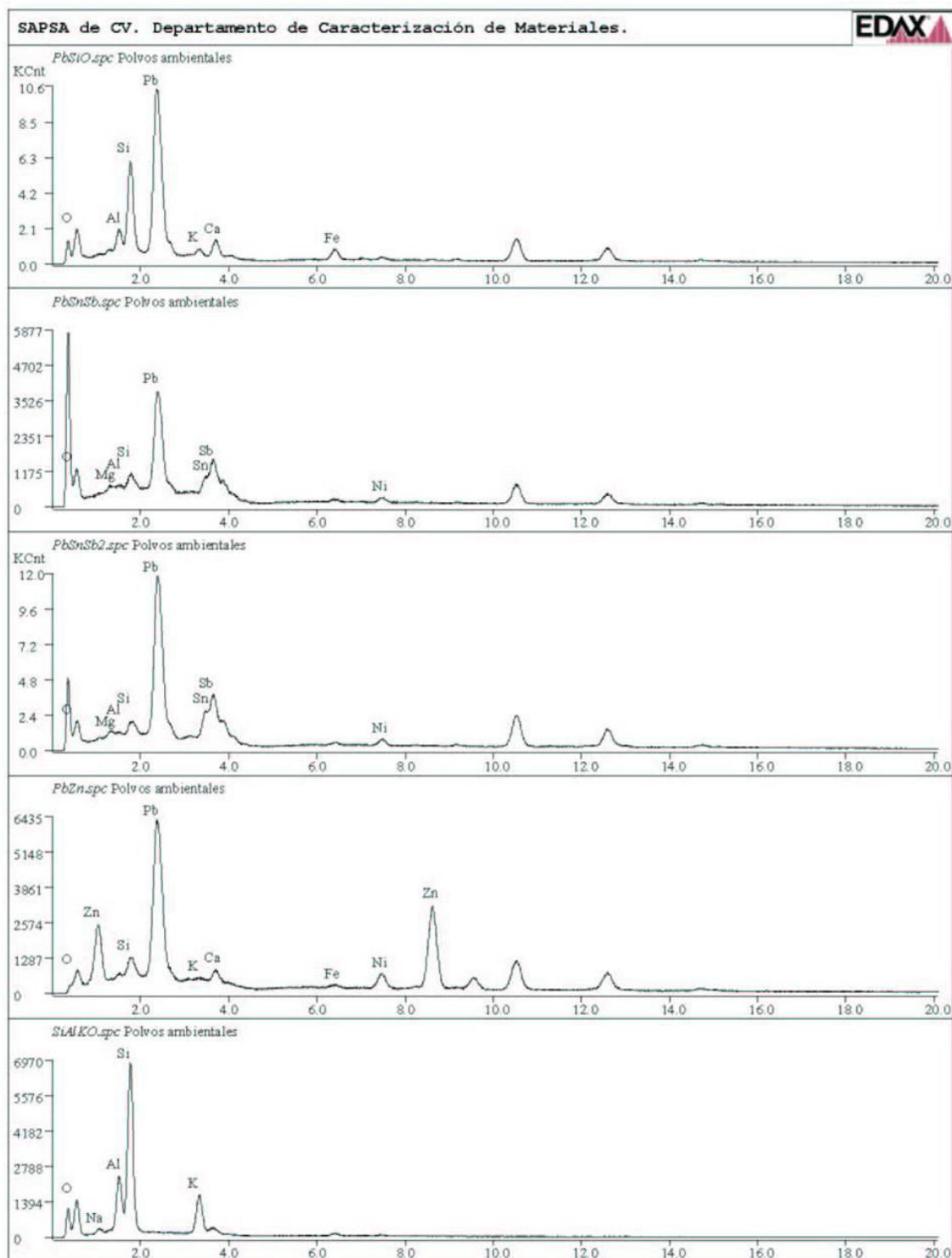
## APÉNDICE A3 (Continuación)



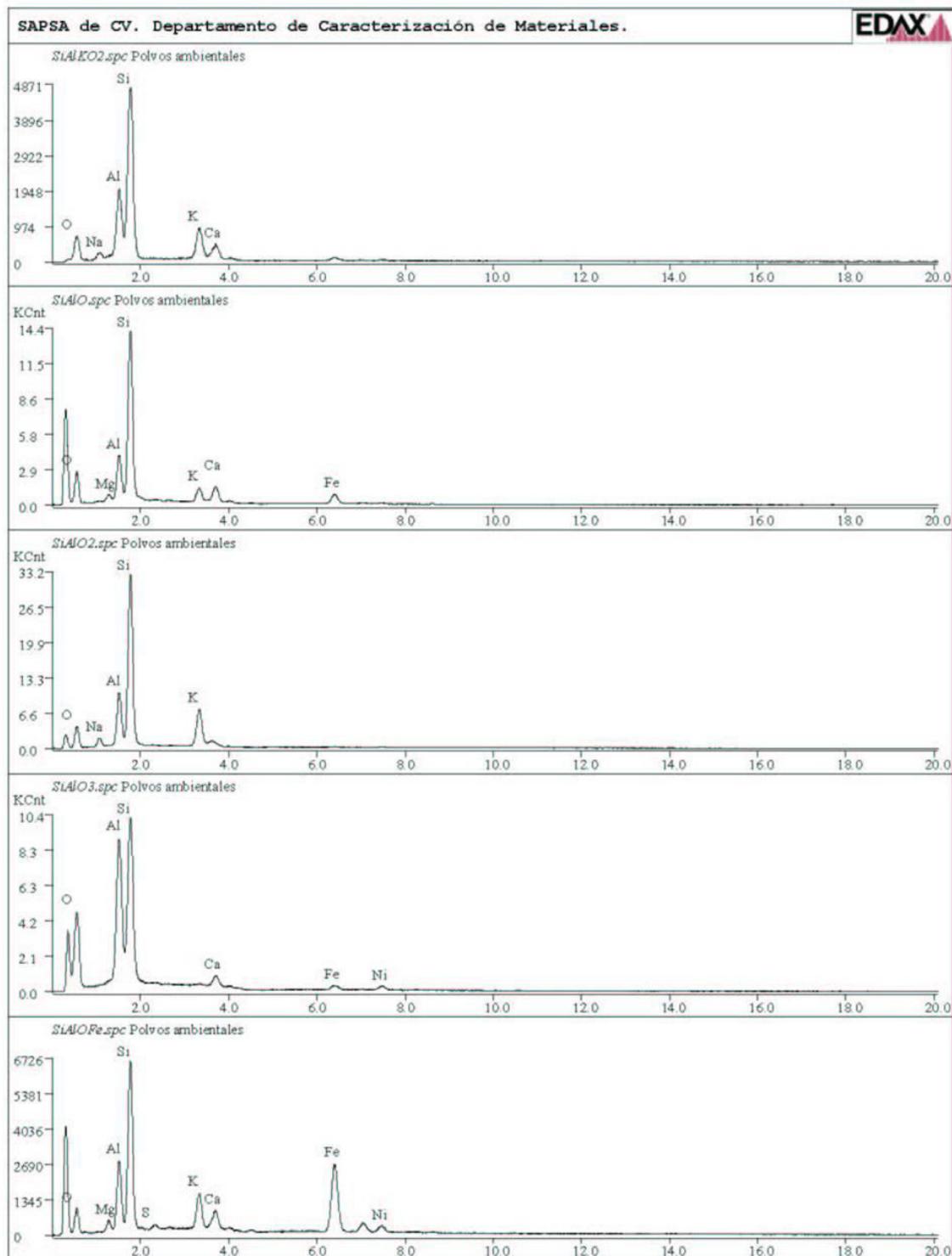
## APÉNDICE A3 (Continuación)



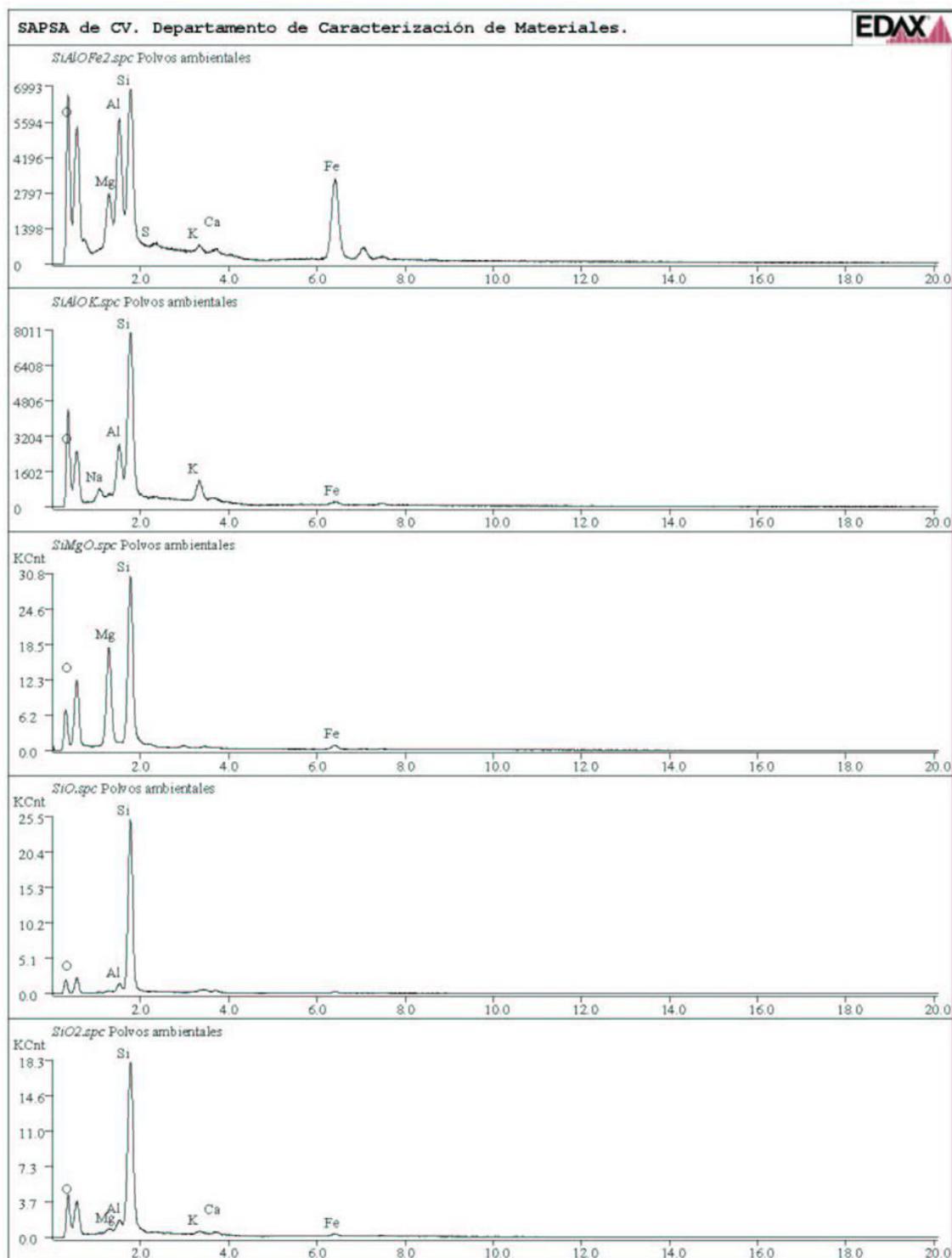
## APÉNDICE A3 (Continuación)



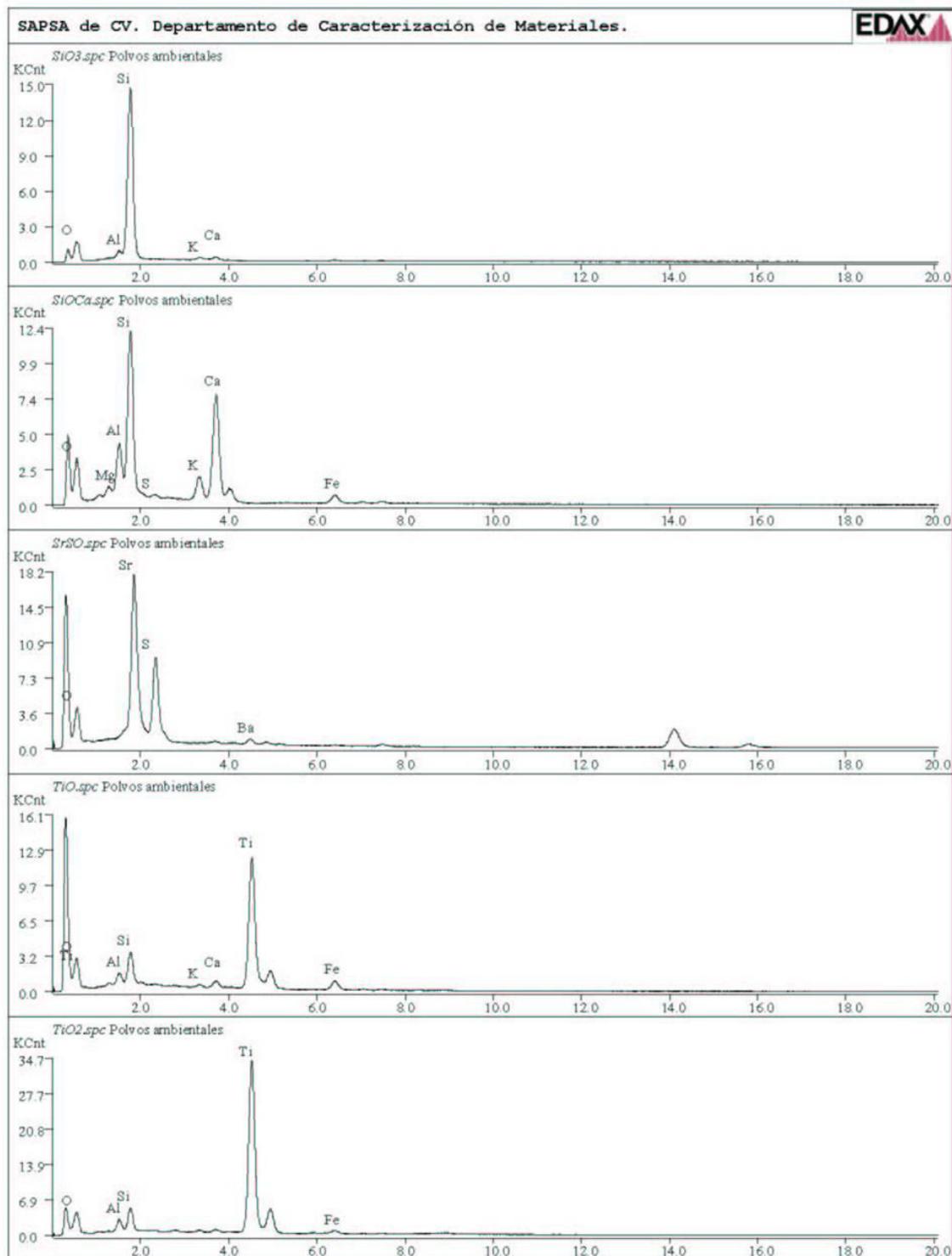
## APÉNDICE A3 (Continuación)



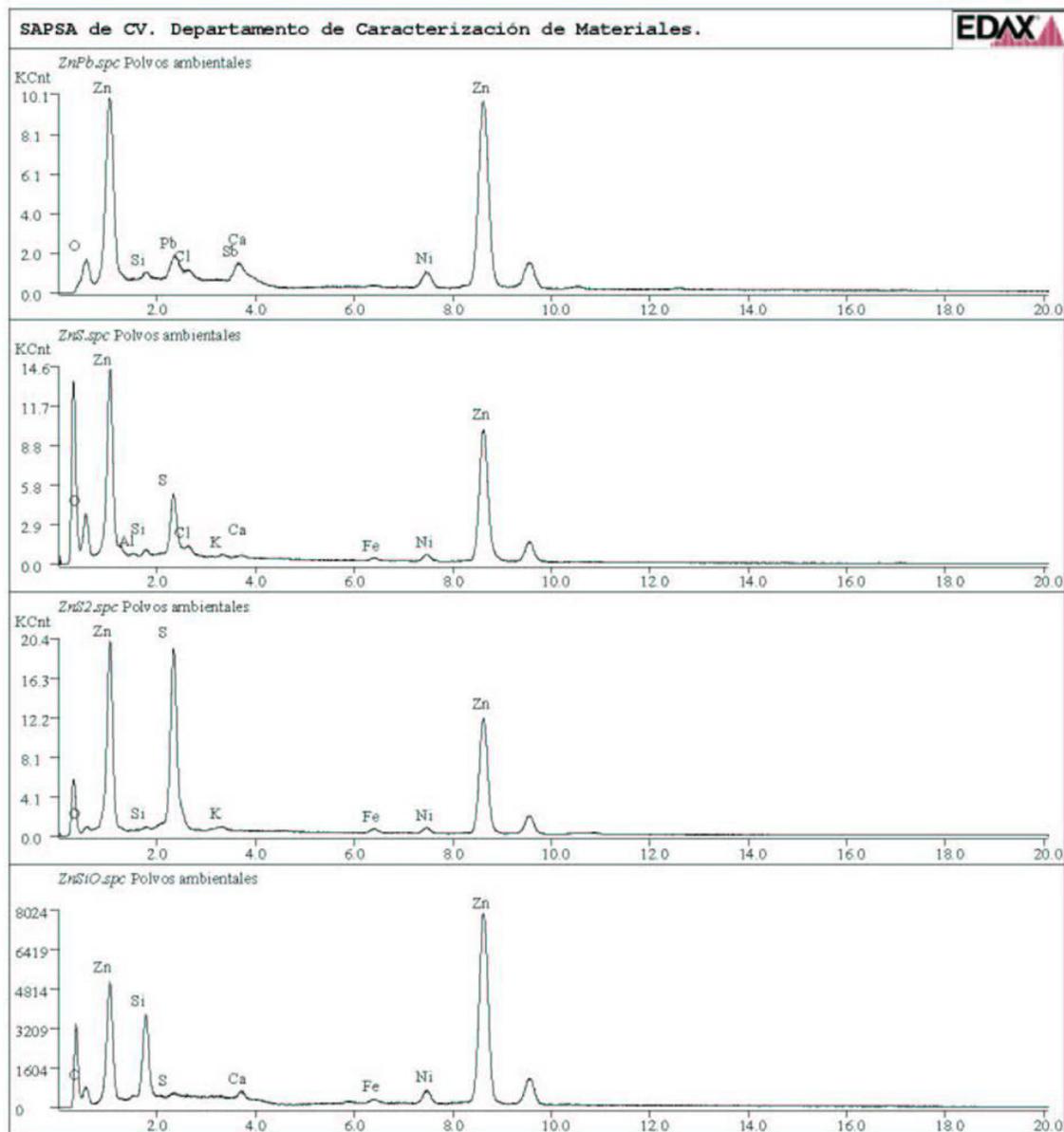
## APÉNDICE A3 (Continuación)



## APÉNDICE A3 (Continuación)



## APÉNDICE A3 (Conclusión)



## **APÉNDICE A4**

**COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS ESPECIES QUE INTEGRAN EL  
CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.**

## APÉNDICE A4

### COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS ESPECIES QUE INTEGRAN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.

No.	Nombre especie	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Pb	Cl	K	Sb	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Otros
1	AlFe	23.90	1.18		29.79	6.56		18.95			0.98		2.24		10.27	3.05	2.02		Mn = 1.06
2	BaSO	23.48						15.27											Sr = 2.94, Ba = 58.31
3	CaKSiAlO	44.12	0.76	1.63	8.03	25.76		0.34			3.19		14.36		1.81				
4	CaMgO	56.40		18.41	1.41	0.92		0.38		0.19			21.88		0.41				
5	CaO	41.63		2.10	3.53	7.22		0.84			0.63		44.05						
6	CaPO	20.36				1.37	24.28			0.87			53.12						
7	CaPO <sub>2</sub>	33.97	3.63	3.42	3.75	8.05	17.13	3.24		1.47	0.70		21.83		0.75		1.03	1.03	
8	CaPO <sub>3</sub>	57.41			0.53	0.85		18.66					21.67		0.68				
9	CaPS	53.15			0.49	4.80	6.41	5.70			0.83		4.73		22.86	1.03			
10	CaSO	40.96						2.80					56.24						
11	CaSO <sub>2</sub>	34.25				1.09		29.24					35.42						
12	CaSiAlO	33.17		5.38	9.05	22.55	5.87				3.20		14.25		6.53				
13	CaSiAlO <sub>2</sub>	43.32	2.56	2.42	6.49	14.46		0.55			0.79		28.13		1.28				
14	CaSiAlO <sub>3</sub>	39.03	2.18		10.63	21.95		8.67			1.09		14.13		2.32				
15	CaSiFeMn	20.99	1.35		5.41	20.17		3.72			0.97		24.16		16.91	2.03		3.06	Mn = 1.23
16	CaSiO	56.26				3.75							39.99						
17	CaSiO <sub>2</sub>	59.05				1.65		0.58					38.72						
18	CaSiO <sub>3</sub>	62.12				1.32							36.56						
19	CaSiOAl	54.77		2.55	4.62	8.54					0.55		27.88		1.09				
20	CaSiOZn	18.71		0.55	6.06	10.00			14.42	4.75	0.58		15.62		7.24	1.41	1.25	17.38	Cd = 2.03
21	CrFe	32.89		6.86	11.37	0.92									19.92				Cr = 28.04
22	Cu	5.43				1.88		3.74					0.44				88.51		
23	CuPb	9.68				2.31			10.71	7.29			0.89			1.32	62.33	5.47	
24	CuZn														1.87	59.91	38.22		

NOTA: Valores expresados en % en peso. La identificación (nombre) es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie

## APÉNDICE A4 (Conclusión)

No.	Nombre especie	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Pb	Cl	K	Sb	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Otros
25	CuZnO	36.24															39.39	24.37	
26	FeO	32.28		1.76	5.68	16.32					0.81		3.29	0.87	37.40	1.59			
27	FeO2	16.88			3.39	9.95		1.54					1.15		67.09				
28	FeO3	21.85			5.05	10.06					0.50		0.40		62.14				
29	FeO4	28.13						1.09							70.78				
30	FeZn	21.57			4.91	15.39		3.23			0.93		11.61		28.22	1.26		12.88	
31	FeZnPbS	21.57		3.65		2.71			9.79						35.49	1.13	1.99	23.67	
32	Pb	16.00				1.45			75.16				1.90		0.92	1.26	3.31		
33	Pb2	15.32				1.46			76.29				2.07		0.93	1.36	2.57		
34	PbCl	26.73		4.66	5.00	9.07			39.11	8.49	1.07		2.56		0.98	1.13		1.20	
35	PbPO	27.09					6.65		66.26										
36	PbSiO	20.25			3.42	11.50			58.67		1.31		2.69		2.16				
37	PbSnSb	23.87		1.33	0.95	2.70			43.51			16.77				1.48			Sn = 9.39
38	PbSnSb2	16.01		1.06	0.46	1.41			53.75			15.89				1.42			Sn = 10.00
39	PbZn	9.55				2.61			58.93		1.09		2.20		0.57	3.08		21.97	
40	SiAlKO	38.62	1.90		11.56	39.02					8.90								
41	SiAlKO2	31.42	2.29		13.69	41.83					7.50		3.27						
42	SiAlO	34.32		1.77	10.57	41.43					3.69		4.00		4.22				
43	SiAlO2	28.26	3.59		12.50	44.84					10.81								
44	SiAlO3	44.43			20.36	30.91							1.58		1.28	1.44			
45	SiAlOFe	18.44		2.53	13.49	33.15		1.00			6.10		3.11		19.45	2.73			
46	SiAlOFe2	43.22		6.58	14.94	20.49		0.35			0.63		0.42		13.37				
47	SiAlOK	45.05	3.94		10.25	35.56					4.11				1.09				
48	SiMgO	43.08		21.50		34.07									1.35				
49	SiO	32.81			3.26	63.93													
50	SiO2	44.97		1.33	3.38	47.22					1.04		0.83		1.23				
51	SiO3	38.47			2.66	56.52					1.02		1.33						
52	SiOCa	41.01		1.72	8.47	27.27		0.33			3.45		15.55		2.20				
53	SrSO	34.25						19.97											Sr = 43.36, Ba = 2.42
54	TiO	48.87			3.98	8.67					0.46		1.22	33.06	3.74				
55	TiO2	45.32			4.14	6.26								42.83	1.45				
56	ZnPb	13.04				1.42			12.39	1.40		4.20	1.14			3.23		63.18	
57	ZnS	24.87			0.62	1.30		10.73		1.92	0.37		0.35		0.59	1.54		57.71	
58	ZnS2	3.78				0.62		34.59			0.75				0.95	1.48		57.83	
59	ZnSiO	9.18				19.64		0.52					0.86		0.76	2.53		66.51	

NOTA: Valores expresados en % en peso. La identificación (nombre) es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie

## **APÉNDICE A5**

**DEPURACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES CONTENIDAS EN EL  
CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.**

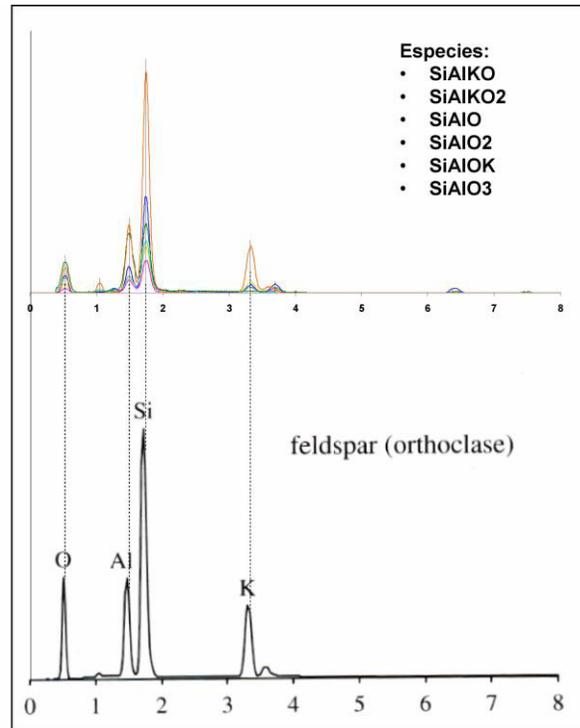
## **APÉNDICE A5**

### **DEPURACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES CONTENIDAS EN EL CATÁLOGO DE ESTÁNDARES.**

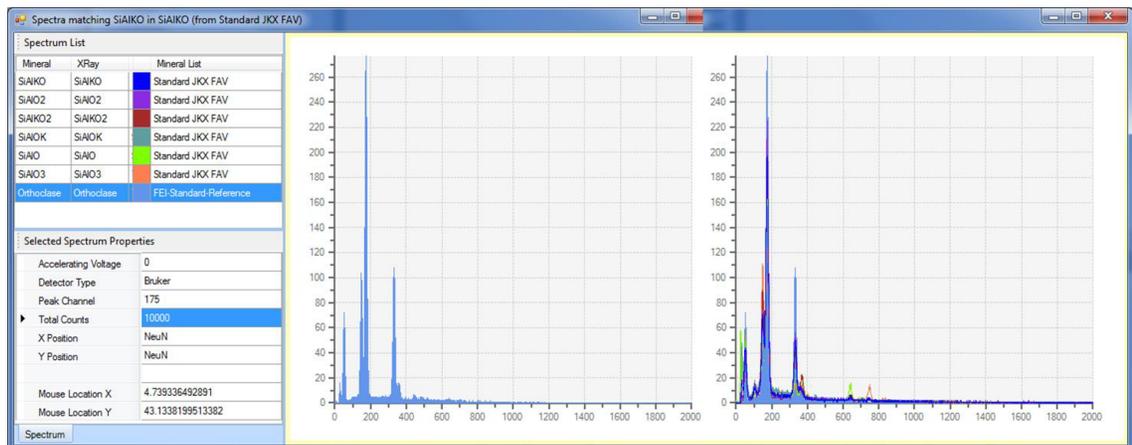
A continuación se presentan los espectros obtenidos y empleados en la clasificación de las partículas de las muestras. Los espectros se depuraron y posteriormente se compararon con espectros disponibles en las bibliografías que se presentan en el calce de cada figura para identificar las especies mineralógicas correspondientes.

Posteriormente, se aplicó para confirmar la identificación de las especies un análisis automatizado con el software MLA, el cual contiene un catálogo de espectros de una amplia gama de minerales. Este procedimiento se empleó de forma posterior debido a que al inicio del proyecto no se contaba con esta herramienta, la cual se incluyó en una actualización efectuada al software MLA durante el desarrollo de esta tesis.

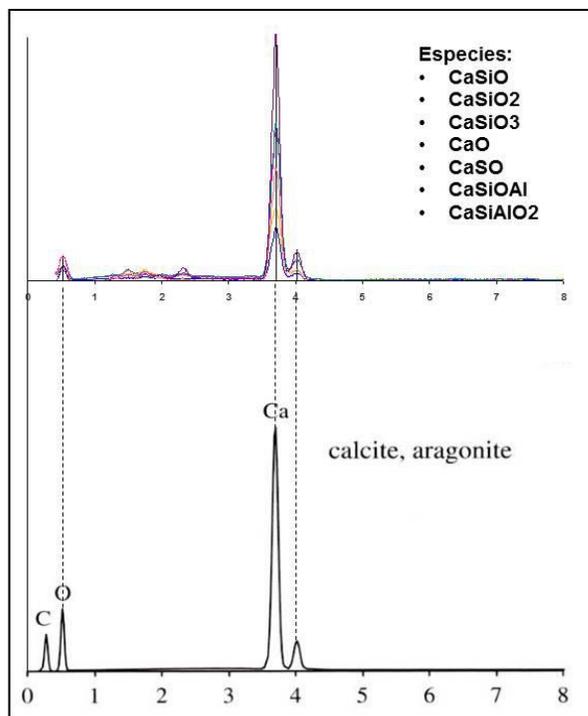
## APÉNDICE A5 (Continuación)



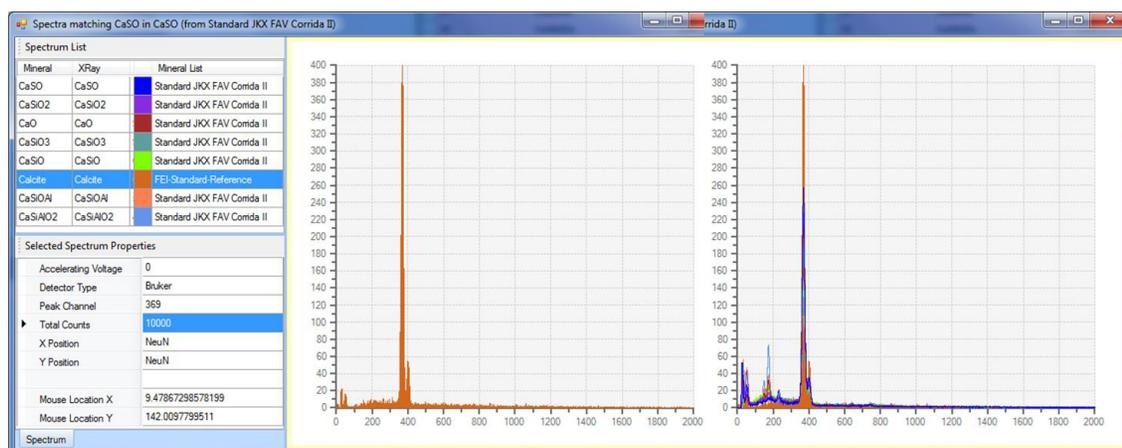
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.



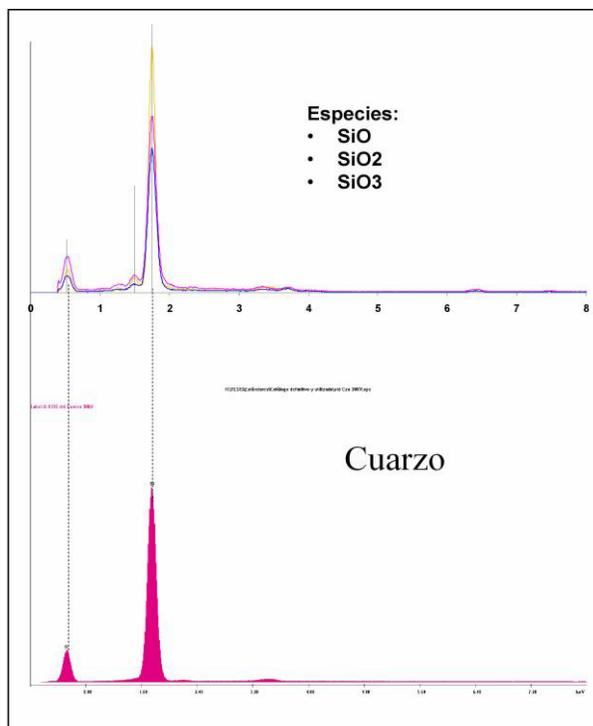
## APÉNDICE A5 (Continuación)



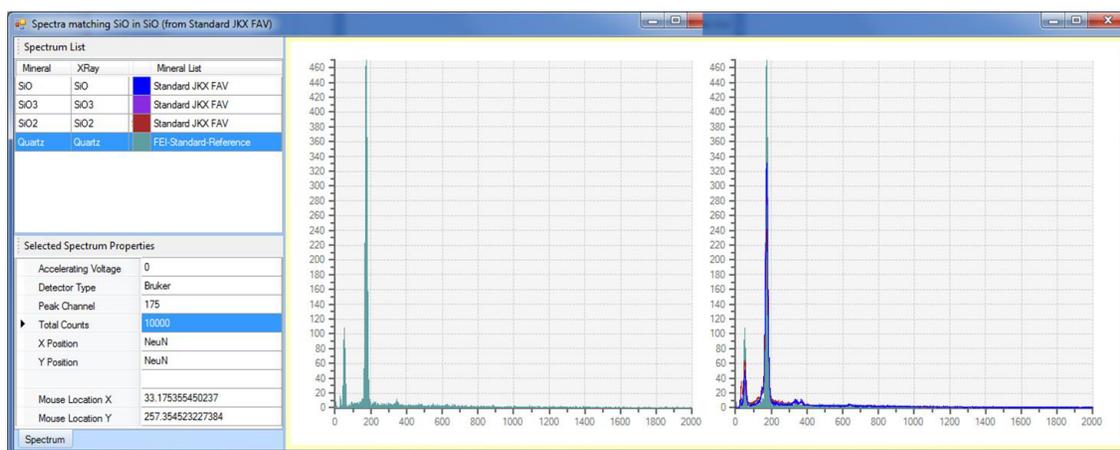
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.



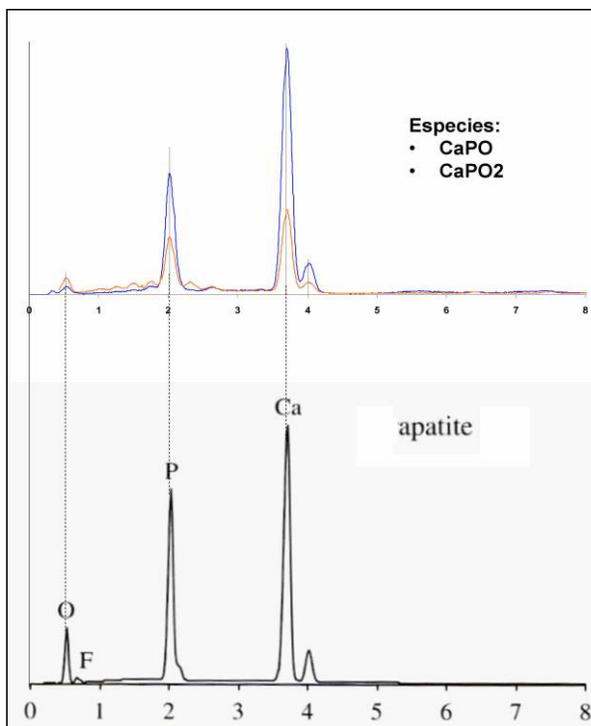
## APÉNDICE A5 (Continuación)



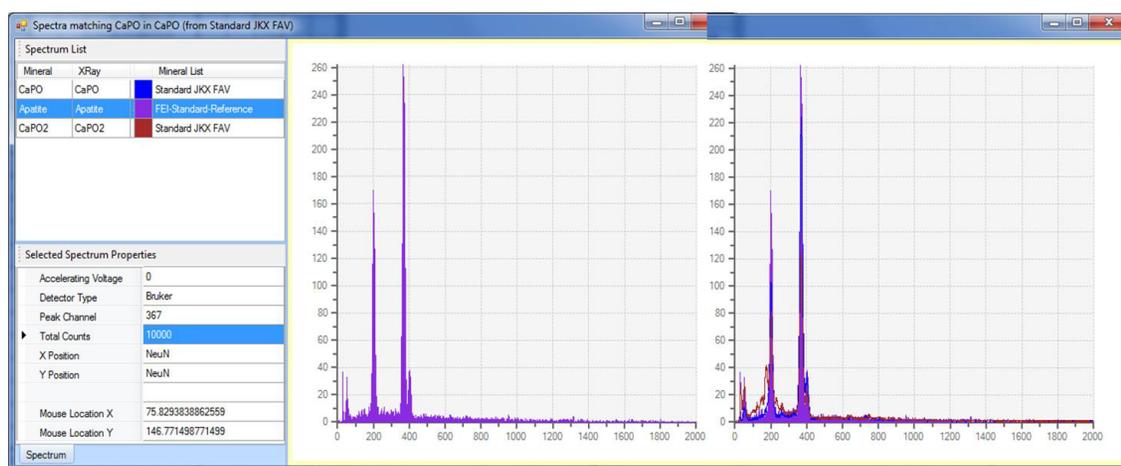
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Material de referencia interno.



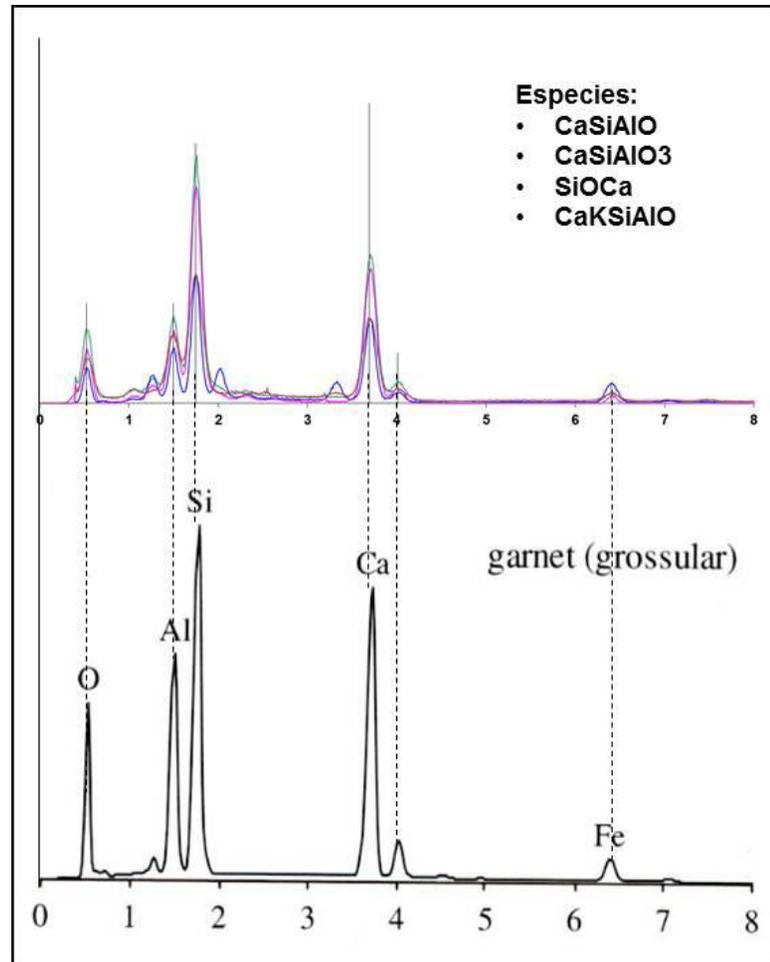
## APÉNDICE A5 (Continuación)



NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.

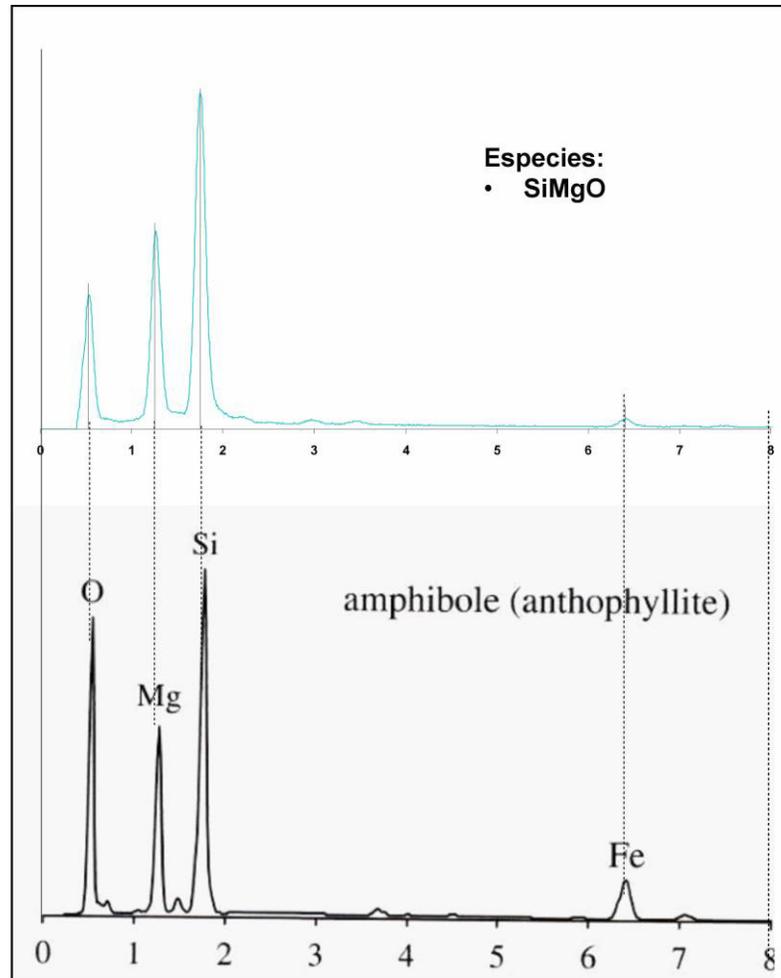


## APÉNDICE A5 (Continuación)



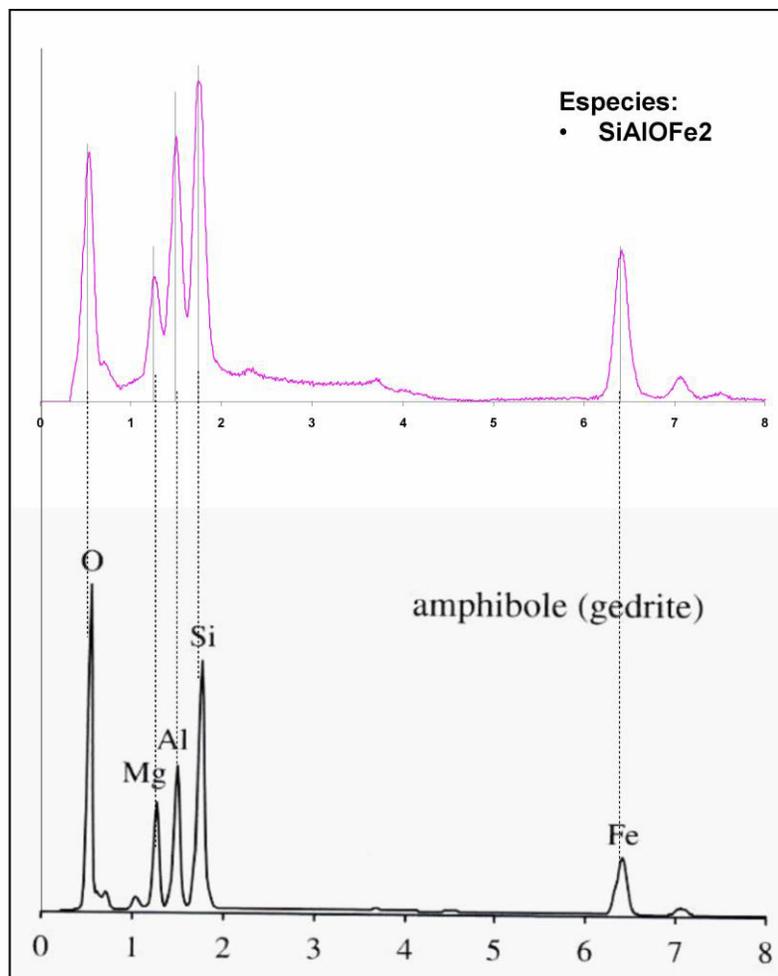
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.

## APÉNDICE A5 (Continuación)



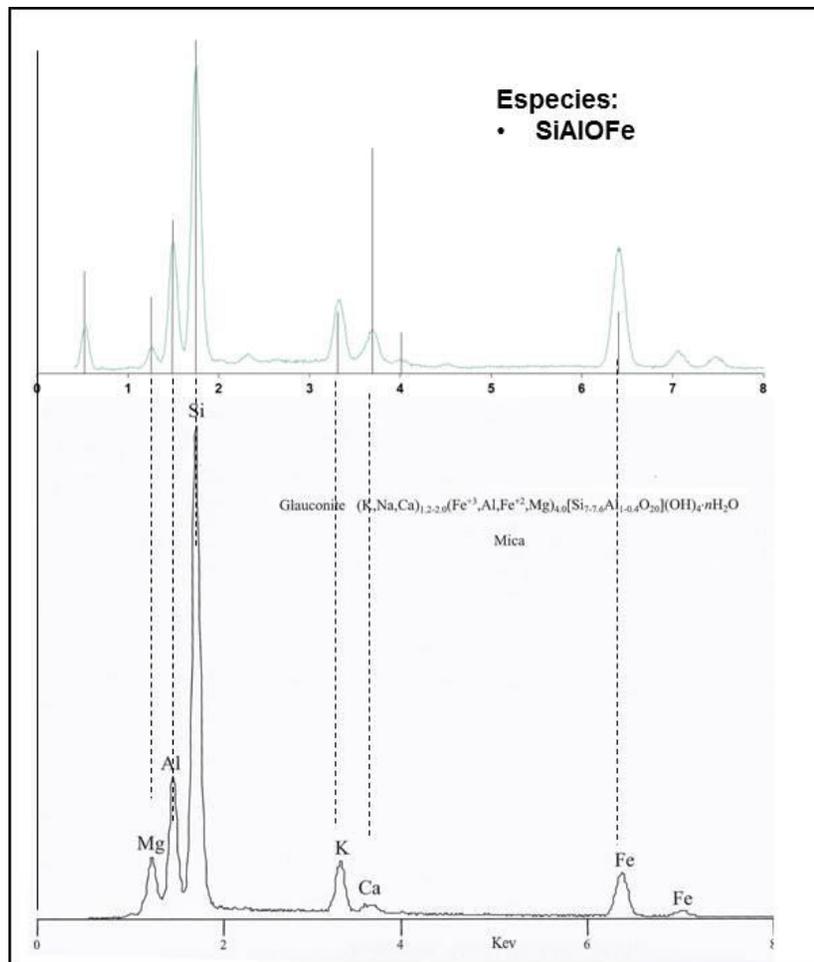
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed. S.J.B.

## APÉNDICE A5 (Continuación)



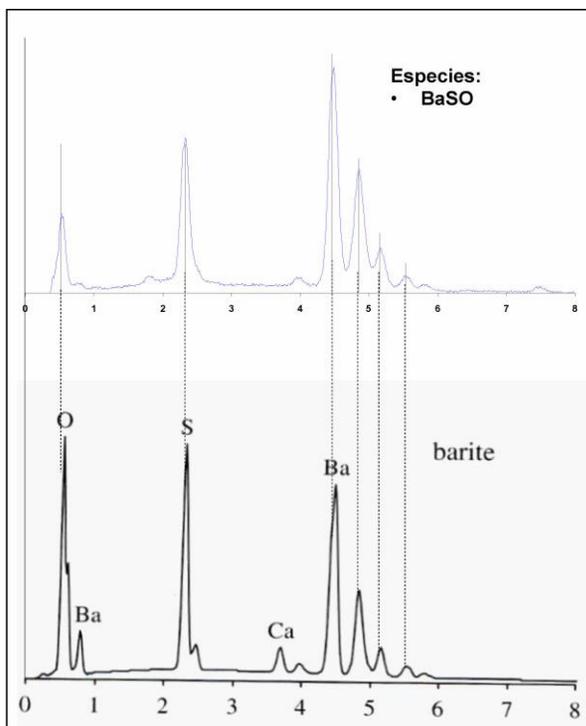
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.

## APÉNDICE A5 (Continuación)

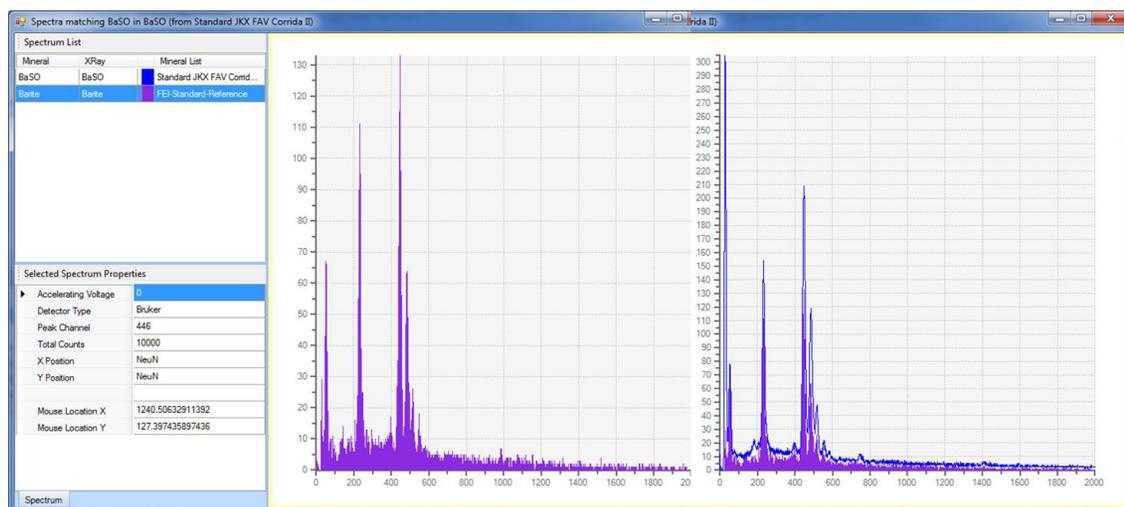


NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Severin, K.P.

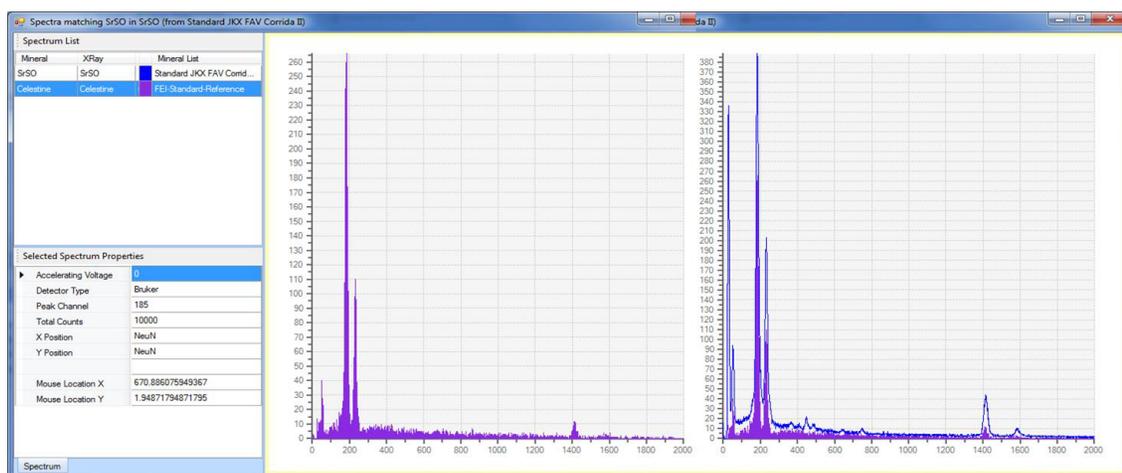
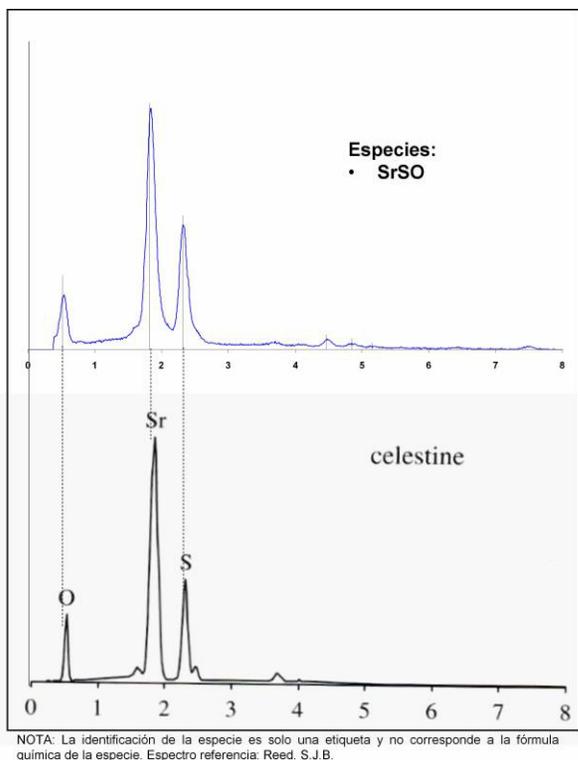
## APÉNDICE A5 (Continuación)



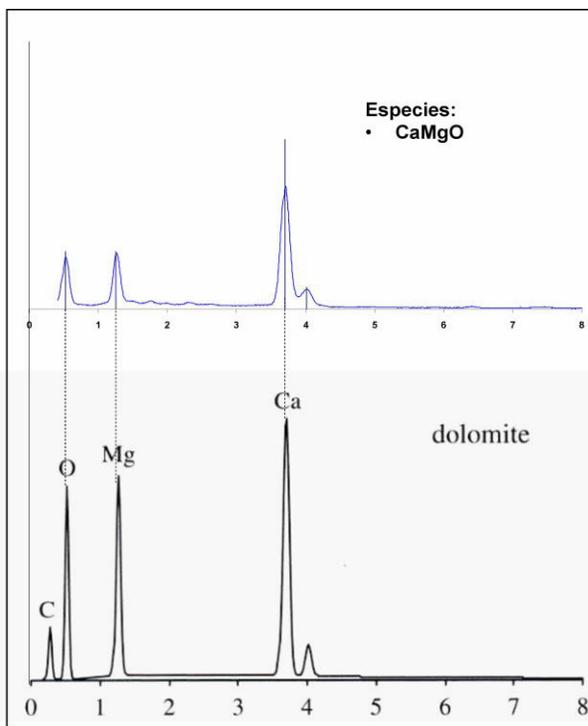
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed, S.J.B.



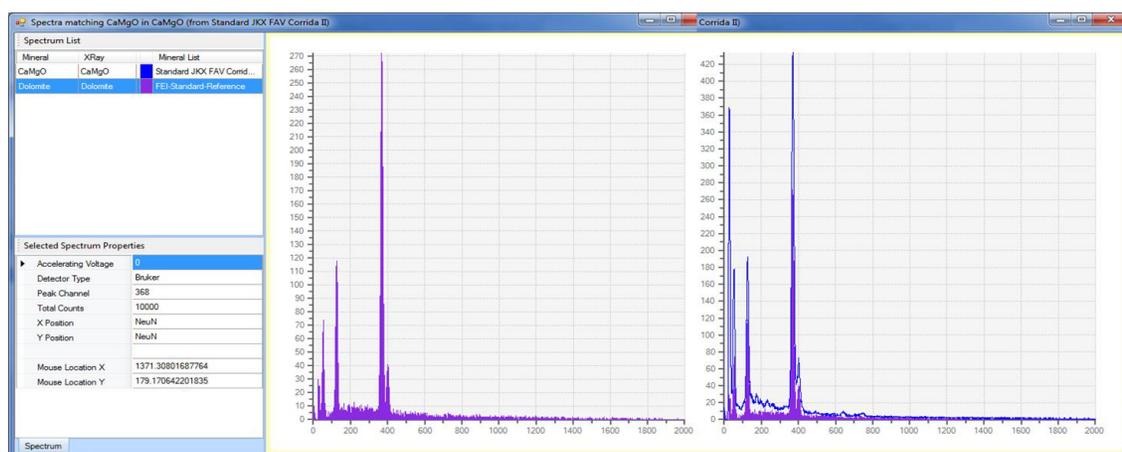
## APÉNDICE A5 (Continuación)



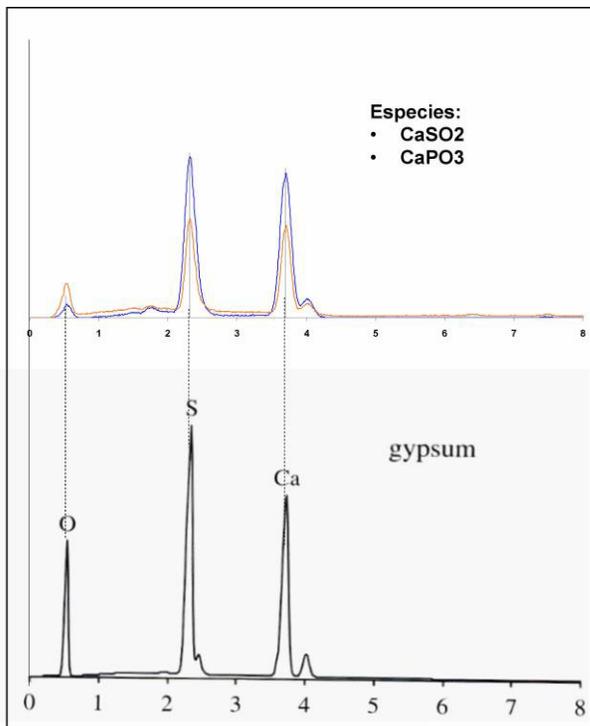
## APÉNDICE A5 (Continuación)



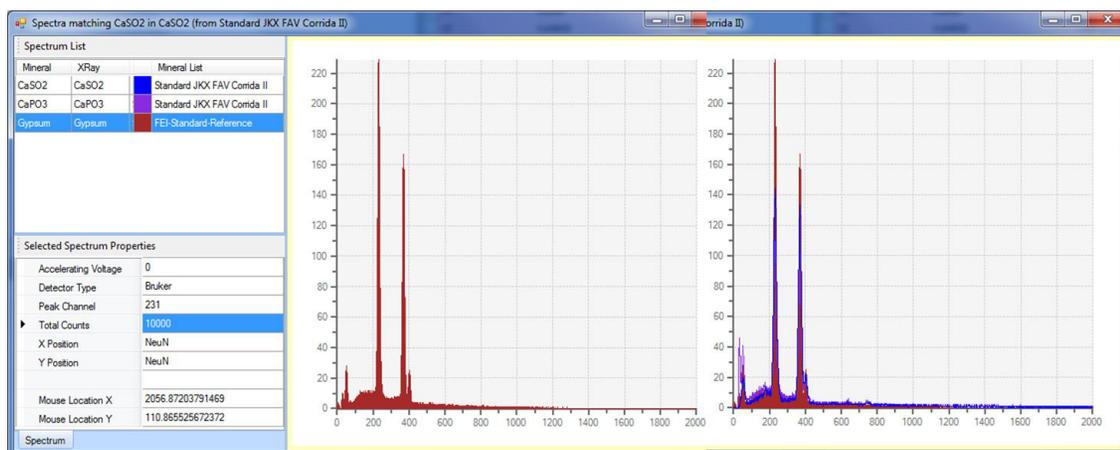
NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia: Reed. S.J.B.



## APÉNDICE A5 (Conclusión)



NOTA: La identificación de la especie es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie. Espectro referencia Reed S.I.B.



## **APÉNDICE A6**

**RESULTADOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN LAS MUESTRAS  
PROBLEMA OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA  
SEM-EDS-MLA.**

## **APÉNDICE A6**

### **RESULTADOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN LAS MUESTRAS PROBLEMA OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA SEM-EDS-MLA.**

Las tablas que se anexan a continuación concentran la información de la distribución modal (porcentaje de área relativa de cada especie en la muestra) de un total de 75 archivos de Excel generados a partir de un número igual de mediciones de muestras, réplicas y material de referencia certificado.

Las celdas vacías indican ausencia de la especie en esa muestra en particular. Los valores se encuentran expresados en % de área u ocurrencia de la especie en la muestra. La identificación (nombre) es solo una etiqueta y no corresponde a la fórmula química de la especie

## APÉNDICE A6 (Continuación)

			MES MUESTREO	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	
			ESTACIÓN	1C	1C	B	B	B	B	TJ	TJ	TJ	TJ	VG
No.	Id especie	Tipo	Feb01-N-I	Feb01-R-I	Feb02-N-I	Feb02-N-III	Feb02-R-I	Feb02-R-III	Feb03-N-I	Feb03-N-III	Feb03-R-I	Feb03-R-III	Feb04-N-I	
2	BaSO	Natural		0.0493	0.0408					0.0028		0.0469		
3	CaKSiAlO	Natural	2.5419	1.8380	3.4035	5.8540	3.0747	4.8086	4.2900	6.1198	4.2485	6.6212	3.5166	
4	CaMgO	Natural	0.1633	0.2856	0.2070	0.1078	0.2258	0.1728	0.0925	0.1031	0.1156	0.1499	0.0249	
5	CaO	Natural	1.4467	1.4222	1.8025	0.9313	1.9565	0.7549	2.6286	0.9996	1.2941	0.9156	2.5135	
6	CaPO	Natural	1.1765					0.0217		0.0038			0.0519	
7	CaPO2	Natural	0.4786	0.4820	0.3136	0.3655	1.0247	0.1955	0.5560	0.3396	0.9725	0.3512	0.5373	
8	CaPO3	Natural	1.2102	2.1599	2.9743	2.0809	2.5249	1.7979	1.4620	0.9335	0.7768	0.6305	1.3872	
10	CaSiAlO	Natural	3.3089	2.6759	3.7514	2.4285	2.9191	2.4677	3.0617	2.3135	3.8562	2.7780	3.3369	
11	CaSiAlO2	Natural	1.8759	0.5994	1.4909	0.7225	2.1150	0.4345	1.4908	1.1294	1.6750	0.7282	2.1458	
12	CaSiAlO3	Natural	3.6906	3.4849	5.1064	4.8409	3.0075	3.9042	1.9661	1.2965	1.5638	2.9087	1.5561	
14	CaSiO	Natural	7.5415	9.1321	8.8099	12.7107	8.5184	12.7125	10.3074	14.4690	10.5320	11.0921	12.4893	
15	CaSiO2	Natural	2.1384	2.6447	2.1293	2.6015	3.4438	1.9849	5.1854	2.9863	2.9950	2.8052	6.4534	
16	CaSiO3	Natural	2.5223	2.7722	2.6403	2.9219	3.1623	2.9034	3.5717	4.0721	3.5756	3.4551	5.6711	
17	CaSiOAl	Natural	4.6513	3.7929	4.6615	5.5998	4.2523	4.7573	5.2755	5.4138	5.3108	5.6981	4.9212	
18	CaSO	Natural	2.9687	4.1619	2.7710	1.3730	3.1669	2.1829	1.6437	0.8835	1.7088	1.8158	1.8922	
19	CaSO2	Natural	1.7787	2.9728	3.1257	2.4185	3.7317	1.3828	3.3236	1.3871	1.9662	1.9033	10.0722	
41	SiAlKO	Natural	4.3986	4.2676	4.2809	3.2127	3.9134	4.6161	4.2885	4.5432	5.8424	4.3215	3.9642	
42	SiAlKO2	Natural	0.3205	0.1721	0.0999	0.3769	0.4238	0.7548	0.1685	0.6882	0.6507	0.7032	0.3585	
43	SiAlO	Natural	13.0366	6.2222	7.1095	3.5673	8.2899	4.9255	7.6603	5.2455	7.3753	5.6584	7.7308	
44	SiAlO2	Natural	0.6870	0.7486	0.1301	0.0786	0.2237	0.2097	0.1572	0.1550	0.6015	0.1188	0.1021	
45	SiAlO3	Natural	1.3020	0.8685	1.5707	1.0915	1.4803	0.7673	1.1770	1.9616	1.4365	0.9084	0.6615	
46	SiAlOFe	Natural	1.0163	2.4700	1.3521	0.6466	0.5768	0.4765	0.4654	0.8165	0.8363	0.7880	0.4049	
47	SiAlOFe2	Natural	1.1460	1.2395	1.4692	1.7878	1.0895	2.2828	1.0034	2.2712	1.2279	1.7447	0.6193	
48	SiAlOK	Natural	12.0526	15.1068	17.7240	19.7787	13.7281	21.2358	16.3933	21.3360	17.2233	19.9902	9.7008	
49	SiMgO	Natural								0.0070			0.0293	
50	SiO	Natural	1.5292	1.0429	1.4725	2.6821	1.6937	1.0300	1.4906	1.0257	1.3426	0.6428	1.4123	
51	SiO2	Natural	4.5482	4.6874	5.1370	5.5356	5.6225	6.1818	5.6915	6.6945	4.8808	5.9291	3.0172	
52	SiO3	Natural	1.1911	0.8664	1.4147	1.2957	1.9612	0.3504	0.5947	0.5011	0.4730	0.3469	1.2529	
53	SiOCa	Natural	3.2277	1.9827	3.7009	3.2193	3.5477	2.6953	5.2298	3.7969	4.2361	3.9903	4.8617	
54	SrSO	Natural		0.0164	0.0348	0.0300	0.0055		0.0193	0.0214	0.0558	0.0210		
1	AlFe	Antropogénica	0.1920				0.0037	0.0244	0.0766			0.0681	0.0029	
9	CaPS	Antropogénica	8.7532	15.8140	8.1774	8.8195	10.8430	11.6300	7.7792	6.2032	11.3049	10.0823	7.0976	
13	CaSiFeMn	Antropogénica	1.4709	0.2161	0.2760	0.1894	0.3915	0.2987	0.2509	0.2439	0.2861	0.4733	0.3339	
20	CaSiOZn	Antropogénica	1.6621	0.5441	0.7725	0.2352	0.1953	0.1018	0.8749	0.0224		0.0309	0.3412	
21	CrFe	Antropogénica												
22	Cu	Antropogénica	0.0295	0.0037					0.0106	0.0079				
23	CuPb	Antropogénica	0.0665	0.0196	0.0236	0.0047	0.0003	0.0552	0.0005	0.0811	0.0094	0.0066	0.0092	
24	CuZn	Antropogénica	1.7578	0.0187		0.0335	0.0183	0.2045		0.2370	0.0459	0.2576	0.0054	
25	CuZnO	Antropogénica	0.0692	0.3015	0.0322	0.0551	0.0372	0.0939	0.0412	0.0523	0.0360	0.0530	0.0394	
26	FeO	Antropogénica	0.1885	0.1287	0.0367	0.2986	0.2610	0.0880	0.1586	0.2711	0.2408	0.1215	0.2355	
27	FeO2	Antropogénica	0.3341	0.2883	0.2809	0.5144	0.2188	0.2189	0.5492	0.4717	0.2594	0.4641	0.3549	
28	FeO3	Antropogénica	0.0034		0.0585	0.0505	0.0071	0.0602	0.1046	0.0392	0.0744	0.1215	0.0995	
29	FeO4	Antropogénica		0.0105		0.1793	0.2608	0.0405	0.0069		0.0078	0.0872	0.0297	
30	FeZn	Antropogénica	0.0636		0.0883		0.0033	0.0524	0.0855	0.5107			0.0536	
31	FeZnPbS	Antropogénica	0.0166			0.0246	0.0055		0.0506		0.0086		0.0059	
33	Pb	Antropogénica												
34	Pb2	Antropogénica	0.8385	0.7243	0.1163	0.0683	0.1960	0.0658			0.0455		0.0120	
35	PbCl	Antropogénica	1.2029	2.0435	0.7387	0.8282	0.6811	0.6049	0.4069	0.1967	0.5626	0.6448	0.3636	
36	PbPO	Antropogénica		0.0028										
37	PbSiO	Antropogénica	0.0538	0.0224	0.0101	0.0411		0.0254		0.0057				
38	PbSnSb	Antropogénica	0.1391	0.0847	0.0195		0.0890	0.0206					0.0091	
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.6423	1.1819	0.2611	0.1486	0.9203	0.2279	0.2428	0.0585	0.1821	0.1715	0.1912	
40	PbZn	Antropogénica	0.3815	0.2882	0.1028	0.0293	0.0326	0.0262	0.0033	0.0024	0.0313	0.0437	0.0439	
55	TiO	Antropogénica	0.0320		0.0214	0.0882	0.0920	0.1344	0.0339	0.0499	0.1031	0.1285	0.0411	
56	TiO2	Antropogénica				0.0063								
58	ZnPb	Antropogénica	0.1108	0.1407	0.1221	0.1028	0.0635	0.0184	0.1295	0.0096	0.0292	0.0152	0.0369	
59	ZnS	Antropogénica												
60	ZnS2	Antropogénica			0.1321	0.0136						0.1620	0.0081	
61	ZnSiO	Antropogénica	0.0423	0.0013	0.0056	0.0091				0.0193		0.0051		

## APÉNDICE A6 (Continuación)

			MES MUESTREO	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Abr	Abr	Abr	Abr
			ESTACIÓN	VG	VG	VG	AL	AL	AL	AL	AL	AL	1C	1C	B	B
No.	Id especie	Tipo	Feb04-N-III	Feb04-R-I	Feb04-R-III	Feb05-N-I	Feb05-N-III	Feb05-R-I	Feb05-R-III	Feb05-R-I	Feb05-R-III	Abr01-N-I	Abr01-R-I	Abr02-N-II	Abr02-R-IV	
2	BaSO	Natural	0.0041	0.0139						0.0191		0.0175			0.0426	
3	CaKSiAlO	Natural	5.7094	3.9967	5.2318	3.5032	5.7917	2.8939	4.6354	2.9786	3.4302	2.3117	5.7641			
4	CaMgO	Natural	0.1547	0.0510	0.2379	0.3318	0.3548	0.3322	0.1608	0.0711	0.2087	0.1454	0.1291			
5	CaO	Natural	2.3095	1.9173	1.3286	0.9912	0.8685	1.5010	0.9550	1.3651	1.2948	1.1501	0.1195			
6	CaPO	Natural														
7	CaPO2	Natural	0.4483	0.7396	0.7136	0.2194	0.0984	0.4833	0.1194	0.4707	1.1395	0.2150	0.3830			
8	CaPO3	Natural	0.8617	1.1603	1.2858	1.1664	0.8263	1.3734	1.5717	0.3274	0.0056	0.1851	1.9799			
10	CaSiAlO	Natural	1.8769	2.9008	2.1716	2.4576	1.5838	2.7117	1.6891	2.3037	2.8322	2.2905	1.0031			
11	CaSiAlO2	Natural	1.9908	1.7100	1.7963	0.9803	1.2916	1.3800	0.9910	1.6938	1.5884	1.1319	0.6143			
12	CaSiAlO3	Natural	1.9207	3.1336	2.9645	1.4933	1.5123	2.7418	1.7881	0.8068	0.5437	1.1305	2.1888			
14	CaSiO	Natural	16.6025	14.0521	16.2928	11.9646	17.0175	11.9405	14.2406	5.7393	5.2997	5.4897	14.8480			
15	CaSiO2	Natural	6.5015	6.5085	5.9146	5.1861	4.4417	3.9248	3.0497	2.0115	1.4441	1.9494	4.8886			
16	CaSiO3	Natural	5.7564	6.0052	5.4936	4.9267	3.0903	4.3911	3.1736	2.0255	2.5593	1.2305	0.5798			
17	CaSiOAl	Natural	6.6675	5.8505	6.0996	5.1370	5.7336	5.2902	5.6912	3.7047	3.4454	3.4150	5.9044			
18	CaSO	Natural	2.2326	1.3185	2.8766	0.5368	0.3583	0.7926	2.9059	0.3700	0.9364	1.1348	0.5417			
19	CaSO2	Natural	5.3174	7.8268	4.7877	2.3046	3.0353	1.9428	1.9238	3.6781	1.7491	3.9214	1.6086			
41	SiAlKO	Natural	4.1425	4.9197	3.4706	6.5181	3.1909	6.3084	3.6309	8.7963	7.8613	9.4963	3.6075			
42	SiAlKO2	Natural	0.6248	0.2788	0.8713	0.0918	0.2757	0.2477	0.9902	0.6302	0.9285	0.6689	0.2059			
43	SiAlO	Natural	4.9514	6.5889	4.1644	8.1802	3.6887	6.5294	5.0081	12.6587	13.2719	11.0306	2.9093			
44	SiAlO2	Natural	0.0806	0.5426	0.2413	0.3109	0.0024	0.1356	0.1475	0.9775	0.9809	0.9527	0.1182			
45	SiAlO3	Natural	0.9249	0.7213	0.8883	1.7633	2.1551	1.6772	1.1926	2.0252	2.4727	1.4951	0.9220			
46	SiAlOFe	Natural	0.3872	0.5271	0.6177	0.7881	0.3177	0.2454	0.4449	0.4764	1.5881	1.1648	0.1889			
47	SiAlOFe2	Natural	0.9652	0.9572	1.3332	0.8457	1.3966	1.3701	1.2878	1.7194	1.4017	2.0621	0.4190			
48	SiAlOK	Natural	12.7515	11.2129	13.6197	17.1381	22.7486	16.9480	20.9452	23.1126	21.9903	23.3691	30.6289			
49	SiMgO	Natural	0.0208				0.0128	0.0055		0.0327	0.0308		0.2238			
50	SiO	Natural	0.8079	1.4534	0.6673	1.2721	1.4541	1.4549	1.1697	3.7570	3.4358	4.6210	0.4864			
51	SiO2	Natural	5.1536	4.9243	4.7955	7.7769	8.2412	7.9663	6.3153	7.9276	8.2817	8.0058	8.1079			
52	SiO3	Natural	0.6947	0.9335	0.8402	3.7407	0.6763	0.8523	0.5720	1.3457	2.1655	1.5554	0.1556			
53	SiOCa	Natural	3.7479	4.1336	4.0721	4.5764	3.1677	4.6427	2.3690	3.2672	3.7526	2.3609	1.4207			
54	SrSO	Natural				0.1606	0.1683	0.0671	0.0276	0.0021		0.0043				
1	AlFe	Antropogénica	0.0024		0.0158				0.0014	0.0018	0.0212	0.0393				
9	CaPS	Antropogénica	4.5302	3.8199	5.7014	2.1919	2.6790	7.3300	9.4353	3.8400	3.2985	6.4614	3.7718			
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.2583	0.1222	0.3475	0.1935	0.1259	0.3752	0.2561	0.0166	0.1670	0.0998	0.3438			
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.0762	0.2804	0.1158	0.3434	1.4154	0.1447	0.0588	0.5193	0.0347	0.0355	0.0028			
21	CrFe	Antropogénica				0.0518										
22	Cu	Antropogénica									0.0035	0.0120				
23	CuPb	Antropogénica	0.0194	0.0099	0.0034	0.0082	0.0151	0.0121		0.0261	0.0061		0.0062			
24	CuZn	Antropogénica	0.1541	0.0141	0.0555	0.0746	0.0233	0.1093	0.3241		0.0326		0.0005			
25	CuZnO	Antropogénica	0.0303	0.0089	0.0306	0.0558	0.0497	0.0048	0.0383	0.0367	0.0199	0.0187	0.1841			
26	FeO	Antropogénica	0.0841	0.0620	0.0764	0.2893	0.0976	0.1534	0.0763	0.3144	0.2689	0.2105	0.3365			
27	FeO2	Antropogénica	0.4150	0.2232	0.1572	1.0303	1.0218	0.7024	0.3581	0.2549	0.4932	0.0874	0.3561			
28	FeO3	Antropogénica	0.0344	0.1152	0.0164	0.2516	0.1615	0.2763	0.0798	0.2684	0.2600	0.1054	0.0070			
29	FeO4	Antropogénica	0.0270	0.0297	0.0557	0.2404	0.0797			0.0316	0.0847	0.0133	0.0611			
30	FeZn	Antropogénica	0.1786										0.1594			
31	FeZnPbS	Antropogénica		0.0399	0.0162	0.0294	0.0070	0.0123	0.0345	0.0225			0.1980			
33	Pb	Antropogénica														
34	Pb2	Antropogénica	0.0155	0.0035		0.2614	0.2175	0.1512	0.3108	0.0028	0.1088	0.0086	0.0226			
35	PbCl	Antropogénica	0.2046	0.6665	0.3054	0.2186	0.1921	0.2365	1.0779	0.0938	0.4285	0.2373	0.3937			
36	PbPO	Antropogénica														
37	PbSiO	Antropogénica		0.0046		0.0123		0.0010	0.0706							
38	PbSnSb	Antropogénica				0.0013	0.0275		0.0460		0.0022		0.0196			
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.2367	0.0219	0.1731	0.0316	0.0367	0.0533	0.3800	0.0306	0.1004	0.0681	0.0245			
40	PbZn	Antropogénica	0.0072	0.1069	0.0004	0.1143	0.0748	0.0782	0.0130	0.0054		0.0134	0.2490			
55	TiO	Antropogénica	0.1009	0.0225	0.0414	0.0363	0.0810	0.1546	0.3190	0.0381	0.0308	0.0152	0.0852			
56	TiO2	Antropogénica			0.0040											
58	ZnPb	Antropogénica	0.0182	0.0421	0.1072	0.1390	0.1618	0.0166	0.0641	0.0956		0.0829	0.1534			
59	ZnS	Antropogénica				0.0264	0.0029		0.0087				0.0038			
60	ZnS2	Antropogénica				0.0329	0.0294	0.0190	0.0509							
61	ZnSiO	Antropogénica		0.0287		0.0037					0.1090		0.0034	0.0313		

## APÉNDICE A6 (Continuación)

			MES MUESTREO	Abr	Abr	Abr	Abr	Abr	Abr	Abr	Jun	Jun	Jun	
			ESTACIÓN	TJ	TJ	VG	VG	VG	AL	AL	AL	1C	1C	1C
No.	Id especie	Tipo	Abr03-N- II	Abr03-R- IV	Abr04-N- II	Abr04-N- III	Abr04-R- III	Abr05-N- II	Abr05-N- III	Abr05-R- III	Jun01-N- II	Jun01-N- III	Jun01-R- III	
2	BaSO	Natural	0.0294				0.0271				0.0033	0.0184		
3	CaKSiAlO	Natural	3.3663	5.7204	3.3437	5.1368	5.0904	3.2407	4.8118	4.5935	3.3417	3.8158	3.9876	
4	CaMgO	Natural	0.0028	0.2540	0.0538	0.1965	0.0523	0.0880	0.0589	0.0615	0.0815	0.8671	0.0657	
5	CaO	Natural	2.0537	0.6167	1.9773	1.7486	0.7456	1.7455	0.7627	0.9501	1.4860	0.5384	0.8513	
6	CaPO	Natural												
7	CaPO2	Natural	0.1942	0.0763	0.1985	0.3520	0.2837	0.2288	0.1835	0.0944	0.1753	0.4625	0.1552	
8	CaPO3	Natural	0.5713	1.6806	0.0624	0.1263	0.2393	0.0849	0.4562	0.0670	0.8517	0.8410	0.3166	
10	CaSiAlO	Natural	2.3756	0.7360	2.2773	1.8673	1.5603	1.0965	1.5265	1.7227	0.9339	1.2284	1.0597	
11	CaSiAlO2	Natural	2.4508	0.7687	2.0262	2.5402	1.3679	1.7814	0.7395	0.5887	0.6412	0.7794	0.6079	
12	CaSiAlO3	Natural	0.7904	2.7129	0.7732	0.4096	0.5446	0.2010	0.6425	0.5392	1.0930	1.6721	1.5608	
14	CaSiO	Natural	4.6170	13.3823	4.7234	5.8985	5.3041	5.4989	7.2657	7.5853	12.2434	16.8949	18.0758	
15	CaSiO2	Natural	1.5388	3.0684	1.0135	1.9380	1.9027	1.7255	2.2070	1.1828	3.5052	3.3138	2.9561	
16	CaSiO3	Natural	1.5092	0.9486	1.6526	0.9529	1.0432	2.2966	1.6781	1.2256	5.6386	2.4152	2.7527	
17	CaSiOAl	Natural	3.2857	5.8267	3.4888	4.6423	4.8599	3.6046	4.9356	5.8003	5.3761	6.6546	5.4112	
18	CaSO	Natural	0.5436	0.6733	0.7196	0.7359	0.8756	0.1346	0.5748	0.9078	0.5815	0.3246	1.0574	
19	CaSO2	Natural	1.4641	0.5028	2.0247	0.8214	1.0122	1.3483	0.2055	0.4443	2.2208	0.6814	0.6303	
41	SiAlKO	Natural	10.0188	3.0142	10.1696	7.1961	7.1880	12.9250	8.2047	5.5106	6.5821	3.7501	3.4577	
42	SiAlKO2	Natural	1.0801	0.4158	0.8725	0.8347	0.7560	0.4786	0.4943	0.5314	0.3329	0.0311	0.2391	
43	SiAlO	Natural	18.1420	2.1239	16.7964	9.5870	9.8841	13.4401	7.1838	7.0586	6.5450	5.0106	1.5421	
44	SiAlO2	Natural	0.9697	0.0444	0.8042	0.2646	0.1944	1.0685	0.2302	0.2229	0.7172	0.0017	0.0698	
45	SiAlO3	Natural	2.3966	1.2184	2.0349	2.5188	1.7277	3.0112	2.8039	3.0907	1.9128	1.3557	1.1483	
46	SiAlOFe	Natural	1.2321	0.0637	1.8637	0.8487	0.7652	0.6120	0.8482	0.5313	0.3694	0.6077	0.2718	
47	SiAlOFe2	Natural	1.2225	3.9288	1.4990	2.8251	2.9018	2.4119	2.3300	2.8098	1.6522	3.7638	2.3400	
48	SiAlOK	Natural	18.9386	31.6329	19.8297	27.9412	29.3062	19.3197	30.5991	31.9398	25.3789	29.5871	30.3371	
49	SiMgO	Natural			0.0114	0.0428	0.0169		0.0181				0.0839	
50	SiO	Natural	4.5046	2.1102	4.2235	3.8776	2.4102	6.1667	1.3347	1.9245	3.4644	0.7919	1.3938	
51	SiO2	Natural	7.7164	10.6805	8.5376	7.8632	10.3845	10.3870	11.8269	11.2761	7.4430	7.0050	7.3087	
52	SiO3	Natural	1.0234	0.1400	0.5785	0.6991	0.8030	2.4027	0.4783	0.3014	1.2668	0.2454	0.1900	
53	SiOCa	Natural	4.0665	1.2974	4.0209	2.6093	2.6032	2.5561	1.8552	2.3931	1.7681	1.7671	1.4098	
54	SrSO	Natural		0.0066			0.0038			0.0220	0.0090	0.0372		
1	AlFe	Antropogénica		0.0015		0.0021				0.0144	0.0038	0.0109		
9	CaPS	Antropogénica	2.9026	4.8805	2.7127	4.1965	4.8006	0.6921	3.5414	5.4119	1.4497	3.0428	7.4059	
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.1014	0.1320	0.2247	0.2699	0.3213	0.0424	0.0780	0.1149	0.1267	0.0538	0.1881	
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.0848			0.0085	0.0099		0.2660			0.0280		
21	CrFe	Antropogénica												
22	Cu	Antropogénica	0.0051					0.0035			0.0395	0.0290	0.1198	
23	CuPb	Antropogénica	0.1617						0.0024	0.0186	0.2341	0.1081	0.0584	
24	CuZn	Antropogénica	0.0053	0.0002	0.0436	0.0431	0.0503	0.0002	0.2215	0.0752	0.1572	0.0684	0.0196	
25	CuZnO	Antropogénica	0.0004	0.1148	0.0004	0.0285	0.0616	0.0127	0.0483	0.0581	0.3168	0.7770	0.9350	
26	FeO	Antropogénica	0.1264	0.1494	0.4122	0.2128	0.2553	0.4514	0.4204	0.2242	0.2606	0.2700	0.0534	
27	FeO2	Antropogénica	0.1837	0.2021	0.2040	0.0697	0.1171	0.2591	0.3014	0.1537	0.5762	0.3831	0.7029	
28	FeO3	Antropogénica	0.1186		0.1459	0.0956	0.0380	0.2685	0.0528	0.0375	0.0183		0.1132	
29	FeO4	Antropogénica		0.0097		0.0162		0.0686	0.0240		0.0909			
30	FeZn	Antropogénica			0.2172			0.0455						
31	FeZnPbS	Antropogénica		0.0417	0.0155	0.0053	0.0358	0.0674	0.0802		0.1628	0.0728	0.0928	
33	Pb	Antropogénica												
34	Pb2	Antropogénica		0.1217		0.1538	0.0049	0.0128			0.0264	0.0137	0.1564	
35	PbCl	Antropogénica	0.1662	0.2363	0.2233	0.0889	0.3259	0.0375	0.1249	0.2731	0.2871	0.2446	0.1930	
36	PbPO	Antropogénica												
37	PbSiO	Antropogénica	0.0051	0.0425		0.0051					0.0037			
38	PbSnSb	Antropogénica				0.0051	0.0101						0.0038	
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.0138	0.0029	0.0060	0.0259	0.0140	0.0027	0.0021	0.0127	0.0121	0.0823	0.1211	
40	PbZn	Antropogénica	0.0084	0.0714	0.0015	0.1367	0.0179	0.0108		0.0793	0.2498	0.0926	0.1050	
55	TiO	Antropogénica	0.0122	0.0491	0.0826	0.0864	0.0654	0.1505	0.3455	0.0703	0.0295	0.1409	0.0581	
56	TiO2	Antropogénica			0.0506				0.0182	0.0446				
58	ZnPb	Antropogénica		0.2384	0.0197	0.0607		0.0060	0.2146	0.0363	0.2794	0.0544	0.3932	
59	ZnS	Antropogénica						0.0138			0.0123			
60	ZnS2	Antropogénica			0.0631		0.0182							
61	ZnSiO	Antropogénica		0.0614		0.0145			0.0028		0.0483	0.0657		

## APÉNDICE A6 (Continuación)

MES MUESTREO			Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jul	Jul
ESTACIÓN			B	B	B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	1C
No.	Id especie	Tipo	Jun02-N-II	Jun02-N-III	Jun02-R-III	Jun03-N-II	Jun03-R-IV	Jun04-N-II	Jun04-R-IV	Jun05-N-III	Jun05-R-IV	Jul01-N-II	Jul01-R-IV
2	BaSO	Natural		0.0458		0.0791		0.0185	0.0156			0.0118	0.0092
3	CaKSiAlO	Natural	3.6464	4.1505	2.2192	3.3513	5.3193	3.4365	4.2065	4.6554	3.7179	3.6705	4.4930
4	CaMgO	Natural	0.6078	0.4520		0.2948	0.0665	0.2184	0.2780	0.2936	0.4048	0.1641	0.2098
5	CaO	Natural	1.7099	0.8025	0.6277	2.0990	0.9560	0.6707	0.5463	4.3951	1.2590	2.3913	0.6014
6	CaPO	Natural											
7	CaPO2	Natural	0.2114	0.0248	0.0234	0.1032	0.1375	0.2641	0.1897	0.1819	0.0495	0.7914	0.2488
8	CaPO3	Natural	1.8143	2.6483	5.1056	0.3936	1.8554	2.1765	2.5492	1.3700	1.4637	0.9677	1.5761
10	CaSiAlO	Natural	1.1885	1.5568	0.5437	0.6731	0.7293	0.9280	0.7500	0.7979	0.8709	1.1038	1.1158
11	CaSiAlO2	Natural	4.4844	0.8133	0.1925	1.2132	0.8315	1.3001	0.2062	0.9965	1.0787	3.7283	0.6232
12	CaSiAlO3	Natural	2.6416	3.9452	3.1837	0.7793	2.1730	2.6883	1.9980	1.4174	2.1087	1.9814	1.7699
14	CaSiO	Natural	9.1951	12.7681	16.9611	11.3662	14.4168	13.0786	15.8994	8.8408	12.8027	10.7277	17.6173
15	CaSiO2	Natural	2.8363	4.3048	2.6224	5.3300	3.0918	4.1485	3.6495	4.3961	3.9621	3.9215	6.5228
16	CaSiO3	Natural	3.2005	2.6585	1.7322	4.2619	2.7637	6.0401	4.1048	5.0273	3.3284	4.5483	4.1057
17	CaSiOAl	Natural	4.6114	6.3078	4.4417	3.7076	5.0764	4.6365	5.0288	3.6405	4.3610	4.5288	5.5453
18	CaSO	Natural	1.1164	1.5508	1.3405	0.3760	0.6292	0.6423	0.3932	0.2076	0.4956	0.9785	0.6230
19	CaSO2	Natural	5.1756	0.9939	1.4089	2.3882	3.0569	5.6198	3.0233	5.4001	2.3559	5.3094	1.8009
41	SiAlKO	Natural	5.6260	1.9706	3.2675	5.7319	3.7552	4.8541	2.7575	6.8803	4.4123	7.3401	3.1372
42	SiAlKO2	Natural	0.4190	0.3216	0.0671	1.2288	0.2194	0.0886	0.4335	0.3818	0.3722	0.2822	0.2049
43	SiAlO	Natural	6.9918	2.2736	3.4363	3.9345	5.3054	6.4127	2.0555	9.7621	5.5265	6.3643	2.1146
44	SiAlO2	Natural	0.1801	0.0337	0.2841	0.1127	0.0459	0.3674	0.0994	0.2122	0.0127	0.7398	0.0018
45	SiAlO3	Natural	1.2559	1.1257	0.3408	1.3731	1.5485	1.2491	2.0194	1.5733	1.9003	1.8274	1.3283
46	SiAlOFe	Natural	0.2521	0.1918	0.4560	0.0632	0.4145	0.1860	0.2093	0.4111	0.3137	0.2395	0.4625
47	SiAlOFe2	Natural	1.1695	3.0897	5.6243	1.6568	3.0282	1.0044	2.3425	1.1551	2.1463	0.6471	2.3048
48	SiAlOK	Natural	20.1588	29.1747	25.0845	27.1807	28.5141	21.6135	28.6226	18.4829	28.7410	18.9013	22.3542
49	SiMgO	Natural			0.4472	0.0303		0.4218	0.3017		1.1863	0.0691	0.0176
50	SiO	Natural	4.4584	2.0431	0.6909	1.8183	0.6739	3.5993	1.1507	4.5207	1.1826	4.0465	3.3441
51	SiO2	Natural	7.4548	6.8409	7.5677	7.8255	7.6107	7.4934	8.4460	8.3461	8.1310	7.9831	8.2043
52	SiO3	Natural	0.1978	0.9278	0.1855	0.0391	0.0871	0.2358	0.2854	0.7933	0.1595	0.6267	0.5658
53	SiOCa	Natural	4.5402	1.6421	1.3972	2.6284	2.0880	2.4389	1.9366	2.7201	1.6321	3.2206	3.0573
54	SrSO	Natural	0.0107	0.0498			0.0167		0.0108	0.0005		0.0561	0.0811
1	AlFe	Antropogénica	0.0531	0.0247			0.0161	0.0098	0.0650		0.0473	0.0816	0.0087
9	CaPS	Antropogénica	0.9724	3.0314	5.8093	2.1812	2.4011	2.1947	2.7151	0.6822	3.4415	0.7971	3.4859
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.3326	0.5539		0.3555	0.4087	0.1363	0.2432	0.1151	0.3121	0.0302	0.1246
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.2075	0.0940	0.3847		0.9879	0.1091	1.1203	0.0316			0.1049
21	CrFe	Antropogénica											
22	Cu	Antropogénica				0.0072		0.0055		0.0022	0.0064	0.0101	0.0106
23	CuPb	Antropogénica	0.1106		0.0057	0.0020		0.0111	0.0104	0.0242	0.0078	0.0267	0.0596
24	CuZn	Antropogénica		0.0130	0.0031	0.0028		0.0044	0.0111		0.0203		
25	CuZnO	Antropogénica	0.0671	0.1473	0.6657	5.0948	0.1204	0.0652	0.6735	0.0320	0.1115	0.0891	0.1935
26	FeO	Antropogénica	0.2022	0.2335	0.1563	0.1692	0.3467	0.1468	0.0352	0.5601	0.3763	0.1836	0.2230
27	FeO2	Antropogénica	0.2828	0.5426	0.6771	0.5976	0.3881	0.2476	0.2304	0.5709	0.3352	0.6165	0.7112
28	FeO3	Antropogénica	0.0022	0.0549	0.4487	0.1902	0.0222	0.0575	0.0472	0.1579	0.2160	0.1325	0.0138
29	FeO4	Antropogénica	0.0148	0.0350		0.0742		0.0460	0.0531		0.0385	0.1161	0.1190
30	FeZn	Antropogénica	0.3538	0.1417		0.1406		0.3893	0.2692		0.0575		0.0204
31	FeZnPbS	Antropogénica	0.1756	0.3761	0.0835	0.1255	0.0554	0.0923	0.0501	0.2080	0.1027	0.0657	0.0976
33	Pb	Antropogénica								0.0028			
34	Pb2	Antropogénica	0.4026	0.2249	0.2804	0.1822	0.0217	0.0584	0.3065	0.0730	0.0049	0.0635	0.2344
35	PbCl	Antropogénica	0.6975	0.5830	1.2830	0.1852	0.2790	0.1396	0.1831	0.1386	0.1954	0.1396	0.1393
36	PbPO	Antropogénica											
37	PbSiO	Antropogénica	0.0194	0.0415		0.0021		0.0035					
38	PbSnSb	Antropogénica	0.0477		0.1080					0.0229		0.0051	0.0187
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.2021	0.2881	0.3444	0.0237	0.0329	0.0085	0.0842	0.0960	0.0056	0.0107	0.0608
40	PbZn	Antropogénica	0.1095	0.2479	0.0481	0.1199	0.0422	0.0331	0.0311	0.1045	0.0866	0.0213	0.0121
55	TiO	Antropogénica	0.0953	0.1006	0.2861	0.1223	0.0304	0.1680	0.1622	0.0675	0.1423	0.0992	0.1391
56	TiO2	Antropogénica											
58	ZnPb	Antropogénica	0.3373	0.4244	0.1384	0.2816	0.4309	0.1485	0.0636	0.1485	0.4820	0.2490	0.0991
59	ZnS	Antropogénica	0.0127	0.0165		0.0197				0.0046		0.0014	0.0137
60	ZnS2	Antropogénica	0.1272	0.0854		0.0110				0.0499		0.0728	
61	ZnSiO	Antropogénica	0.0194	0.0313	0.0258	0.0713	0.0052	0.0933	0.1365	0.0474	0.0347	0.0199	0.0690

## APÉNDICE A6 (Continuación)

MES MUESTREO			Jul	Oct	Oct	Oct							
ESTACIÓN			B	B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	1C	B
No.	Id especie	Tipo	Jul02-N-II	Jul02-R-IV	Jul03-N-II	Jul03-R-IV	Jul04-N-IV	Jul04-R-IV	Jul05-N-IV	Jul05-R-IV	Oct01-N-IV	Oct01-R-V	Oct02-N-V
2	BaSO	Natural	0.0227	0.0178	0.0272		0.0028	0.0005	0.0254	0.0068			
3	CaKSiAlO	Natural	2.5197	4.6253	3.2394	6.2155	4.5603	4.3523	4.8313	4.7493	3.7931	4.9947	3.7187
4	CaMgO	Natural	0.3960	0.3903	0.2350	0.2430	0.1244	0.0816	0.2245	0.0764	0.6546	0.3139	0.0379
5	CaO	Natural	1.9280	1.2505	3.3388	1.0949	1.3558	1.3673	0.6067	1.8404	0.5533	0.4947	0.7218
6	CaPO	Natural			0.1682	0.0690							
7	CaPO2	Natural	0.2637	0.4681	0.2983	0.2659	0.3328	0.2499	0.4376	0.3742	0.1351	0.1391	0.3692
8	CaPO3	Natural	1.7105	2.0601	1.4801	1.4833	2.9358	1.7299	2.3102	1.5348	2.1812	1.1844	1.5748
10	CaSiAlO	Natural	1.1316	0.7343	1.6826	1.0767	1.2588	1.2183	1.2651	1.6209	0.9872	1.0596	1.5806
11	CaSiAlO2	Natural	1.8396	0.1012	2.7979	1.5553	0.6357	0.8458	0.1908	2.0222	0.6750	0.0273	1.4622
12	CaSiAlO3	Natural	2.8745	2.6490	1.9704	2.1097	2.8111	2.1768	2.1510	1.8647	1.5006	1.9815	1.3097
14	CaSiO	Natural	10.1749	14.4471	8.9706	10.2104	12.0247	12.1018	10.9022	10.2733	14.8918	11.9016	13.3430
15	CaSiO2	Natural	4.1144	4.5464	2.9313	3.6061	3.4227	4.1815	3.8171	2.8399	3.5553	2.4044	3.3705
16	CaSiO3	Natural	6.2740	3.2520	5.0886	3.2901	4.5098	3.9049	3.4848	4.0236	4.3684	1.8245	4.1839
17	CaSiOAl	Natural	4.4349	5.0464	4.2100	5.0976	4.3024	4.9186	4.1800	5.5510	3.9915	3.5795	5.0336
18	CaSO	Natural	0.4759	0.5471	0.4716	0.6321	0.9930	0.8794	0.3773	0.9280	0.5370	1.8892	1.3027
19	CaSO2	Natural	6.6290	2.0545	3.7371	2.7699	3.0672	3.1115	2.0171	2.4078	2.7378	1.0446	1.7300
41	SiAlKO	Natural	6.3860	3.8406	8.2385	6.1792	5.4746	4.9162	6.1621	6.3128	5.2610	3.9202	3.4816
42	SiAlKO2	Natural	0.1176	0.4153	1.5949	0.6859	0.5954	0.4073	0.4092	1.1125	0.5230	0.6244	0.3007
43	SiAlO	Natural	6.8600	5.8742	10.1264	6.1356	4.7733	4.4938	5.5645	8.5340	3.3572	5.8732	5.0403
44	SiAlO2	Natural	0.7889	0.0420	0.1618	0.2732	0.0652	0.5143	0.1143	0.4292	0.1317	0.3858	0.1153
45	SiAlO3	Natural	1.8027	2.3980	1.2237	2.1846	1.1846	1.5677	1.8874	1.2430	2.0172	0.6422	1.1273
46	SiAlOFe	Natural	0.1581	0.1566	0.2225	0.3599	0.6035	0.4135	0.3047	0.5212	0.4190	0.0931	0.4726
47	SiAlOFe2	Natural	1.1649	2.5637	0.9405	1.9418	1.6524	2.9756	2.2771	1.7499	2.9843	1.4319	1.9813
48	SiAlOK	Natural	15.8774	23.6174	16.6285	20.6869	23.4227	26.7193	28.9920	22.3597	26.9790	27.2379	26.4682
49	SiMgO	Natural			0.0152	0.0186		0.7669		0.0568	0.1720		
50	SiO	Natural	5.2336	0.9393	3.8547	3.6062	1.6859	2.3846	2.0093	2.7168	2.1344	0.2176	1.6670
51	SiO2	Natural	6.8130	9.4456	7.5544	9.3768	7.5183	6.8423	9.0734	7.2286	6.7143	5.8623	7.1438
52	SiO3	Natural	1.1747	0.9304	1.4641	0.5254	1.6654	0.0959	0.4131	0.4357	0.6631	0.0883	0.5057
53	SiOCa	Natural	4.0209	1.9611	3.5970	3.3885	3.0641	2.5002	2.4794	3.4148	2.1459	1.8079	2.5975
54	SrSO	Natural	0.0076	0.0121	0.0190	0.0028			0.0928	0.0088			0.0089
1	AlFe	Antropogénica	0.0051	0.0746	0.0052	0.0014	0.0022	0.0092	0.0007	0.0075	0.0774		0.0136
9	CaPS	Antropogénica	1.7684	2.4181	1.1349	1.9775	2.5437	2.3028	1.5512	1.5600	4.2387	14.5423	7.1793
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.4147	0.4202	0.2859	0.1711	0.3559	0.1154	0.4918	0.6918	0.1484	0.0109	0.1237
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.1741		0.2928	0.1925	0.0360	0.0363	0.0361	0.1189	0.0111		0.0216
21	CrFe	Antropogénica											
22	Cu	Antropogénica	0.0065	0.0482		0.0153							0.0373
23	CuPb	Antropogénica	0.0322		0.0639	0.0229	0.1761	0.0201		0.0115	0.0434		0.0155
24	CuZn	Antropogénica	0.0034		0.0059	0.0559	0.0207	0.0508		0.0132	0.0154	0.0972	0.2941
25	CuZnO	Antropogénica	0.0291	0.1405	0.0465	0.1261	0.9928	0.3488	0.1996	0.0770	0.2671	1.8162	0.0939
26	FeO	Antropogénica	0.2512	0.4208	0.1610	0.3387	0.2115	0.1882	0.1647	0.1916	0.0401		0.1360
27	FeO2	Antropogénica	0.8258	0.4702	0.3167	0.4329	0.2861	0.3775	0.1189	0.2618	0.4106	0.1383	0.2491
28	FeO3	Antropogénica	0.3166	0.3346	0.3444	0.0902	0.0453		0.0007		0.0834		0.0306
29	FeO4	Antropogénica	0.0852	0.1629	0.0213	0.0762	0.0358		0.0503	0.0057	0.0705		
30	FeZn	Antropogénica	0.0791				0.0920		0.2816	0.0467			
31	FeZnPbS	Antropogénica	0.0829	0.0210	0.0764	0.2094	0.0534	0.0752	0.0930	0.0613	0.0031		0.0129
33	Pb	Antropogénica											
34	Pb2	Antropogénica	0.0254	0.1037	0.0933	0.0764	0.0582	0.0598		0.0331	0.0466	0.0664	0.0741
35	PbCl	Antropogénica	0.1121	0.1561	0.2304	0.3417	0.3206	0.3034	0.1134	0.1513	0.2049	1.1113	0.5767
36	PbPO	Antropogénica											
37	PbSiO	Antropogénica		0.0049		0.0126	0.0255			0.0085	0.0312		
38	PbSnSb	Antropogénica	0.0117		0.0237	0.0248							
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.0406	0.0782	0.0392	0.0101	0.0582	0.0381	0.0461	0.0181	0.0135	1.0751	0.0998
40	PbZn	Antropogénica	0.0355	0.0534	0.0800	0.0284	0.0971	0.0415	0.0067	0.1696	0.0691	0.1032	0.1277
55	TiO	Antropogénica	0.0385	0.1434	0.1159	0.1397	0.1379	0.2227	0.0661	0.0727	0.0717	0.0132	0.0378
56	TiO2	Antropogénica		0.0706	0.0479				0.0294				
58	ZnPb	Antropogénica	0.4644	0.1937	0.2620	0.4828	0.4003	0.0905	0.0981	0.1994	0.0597	0.0020	0.0932
59	ZnS	Antropogénica		0.2463		0.0034					0.0073		
60	ZnS2	Antropogénica			0.0405				0.0194				
61	ZnSiO	Antropogénica	0.0027	0.0522	0.0237	0.1347	0.0083	0.0022	0.0322	0.0630	0.0226		0.1343

## APÉNDICE A6 (Continuación)

MES MUESTREO			Oct	Dic	Dic	Dic	Dic							
ESTACIÓN			B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	1C	B	B	
No.	Id especie	Tipo	Oct02-R-V	Oct03-N-V	Oct03-R-V	Oct04-N-V	Oct04-R-V	Oct05-N-V	Oct05-R-V	Dic01-N-V	Dic01-R-V	Dic02-N-V	Dic02-R-V	
2	BaSO	Natural	0.0058	0.0232		0.0104	0.0097	0.0189	0.0097			0.0701	0.0434	
3	CaKSiAlO	Natural	4.1335	3.7448	6.8485	4.7391	4.1300	5.2640	4.1300	3.7523	5.8261	4.2765	3.6986	
4	CaMgO	Natural	0.0909	0.0841	0.4770	0.2098	0.2719	0.3393	0.2719	0.0250	0.0189	0.2748	0.1510	
5	CaO	Natural	0.8167	1.2985	0.6770	0.9387	0.5763	1.3331	0.5763	0.6014	0.6604	0.6415	1.3344	
6	CaPO	Natural	0.0026				0.0356		0.0356		0.1489			
7	CaPO2	Natural	0.0711	0.1354	0.2049	0.4740	0.6198	0.2356	0.6198	0.0883	0.2362	0.0596	0.3928	
8	CaPO3	Natural	1.3222	2.1350	1.6847	2.2647	2.1971	1.1320	2.1971	1.9067	2.2435	1.7454	2.1445	
10	CaSiAlO	Natural	1.7436	2.0416	1.4026	1.2207	1.0097	1.5504	1.0097	0.5932	1.2242	1.2056	1.7691	
11	CaSiAlO2	Natural	0.3914	0.7231	0.3705	1.5148	0.3149	0.7232	0.3149	1.4479	0.2693	0.8581	0.8649	
12	CaSiAlO3	Natural	0.9581	3.0339	2.6636	2.9079	2.6487	1.4770	2.6487	2.4013	2.4023	3.2058	3.4964	
14	CaSiO	Natural	15.2154	20.8653	19.7752	18.1401	20.9550	17.9531	20.9550	20.3424	20.7300	14.4375	19.8313	
15	CaSiO2	Natural	3.7907	6.6167	6.7434	6.3848	4.6695	5.6597	4.6695	4.0734	4.9186	5.4532	5.6605	
16	CaSiO3	Natural	4.9245	5.1603	4.7635	4.7340	4.8902	5.5909	4.8902	4.7126	5.6419	6.2424	5.2774	
17	CaSiOAl	Natural	6.1680	5.6680	5.2107	5.2266	5.0838	5.6869	5.0838	4.5588	6.4818	5.7165	7.2045	
18	CaSO	Natural	1.3316	2.3812	1.4296	1.0115	1.3132	0.8227	1.3132	1.3610	1.4776	1.8319	2.4674	
19	CaSO2	Natural	2.2809	4.6108	2.7127	3.2081	3.0716	4.3467	3.0716	1.8703	1.8928	4.1032	3.0040	
41	SiAlKO	Natural	3.6368	2.9837	2.9755	3.4313	3.2355	4.0455	3.2355	2.0206	1.8895	5.5926	2.3841	
42	SiAlKO2	Natural	0.3069	0.4171	0.1877	0.2366	0.1528	0.4430	0.1528	0.2717	0.2314	0.4393	0.3916	
43	SiAlO	Natural	1.8920	2.9244	3.5030	3.6463	3.4011	4.7724	3.4011	2.8220	1.4851	3.7192	2.5482	
44	SiAlO2	Natural	0.0733	0.0903	0.0320	0.2540	0.0841	0.0143	0.0841	0.0391	0.0146	0.7494	0.0092	
45	SiAlO3	Natural	1.1999	1.1067	1.2282	1.0833	0.8011	1.1068	0.8011	1.3799	0.8469	0.6436	0.8482	
46	SiAlOFe	Natural	0.1936	0.2713	0.1256	0.4110	0.0952	0.2860	0.0952	0.4190	0.1863	0.2433	0.3639	
47	SiAlOFe2	Natural	2.2074	1.2964	1.2312	1.5739	1.6952	1.0683	1.6952	1.2263	1.5095	0.8689	1.0164	
48	SiAlOK	Natural	27.0205	16.0509	17.0730	16.8769	18.2498	18.5236	18.2498	16.0279	17.6626	10.4083	15.3251	
49	SiMgO	Natural	0.1595	1.9342										
50	SiO	Natural	0.8252	0.7022	1.9080	1.6478	1.6579	1.6926	1.6579	0.9675	1.0430	0.7159	1.3585	
51	SiO2	Natural	6.9237	4.8348	4.7210	5.7649	5.6431	5.6347	5.6431	3.8225	4.8289	3.3436	3.5981	
52	SiO3	Natural	0.0342	0.1878	0.1024	0.4739	0.2515	0.9060	0.2515	0.4118	0.1409	0.2087	0.3713	
53	SiOCa	Natural	2.0481	2.2082	3.0599	2.8835	2.3213	3.4448	2.3213	2.2902	2.0638	2.4534	2.5908	
54	SrSO	Natural	0.0060		0.0744	0.0483	0.0342		0.0342					
1	AlFe	Antropogénica	0.0207	0.1294	0.0134	0.0021	0.0423	0.0052	0.0423	0.0258		0.0209	0.0039	
9	CaPS	Antropogénica	6.7356	4.0951	6.1630	4.9851	7.8391	3.8858	7.8391	6.2714	10.8284	16.7141	7.2258	
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.3478	0.2670	0.0917	0.4818	0.0161	0.1596	0.0161	0.1206	0.1874	0.4517	0.1612	
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.0677	0.0088	0.0688	0.0239	0.0587	0.0864	0.0587	0.2080	0.0075	0.1015	0.0069	
21	CrFe	Antropogénica												
22	Cu	Antropogénica			0.0222	0.0093						0.0103	0.0420	
23	CuPb	Antropogénica	0.0801		0.0120	0.0540	0.0190	0.1290	0.0190	0.0141	0.0486	0.0737	0.0358	
24	CuZn	Antropogénica	0.1384	0.0491	0.1171	0.0085	0.0303	0.0205	0.0303	0.0031	0.2316	0.0935	0.0510	
25	CuZnO	Antropogénica	0.2638	0.1531	0.4992	0.2701	0.1652	0.0569	0.1652	0.6209	0.2601	0.4519	0.3472	
26	FeO	Antropogénica	0.4163	0.2366	0.0914	0.4102	0.1444	0.2836	0.1444	0.2246	0.3745	0.1221	0.0592	
27	FeO2	Antropogénica	0.3120	0.7028	0.4749	0.6424	0.7619	0.4650	0.7619	0.8650	0.3358	0.5536	1.0775	
28	FeO3	Antropogénica	0.1127	0.1140	0.0334	0.0185	0.1588	0.0665	0.1588	0.0108		0.0550	0.1769	
29	FeO4	Antropogénica	0.0570	0.0027		0.2641	0.0727	0.0558	0.0727	0.2511	0.3760	0.1660	0.0841	
30	FeZn	Antropogénica	0.0721			0.1021	0.0665	0.0436	0.0665		0.1163		0.0514	
31	FeZnPbS	Antropogénica	0.2676	0.1515	0.0675	0.1954	0.1939	0.1107	0.1939	0.1410	0.0318	0.1827	0.1050	
33	Pb	Antropogénica										0.0102		
34	Pb2	Antropogénica	0.2100	0.0121	0.1866	0.0742	0.0719	0.0260	0.0719	0.2448	0.2046	0.0439	0.1006	
35	PbCl	Antropogénica	0.2978	0.2283	0.4122	0.2917	0.4053	0.1783	0.4053	11.0697	0.5223	0.2523	0.3565	
36	PbPO	Antropogénica												
37	PbSiO	Antropogénica			0.0011			0.0040			0.0323	0.0360	0.0771	
38	PbSnSb	Antropogénica			0.0447	0.0625	0.0738	0.0117	0.0738	0.0197		0.1168	0.0082	
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.1411	0.1441	0.1749	0.0985	0.0544	0.0586	0.0544	0.1207	0.1686	0.1299	0.3298	
40	PbZn	Antropogénica	0.0818	0.0036	0.0014	0.0604	0.0297	0.0192	0.0297	0.1445	0.1019	0.2220	0.2714	
55	TiO	Antropogénica	0.0907	0.0602	0.0551	0.1791	0.0417	0.0680	0.0417	0.1307	0.0040	0.1505	0.2137	
56	TiO2	Antropogénica												
58	ZnPb	Antropogénica	0.4077	0.0881	0.2833	0.2647	0.2554	0.1753	0.2554	0.0695	0.0932	0.4586	0.7650	
59	ZnS	Antropogénica						0.0189				0.0131		
60	ZnS2	Antropogénica					0.0258		0.0258				0.1322	
61	ZnSiO	Antropogénica	0.1048	0.0236		0.1845	0.0534		0.0534	0.0108		0.0614	0.1721	

## APÉNDICE A6 (Conclusión)

MES MUESTREO	Dic	Dic	Dic	Dic	Dic	Dic	Estándar de referencia SRM-1648a
ESTACIÓN	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	

No.	Id especie	Tipo	Dic03-N-V	Dic03-R-V	Dic04-N-V	Dic04-R-VI	Dic05-N-VI	Dic05-R-VI	Std-N	Std-R1	Std-R2
2	BaSO	Natural		0.1905	0.0119	0.0484	0.0152	0.1210	0.0161	0.0148	0.2502
3	CaKSiAlO	Natural	4.8318	4.9908	4.7189	3.0963	4.7403	4.7638	1.0145	2.0466	1.3522
4	CaMgO	Natural	0.1536	0.1236	0.1511	0.0453	0.3197	0.1652	0.4810	0.5273	0.3081
5	CaO	Natural	1.2803	0.7777	0.9863	0.6116	0.8690	0.4661	0.2942	0.0564	0.5823
6	CaPO	Natural	0.0034		0.0025	0.0068					
7	CaPO2	Natural	0.6859	0.1374	0.1838	0.1345	0.1133	0.3189		0.6012	0.0835
8	CaPO3	Natural	1.5468	1.6761	1.1443	1.1700	0.9710	1.7905	16.1415	14.7176	17.7098
10	CaSiAlO	Natural	1.4202	1.3305	1.3799	2.1059	1.3417	1.6277	0.6623	1.1280	0.2901
11	CaSiAlO2	Natural	1.1906	0.7547	0.9612	0.7440	0.9370	0.9862	0.0073	0.4283	0.0006
12	CaSiAlO3	Natural	1.8217	2.0986	1.2302	1.2871	1.5366	2.3152	4.0165	2.1068	3.8195
14	CaSiO	Natural	20.6201	18.6480	22.7128	24.0498	18.9296	23.2058	2.5288	7.4588	5.3932
15	CaSiO2	Natural	5.1523	5.0248	7.4220	4.5665	6.2827	5.6438	1.4343	1.6426	0.7598
16	CaSiO3	Natural	5.5093	6.0275	7.0158	6.1823	5.4601	5.0593	0.4028	0.4120	1.1600
17	CaSiOAl	Natural	7.1969	7.1923	6.3703	6.1800	7.1484	7.0213	0.8983	2.7498	1.2504
18	CaSO	Natural	1.3268	1.7465	1.0441	2.6622	1.8927	1.7168	0.4066	0.1960	0.2181
19	CaSO2	Natural	2.6599	3.6596	4.0581	1.7778	3.2819	3.1052	0.5324	0.7440	0.6847
41	SiAlKO	Natural	1.8149	4.2210	3.3743	1.9759	3.0970	1.3599	1.2865	1.6859	1.6942
42	SiAlKO2	Natural	0.3964	0.5586	0.1911	0.3083	0.3268	0.2687	0.0377	0.0448	0.0068
43	SiAlO	Natural	2.7620	4.0195	2.6545	1.4898	3.9832	2.3554	0.9112	3.8908	0.9983
44	SiAlO2	Natural	0.0209	0.0848	0.0514	0.0996	0.0228	0.0057	0.6115	0.1162	
45	SiAlO3	Natural	0.6219	1.1543	0.6775	0.3362	0.3277	0.8152	5.5015	4.3028	4.6252
46	SiAlOFe	Natural	0.2361	0.1642	0.4574	0.1057	0.2082	0.1912	0.2731	0.2407	0.0315
47	SiAlOFe2	Natural	1.3501	1.0899	1.3421	1.6754	1.2075	0.9491	9.4661	5.1901	7.9080
48	SiAlOK	Natural	16.9508	16.1901	16.3082	14.2752	12.6522	13.1727	15.2000	16.6085	18.3160
49	SiMgO	Natural	0.9077		0.0525		0.0367		0.3675		
50	SiO	Natural	1.2911	0.8884	1.6634	0.5482	0.3988	0.9728	2.6587	2.1370	0.8960
51	SiO2	Natural	5.1164	4.9546	4.8922	4.5139	3.9003	4.2112	8.9440	7.5392	10.3795
52	SiO3	Natural	0.1986	0.1400	0.2959	0.2668	0.3164	0.4877	0.3659	0.0789	0.0377
53	SiOCa	Natural	2.2186	3.5086	2.4139	2.0624	2.7529	2.3307	0.0895	0.8848	0.0940
54	SrSO	Natural	0.0562				0.0067				0.0328
1	AlFe	Antropogénica	0.0227	0.0012		0.0013	0.0017	0.0003	0.3000	0.0206	0.0661
9	CaPS	Antropogénica	5.7500	4.9762	4.0187	14.1427	14.3864	11.7225	17.3764	17.1445	14.7169
13	CaSiFeMn	Antropogénica	0.1407	0.2430	0.0780	0.2080	0.0731	0.2526	0.1294	0.1161	
20	CaSiOZn	Antropogénica	0.1688	0.5357	0.2797		0.0597	0.1279	0.1159	0.6338	0.1306
21	CrFe	Antropogénica							0.4688	0.0320	0.1347
22	Cu	Antropogénica								0.0080	
23	CuPb	Antropogénica	0.0314	0.0103	0.0074		0.0214			0.0059	
24	CuZn	Antropogénica	0.0140	0.1169	0.0913	0.1171	0.0835	0.0146	0.0024	0.0109	0.0057
25	CuZnO	Antropogénica	1.2649	0.3135	0.1017	0.2234	0.0709	0.1497	0.2312	0.1063	1.1805
26	FeO	Antropogénica		0.0586	0.1980	0.4488	0.1191	0.1353	0.0763	0.4523	0.1846
27	FeO2	Antropogénica	0.3197	0.7111	0.5278	0.3571	0.6870	0.5367	0.8318	0.5693	0.7233
28	FeO3	Antropogénica	0.1310	0.0691	0.1188	0.2268			0.0393	0.2310	0.0717
29	FeO4	Antropogénica	0.1359	0.1022	0.0337		0.0086	0.1430	1.7587	0.4106	0.4203
30	FeZn	Antropogénica	0.1391	0.0448						0.0660	
31	FeZnPbS	Antropogénica	0.1001	0.1225	0.0477	0.0483	0.0186	0.0359	0.1232	0.0755	0.3758
33	Pb	Antropogénica									
34	Pb2	Antropogénica	0.6104	0.0908	0.1110	0.0831	0.0781		0.0667	0.1667	0.3815
35	PbCl	Antropogénica	1.3656	0.3538	0.2731	1.0235	0.4323	0.6700	1.7459	1.8855	1.7076
36	PbPO	Antropogénica									0.0366
37	PbSiO	Antropogénica							0.0935	0.0056	0.0097
38	PbSnSb	Antropogénica		0.0146	0.0137	0.0200	0.0018		0.0164	0.0006	
39	PbSnSb2	Antropogénica	0.1243	0.1218	0.0497	0.6640	0.3074	0.4811	0.3107	0.1214	0.1806
40	PbZn	Antropogénica	0.1284	0.2009	0.1427	0.0014	0.1785	0.1294	0.8159	0.0715	0.0203
55	TiO	Antropogénica	0.0019	0.1140	0.0950	0.0067	0.1324	0.0599	0.2620	0.1750	0.4025
56	TiO2	Antropogénica							0.3826	0.0341	
58	ZnPb	Antropogénica	0.1304	0.3310	0.0442	0.0369	0.2058	0.1011	0.0012	0.0831	0.0244
59	ZnS	Antropogénica							0.2225	0.0241	0.0063
60	ZnS2	Antropogénica	0.0556						0.0398		0.3380
61	ZnSiO	Antropogénica	0.0237	0.1157		0.0651	0.0574	0.0125	0.0393		

## **APÉNDICE A7**

**RESULTADOS FINALES DE LA DEPURACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE  
ESPECIES EN LAS MUESTRAS PROBLEMA.**

## **APÉNDICE A7**

### **RESULTADOS FINALES DE LA DEPURACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE ESPECIES EN LAS MUESTRAS PROBLEMA.**

Las tablas siguientes contienen la información de la depuración y clasificación definitiva de las especies encontradas en las muestras consideradas en este proyecto y sobre las cuales se construyeron las diferentes conclusiones del proyecto.

Las celdas vacías en todos azules indican ausencia de la especie en esa muestra en particular. Los valores se encuentran expresados en % de área u ocurrencia de la especie en la muestra.

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Feb								
ESTACIÓN		1C	1C	B	B	B	B	TJ	TJ	TJ

Identificación		Feb01-N- I	Feb01-R- I	Feb02-N- I	Feb02-N- III	Feb02-R- I	Feb02-R- III	Feb03-N- I	Feb03-N- III	Feb03-R- I
ORIGEN	NATURAL	81.95	78.16	88.72	88.26	85.68	86.01	89.19	91.52	86.77
	ANTROPOGÉNICO	18.05	21.84	11.28	11.74	14.32	13.99	10.81	8.48	13.23

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS NATURALES	Barita		0.05	0.04					0.00	
	Granates	12.77	9.98	15.96	16.34	12.55	13.88	14.55	13.53	13.90
	Dolomita	0.16	0.29	0.21	0.11	0.23	0.17	0.09	0.10	0.12
	Calcita	23.14	24.53	24.31	26.86	26.62	25.73	30.10	29.95	27.09
	Apatita	1.66	0.48	0.31	0.37	1.02	0.22	0.56	0.34	0.97
	Anfibolitas	1.15	1.24	1.47	1.79	1.09	2.28	1.00	2.28	1.23
	Yeso	2.99	5.13	6.10	4.50	6.26	3.18	4.79	2.32	2.74
	Feldespatos	31.80	27.39	30.92	28.11	28.06	32.51	29.84	33.93	33.13
	Cuarzo	7.27	6.60	8.02	9.51	9.28	7.56	7.78	8.22	6.70
	Mica	1.02	2.47	1.35	0.65	0.58	0.48	0.47	0.82	0.84
	Celestita		0.02	0.03	0.03	0.01		0.02	0.02	0.06
Total naturales	81.95	78.16	88.72	88.26	85.68	86.01	89.19	91.52	86.77	

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.78	1.27	0.28	0.15	1.01	0.25	0.24	0.06	0.18
		Pb + SiL	1.26	2.07	0.75	0.87	0.68	0.63	0.41	0.20	0.56
		Pb-O	0.84	0.73	0.12	0.07	0.20	0.07			0.05
		Pb-Zn	0.11	0.14	0.12	0.10	0.06	0.02	0.13	0.01	0.03
		Subtotal	2.99	4.20	1.27	1.19	1.95	0.96	0.78	0.27	0.82
	ESPECIES DE Zn	Zn + SiL	0.04	0.00	0.01	0.01				0.02	
		Zn-Pb	0.38	0.29	0.10	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03
		Zn-SO									
		Esfalerita			0.13	0.01					
		Subtotal	0.42	0.29	0.24	0.05	0.03	0.03	0.00	0.02	0.03
	ESPECIES DE Cu	Cu	0.03	0.00					0.01	0.01	
		Cu-Pb	0.07	0.02	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.08	0.01
		Cu-Zn	1.76	0.02		0.03	0.02	0.20		0.24	0.05
		Cu-Zn-O	0.07	0.30	0.03	0.06	0.04	0.09	0.04	0.05	0.04
		Subtotal	1.92	0.34	0.06	0.09	0.06	0.35	0.05	0.38	0.09
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.34	0.30	0.34	0.74	0.49	0.32	0.66	0.51	0.34
		FeO + SiL	8.94	15.94	8.21	9.12	11.10	11.72	7.94	6.47	11.55
		Fe-Zn	0.06		0.09		0.00	0.05	0.09	0.51	
		Fe-ZnPb	0.02			0.02	0.01		0.05		0.01
		Subtotal	9.36	16.24	8.64	9.89	11.60	12.09	8.73	7.50	11.90
OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.03		0.02	0.09	0.09	0.13	0.03	0.05	0.10	
	Alúm+Fe	0.19				0.00	0.02	0.08			
	Cr-Fe										
	SiL alto Fe	1.47	0.22	0.28	0.19	0.39	0.30	0.25	0.24	0.29	
	SiL + met	1.66	0.54	0.77	0.24	0.20	0.10	0.87	0.02		
	Subtotal	3.36	0.76	1.07	0.52	0.68	0.56	1.24	0.32	0.39	
Total antropogénicas	18.05	21.84	11.28	11.74	14.32	13.99	10.81	8.48	13.23		

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	Feb	
ESTACIÓN		TJ	VG	VG	VG	VG	VG	AL	AL	AL	
Identificación		Feb03-R-III	Feb04-N-I	Feb04-N-III	Feb04-R-I	Feb04-R-III	Feb05-N-I	Feb05-N-III	Feb05-R-I	Feb05-R-III	
ORIGEN	NATURAL	87.06	90.69	93.61	94.38	92.78	94.36	93.50	90.17	87.00	
	ANTROPOGÉNICO	12.94	9.31	6.39	5.62	7.22	5.64	6.50	9.83	13.00	
CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS NATURALES	Barita	0.05		0.00	0.01				0.02		
	Granates	16.30	13.27	13.25	14.16	14.44	12.03	12.06	12.99	10.48	
	Dolomita	0.15	0.02	0.15	0.05	0.24	0.33	0.35	0.33	0.16	
	Calcita	26.51	36.09	42.06	37.36	39.80	29.72	32.80	29.22	31.01	
	Apatita	0.35	0.59	0.45	0.74	0.71	0.22	0.10	0.48	0.12	
	Anfibolitas	1.74	0.65	0.99	0.96	1.33	0.85	1.41	1.38	1.29	
	Yeso	2.53	11.46	6.18	8.99	6.07	3.47	3.86	3.32	3.50	
	Feldespatos	31.70	22.52	23.48	24.26	23.26	34.00	32.06	31.85	31.91	
	Cuarzo	6.92	5.68	6.66	7.31	6.30	12.79	10.37	10.27	8.06	
	Mica	0.79	0.40	0.39	0.53	0.62	0.79	0.32	0.25	0.44	
	Celestita	0.02					0.16	0.17	0.07	0.03	
	Total naturales	87.06	90.69	93.61	94.38	92.78	94.36	93.50	90.17	87.00	
CLASIFICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.17	0.20	0.24	0.02	0.17	0.03	0.06	0.05	0.43
		Pb + SIL	0.64	0.36	0.20	0.67	0.31	0.23	0.19	0.24	1.15
		Pb-O		0.01	0.02	0.00		0.26	0.22	0.15	0.31
		Pb-Zn	0.02	0.04	0.02	0.04	0.11	0.14	0.16	0.02	0.06
		Subtotal	0.83	0.61	0.48	0.74	0.59	0.66	0.64	0.46	1.95
	ESPECIES DE Zn	Zn + SIL	0.01			0.03		0.00			
		Zn-Pb	0.04	0.04	0.01	0.11	0.00	0.11	0.07	0.08	0.01
		Zn-SO						0.03	0.00		0.01
		Esfalerita	0.16	0.01				0.03	0.03	0.02	0.05
		Subtotal	0.21	0.05	0.01	0.14	0.00	0.18	0.11	0.10	0.07
	ESPECIES DE Cu	Cu									
		Cu-Pb	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	
		Cu-Zn	0.26	0.01	0.15	0.01	0.06	0.07	0.02	0.11	0.32
		Cu-Zn-O	0.05	0.04	0.03	0.01	0.03	0.06	0.05	0.00	0.04
		Subtotal	0.32	0.05	0.20	0.03	0.09	0.14	0.09	0.13	0.36
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.67	0.48	0.48	0.37	0.23	1.52	1.26	0.98	0.44
		FeO + SIL	10.20	7.33	4.61	3.88	5.78	2.48	2.78	7.48	9.51
		Fe-Zn		0.05	0.18						
		Fe-Zn-Pb		0.01		0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03
		Subtotal	10.88	7.88	5.27	4.29	6.02	4.03	4.05	8.47	9.98
OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.13	0.04	0.10	0.02	0.05	0.04	0.08	0.15	0.32	
	Alúm+Fe	0.07	0.00	0.00		0.02				0.00	
	Cr-Fe						0.05				
	SIL alto Fe	0.47	0.33	0.26	0.12	0.35	0.19	0.13	0.38	0.26	
	SIL + met	0.03	0.34	0.08	0.28	0.12	0.34	1.42	0.14	0.06	
	Subtotal	0.70	0.72	0.44	0.43	0.52	0.63	1.62	0.67	0.64	
Total antropogénicas		12.94	9.31	6.39	5.62	7.22	5.64	6.50	9.83	13.00	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Abr								
ESTACIÓN		1C	1C	B	B	TJ	TJ	VG	VG	VG

Identificación		Abr01-N-I	Abr01-R-I	Abr02-N-II	Abr02-R-IV	Abr03-N-II	Abr03-R-IV	Abr04-N-II	Abr04-N-III	Abr04-R-III
<b>ORIGEN</b>	NATURAL	94.29	94.64	92.49	93.59	96.10	93.64	95.58	94.47	93.85
	ANTROPOGÉNICO	5.71	5.36	7.51	6.41	3.90	6.36	4.42	5.53	6.15

<b>CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES</b>	Barita	0.02			0.04	0.03				0.03
	Granates	9.36	10.56	8.09	10.38	10.60	10.47	10.42	10.02	9.80
	Dolomita	0.07	0.21	0.15	0.13	0.00	0.25	0.05	0.20	0.05
	Calcita	16.91	16.57	15.50	27.50	16.00	25.28	15.60	18.46	16.10
	Apatita	0.47	1.14	0.22	0.38	0.19	0.08	0.20	0.35	0.28
	Anfibolitas	1.75	1.43	2.06	4.24	1.22	3.93	1.51	2.87	2.92
	Yeso	4.01	1.75	4.11	3.59	2.04	2.18	2.09	0.95	1.25
	Feldespatos	48.20	47.51	47.01	38.39	51.55	38.45	50.51	48.34	49.06
	Cuarzo	13.03	13.88	14.18	8.75	13.24	12.93	13.34	12.44	13.60
	Mica	0.48	1.59	1.16	0.19	1.23	0.06	1.86	0.85	0.77
	Celestita	0.00		0.00			0.01			0.00
Total naturales		94.29	94.64	92.49	93.59	96.10	93.64	95.58	94.47	93.85

<b>CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS</b>	<b>ESPECIES DE Pb</b>	Pb-Sb	0.03	0.10	0.07	0.04	0.01	0.00	0.01	0.03	0.02
		Pb + SIL	0.09	0.43	0.24	0.39	0.17	0.28	0.22	0.09	0.33
		Pb-O	0.00	0.11	0.01	0.02		0.12		0.15	0.00
		Pb-Zn	0.10		0.08	0.15		0.24	0.02	0.06	
		Subtotal	0.22	0.64	0.40	0.61	0.19	0.64	0.25	0.34	0.35
	<b>ESPECIES DE Zn</b>	Zn + SIL	0.11		0.00	0.03		0.06		0.01	
		Zn-Pb	0.01		0.01	0.25	0.01	0.07	0.00	0.14	0.02
		Zn-SO				0.00					
		Esfalerita							0.06		0.02
		Subtotal	0.11	0.00	0.02	0.28	0.01	0.13	0.06	0.15	0.04
	<b>ESPECIES DE Cu</b>	Cu		0.00	0.01		0.01				
		Cu-Pb	0.03	0.01		0.01	0.16				
		Cu-Zn		0.03			0.01	0.00	0.04	0.04	0.05
		Cu-Zn-O	0.04	0.02	0.02	0.18	0.00	0.11	0.00	0.03	0.06
		Subtotal	0.06	0.06	0.03	0.19	0.17	0.12	0.04	0.07	0.11
	<b>ESPECIES DE Fe</b>	Fe-O	0.55	0.84	0.21	0.42	0.30	0.21	0.35	0.18	0.16
FeO + SIL		4.15	3.57	6.67	4.11	3.03	5.03	3.12	4.41	5.06	
Fe-Zn					0.16			0.22			
Fe-ZnPb		0.02			0.20		0.04	0.02	0.01	0.04	
Subtotal		4.73	4.41	6.88	4.89	3.33	5.28	3.71	4.60	5.25	
<b>OTRAS ESPECIES</b>	Ti-O	0.04	0.03	0.02	0.09	0.01	0.05	0.13	0.09	0.07	
	Alúm+Fe	0.00	0.02	0.04			0.00		0.00		
	Cr-Fe										
	SIL alto Fe	0.02	0.17	0.10	0.34	0.10	0.13	0.22	0.27	0.32	
	SIL + met	0.52	0.03	0.04	0.00	0.08			0.01	0.01	
	Subtotal	0.58	0.25	0.19	0.43	0.20	0.18	0.36	0.37	0.40	
Total antropogénicas		5.71	5.36	7.51	6.41	3.90	6.36	4.42	5.53	6.15	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Abr	Abr	Abr	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun
ESTACIÓN		AL	AL	AL	1C	1C	1C	B	B	B

Identificación		Abr05-N II	Abr-05-N III	Abr05-R III	Jun01-N II	Jun01-N III	Jun-01-R III	Jun02-N II	Jun02-N III	Jun02-R III
<b>ORIGEN</b>	NATURAL	97.85	94.26	93.38	95.61	94.46	89.28	95.15	92.71	89.25
	ANTROPOGÉNICO	2.15	5.74	6.62	4.39	5.54	10.72	4.85	7.29	10.75

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES	Barita				0.00	0.02			0.05	
	Granates	7.09	8.84	9.25	7.14	8.48	8.02	12.02	11.29	7.34
	Dolomita	0.09	0.06	0.06	0.08	0.87	0.07	0.61	0.45	
	Calcita	16.79	18.16	18.24	29.47	30.92	31.71	27.15	29.21	27.92
	Apatita	0.23	0.18	0.09	0.18	0.46	0.16	0.21	0.02	0.02
	Anfibolitas	2.41	2.35	2.81	1.65	3.76	2.42	1.17	3.09	6.07
	Yeso	1.43	0.66	0.51	3.07	1.52	0.95	6.99	3.64	6.51
	Feldespatos	50.24	49.52	48.35	41.47	39.74	36.79	34.63	34.90	32.48
	Cuarzo	18.96	13.64	13.50	12.17	8.04	8.89	12.11	9.81	8.44
	Mica	0.61	0.85	0.53	0.37	0.61	0.27	0.25	0.19	0.46
	Celestita			0.02	0.01	0.04		0.01	0.05	
Total naturales	97.85	94.26	93.38	95.61	94.46	89.28	95.15	92.71	89.25	

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.00	0.00	0.01	0.01	0.08	0.12	0.25	0.29	0.45
		Pb + SIL	0.04	0.12	0.27	0.29	0.24	0.19	0.72	0.62	1.28
		Pb-O	0.01			0.03	0.01	0.16	0.40	0.22	0.28
		Pb-Zn	0.01	0.21	0.04	0.28	0.05	0.39	0.34	0.42	0.14
		Subtotal	0.06	0.34	0.32	0.61	0.39	0.87	1.71	1.56	2.15
	ESPECIES DE Zn	Zn + SIL		0.00		0.05	0.07		0.02	0.03	0.03
		Zn-Pb	0.01		0.08	0.25	0.09	0.11	0.11	0.25	0.05
		Zn-SO	0.01			0.01			0.01	0.02	
		Esfalerita							0.13	0.09	
		Subtotal	0.02	0.00	0.08	0.31	0.16	0.11	0.27	0.38	0.07
	ESPECIES DE Cu	Cu	0.00			0.04	0.03	0.12			
		Cu-Pb		0.00	0.02	0.23	0.11	0.06	0.11		0.01
		Cu-Zn	0.00	0.22	0.08	0.16	0.07	0.02		0.01	0.00
		Cu-Zn-O	0.01	0.05	0.06	0.32	0.78	0.93	0.07	0.15	0.67
		Subtotal	0.02	0.27	0.15	0.75	0.98	1.13	0.18	0.16	0.67
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.60	0.38	0.19	0.69	0.38	0.82	0.30	0.63	1.13
		FeO + SIL	1.14	3.96	5.64	1.71	3.31	7.46	1.17	3.26	5.97
		Fe-Zn	0.05						0.35	0.14	
		Fe-ZnPb	0.07	0.08		0.16	0.07	0.09	0.18	0.38	0.08
		Subtotal	1.85	4.42	5.83	2.56	3.77	8.37	2.00	4.42	7.17
	OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.15	0.36	0.11	0.03	0.14	0.06	0.10	0.10	0.29
		Alúm+Fe			0.01	0.00	0.01		0.05	0.02	
		Cr-Fe									
SIL alto Fe		0.04	0.08	0.11	0.13	0.05	0.19	0.33	0.55		
SIL + met			0.27			0.03		0.21	0.09	0.38	
Subtotal		0.19	0.71	0.24	0.16	0.23	0.25	0.69	0.77	0.67	
Total antropogénicas		2.15	5.74	6.62	4.39	5.54	10.72	4.85	7.29	10.75	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jun	Jul	Jul	Jul	
ESTACIÓN		TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	1C	B	
Identificación		Jun03-N- II	Jun03-R- IV	Jun04-N- II	Jun4-R- IV	Jun05-N- III	Jun05-R- IV	Jul01-N- II	Jul01-R- IV	Jul02-N- II	
ORIGEN	NATURAL	90.04	94.41	95.83	93.51	96.86	93.98	97.17	94.04	95.19	
	ANTROPOGÉNICO	9.96	5.59	4.17	6.49	3.14	6.02	2.83	5.96	4.81	
CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES	Barita	0.08		0.02	0.02			0.01	0.01	0.02	
	Granates	7.43	10.31	9.49	8.89	9.59	8.33	9.98	10.44	10.55	
	Dolomita	0.29	0.07	0.22	0.28	0.29	0.40	0.16	0.21	0.40	
	Calcita	28.35	27.77	30.52	29.83	27.50	27.29	30.82	35.64	29.24	
	Apatita	0.10	0.14	0.26	0.19	0.18	0.05	0.79	0.25	0.26	
	Anfibolitas	1.69	3.03	1.43	2.64	1.16	3.33	0.72	2.32	1.16	
	Yeso	2.78	4.91	7.80	5.57	6.77	3.82	6.28	3.38	8.34	
	Feldespatos	39.56	39.39	34.59	35.99	37.29	40.97	35.46	29.14	31.83	
	Cuarzo	9.68	8.37	11.33	9.88	13.66	9.47	12.66	12.11	13.22	
	Mica	0.06	0.41	0.19	0.21	0.41	0.31	0.24	0.46	0.16	
	Celestita		0.02		0.01	0.00		0.06	0.08	0.01	
Total naturales	90.04	94.41	95.83	93.51	96.86	93.98	97.17	94.04	95.19		
CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.02	0.03	0.01	0.08	0.12	0.01	0.02	0.08	0.05
		Pb + SIL	0.19	0.28	0.14	0.18	0.14	0.20	0.14	0.14	0.11
		Pb-O	0.18	0.02	0.06	0.31	0.08	0.00	0.06	0.23	0.03
		Pb-Zn	0.28	0.43	0.15	0.06	0.15	0.48	0.25	0.10	0.46
		Subtotal	0.67	0.76	0.36	0.64	0.48	0.69	0.47	0.55	0.65
	ESPECIES DE Zn	Zn + SIL	0.07	0.01	0.09	0.14	0.05	0.03	0.02	0.07	0.00
		Zn-Pb	0.12	0.04	0.03	0.03	0.10	0.09	0.02	0.01	0.04
		Zn-SO	0.02				0.00		0.00	0.01	
		Esfalerita	0.01				0.05		0.07		
		Subtotal	0.22	0.05	0.13	0.17	0.21	0.12	0.12	0.09	0.04
	ESPECIES DE Cu	Cu	0.01		0.01		0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
		Cu-Pb	0.00		0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.06	0.03
		Cu-Zn	0.00		0.00	0.01		0.02			0.00
		Cu-Zn-O	5.09	0.12	0.07	0.67	0.03	0.11	0.09	0.19	0.03
		Subtotal	5.11	0.12	0.09	0.69	0.06	0.15	0.13	0.26	0.07
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.86	0.41	0.35	0.33	0.73	0.59	0.87	0.84	1.23
		FeO + SIL	2.35	2.75	2.34	2.75	1.24	3.82	0.98	3.71	2.02
		Fe-Zn	0.14		0.39	0.27		0.06		0.02	0.08
		Fe-ZnPb	0.13	0.06	0.09	0.05	0.21	0.10	0.07	0.10	0.08
		Subtotal	3.48	3.21	3.17	3.40	2.18	4.57	1.91	4.67	3.41
	OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.12	0.03	0.17	0.16	0.07	0.14	0.10	0.14	0.04
		Alúm+Fe		0.02	0.01	0.06		0.05	0.08	0.01	0.01
		Cr-Fe									
		SIL alto Fe	0.36	0.41	0.14	0.24	0.12	0.31	0.03	0.12	0.41
		SIL + met		0.99	0.11	1.12	0.03			0.10	0.17
Subtotal		0.48	1.44	0.42	1.59	0.21	0.50	0.21	0.38	0.63	
Total antropogénicas		9.96	5.59	4.17	6.49	3.14	6.02	2.83	5.96	4.81	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Jul	Oct	Oct						
ESTACIÓN		B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	1C

Identificación		Jul02-R-IV	Jul03-N-II	Jul03-R-IV	Jul04-N-IV	Jul04-R-IV	Jul05-N-IV	Jul05-R-IV	Oct-01-N-IV	Oct01-R-V
ORIGEN	NATURAL	94.39	96.29	95.04	94.04	95.72	96.60	96.24	94.06	81.02
	ANTROPOGÉNICO	5.61	3.71	4.96	5.96	4.28	3.40	3.76	5.94	18.98

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES	Barita	0.02	0.03		0.00	0.00	0.03	0.01		
	Granates	9.97	10.49	12.74	11.69	10.25	10.73	11.65	8.43	9.84
	Dolomita	0.39	0.23	0.24	0.12	0.08	0.22	0.08	0.65	0.31
	Calcita	29.19	27.81	25.49	27.24	28.20	23.56	27.48	28.57	22.12
	Apatita	0.47	0.47	0.33	0.33	0.25	0.44	0.37	0.14	0.14
	Anfibolitas	2.56	0.96	1.96	1.65	3.74	2.28	1.81	3.16	1.43
	Yeso	4.11	5.22	4.25	6.00	4.84	4.33	3.94	4.92	2.23
	Feldespatos	36.19	37.97	36.15	35.52	38.62	43.13	39.99	38.27	38.68
	Cuarzo	11.32	12.87	13.51	10.87	9.32	11.50	10.38	9.51	6.17
	Mica	0.16	0.22	0.36	0.60	0.41	0.30	0.52	0.42	0.09
	Celestita	0.01	0.02	0.00			0.09	0.01		
	Total naturales	94.39	96.29	95.04	94.04	95.72	96.60	96.24	94.06	81.02

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.08	0.06	0.03	0.06	0.04	0.05	0.02	0.01	1.08
		Pb + SIL	0.16	0.23	0.35	0.35	0.30	0.11	0.16	0.24	1.11
		Pb-O	0.10	0.09	0.08	0.06	0.06		0.03	0.05	0.07
		Pb-Zn	0.19	0.26	0.48	0.40	0.09	0.10	0.20	0.06	0.00
		Subtotal	0.54	0.65	0.95	0.86	0.49	0.26	0.41	0.36	2.25
	ESPECIES DE Zn	Zn + SIL	0.05	0.02	0.13	0.01	0.00	0.03	0.06	0.02	
		Zn-Pb	0.05	0.08	0.03	0.10	0.04	0.01	0.17	0.07	0.10
		Zn-SO	0.25		0.00					0.01	
		Esfalerita		0.04				0.02			
		Subtotal	0.35	0.14	0.17	0.11	0.04	0.06	0.23	0.10	0.10
	ESPECIES DE Cu	Cu	0.05		0.02						
		Cu-Pb		0.06	0.02	0.18	0.02		0.01	0.04	
		Cu-Zn		0.01	0.06	0.02	0.05		0.01	0.02	0.10
		Cu-Zn-O	0.14	0.05	0.13	0.99	0.35	0.20	0.08	0.27	1.82
		Subtotal	0.19	0.12	0.22	1.19	0.42	0.20	0.10	0.33	1.91
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.97	0.68	0.60	0.37	0.38	0.17	0.27	0.56	0.14
		FeO + SIL	2.84	1.30	2.32	2.76	2.49	1.72	1.75	4.28	14.54
		Fe-Zn				0.09		0.28	0.05		
		Fe-ZnPb	0.02	0.08	0.21	0.05	0.08	0.09	0.06	0.00	
		Subtotal	3.83	2.05	3.12	3.27	2.94	2.26	2.13	4.85	14.68
OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.21	0.16	0.14	0.14	0.22	0.10	0.07	0.07	0.01	
	Alúm+Fe	0.07	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.08		
	Cr-Fe										
	SIL alto Fe	0.42	0.29	0.17	0.36	0.12	0.49	0.69	0.15	0.01	
	SIL + met		0.29	0.19	0.04	0.04	0.04	0.12	0.01		
	Subtotal	0.71	0.75	0.50	0.53	0.38	0.62	0.89	0.31	0.02	
Total antropogénicas	5.61	3.71	4.96	5.96	4.28	3.40	3.76	5.94	18.98		

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Dic	
ESTACIÓN		B	B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL	1C	
Identificación		Oct02-N-V	Oct02-R-V	Oct03-N-V	Oct03-R-V	Oct04-N-V	Oct04-R-V	Oct05-N-V	Oct05-R-V	Dic01-N-V	
<b>ORIGEN</b>	NATURAL	90.65	89.77	93.53	91.19	91.32	89.42	94.07	89.42	79.43	
	ANTROPOGÉNICO	9.35	10.23	6.47	8.81	8.68	10.58	5.93	10.58	20.57	
<b>CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES</b>	Barita		0.01	0.02		0.01	0.01	0.02	0.01		
	Granates	9.21	8.88	11.03	13.97	11.75	10.11	11.74	10.11	9.04	
	Dolomita	0.04	0.09	0.08	0.48	0.21	0.27	0.34	0.27	0.02	
	Calcita	29.42	32.64	42.71	38.97	37.95	37.80	37.77	37.80	37.10	
	Apatita	0.37	0.07	0.14	0.20	0.47	0.66	0.24	0.66	0.09	
	Anfibolitas	1.98	2.37	3.23	1.23	1.57	1.70	1.07	1.70	1.23	
	Yeso	3.30	3.60	6.75	4.40	5.47	5.27	5.48	5.27	3.78	
	Feldespatos	36.53	34.13	23.57	25.00	25.53	25.92	28.91	25.92	22.56	
	Cuarzo	9.32	7.78	5.72	6.73	7.89	7.55	8.23	7.55	5.20	
	Mica	0.47	0.19	0.27	0.13	0.41	0.10	0.29	0.10	0.42	
	Celestita	0.01	0.01		0.07	0.05	0.03		0.03		
Total naturales		90.65	89.77	93.53	91.19	91.32	89.42	94.07	89.42	79.43	
<b>CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS</b>	<b>ESPECIES DE Pb</b>	Pb-Sb	0.10	0.14	0.14	0.22	0.16	0.13	0.07	0.13	0.14
		Pb + SIL	0.58	0.30	0.23	0.41	0.29	0.41	0.18	0.41	11.07
		Pb-O	0.07	0.21	0.01	0.19	0.07	0.07	0.03	0.07	0.24
		Pb-Zn	0.09	0.41	0.09	0.28	0.26	0.26	0.18	0.26	0.07
		Subtotal	0.84	1.06	0.47	1.10	0.79	0.86	0.45	0.86	11.52
	<b>ESPECIES DE Zn</b>	Zn + SIL	0.13	0.10	0.02		0.18	0.05		0.05	0.01
		Zn-Pb	0.13	0.08	0.00	0.00	0.06	0.03	0.02	0.03	0.14
		Zn-SO							0.02		
		Esfalerita						0.03		0.03	
	Subtotal		0.26	0.19	0.03	0.00	0.24	0.11	0.04	0.11	0.16
	<b>ESPECIES DE Cu</b>	Cu	0.04			0.02	0.01				
		Cu-Pb	0.02	0.08		0.01	0.05	0.02	0.13	0.02	0.01
		Cu-Zn	0.29	0.14	0.05	0.12	0.01	0.03	0.02	0.03	0.00
		Cu-Zn-O	0.09	0.26	0.15	0.50	0.27	0.17	0.06	0.17	0.62
		Subtotal	0.44	0.48	0.20	0.65	0.34	0.21	0.21	0.21	0.64
	<b>ESPECIES DE Fe</b>	Fe-O	0.28	0.48	0.82	0.51	0.93	0.99	0.59	0.99	1.13
		FeO + SIL	7.32	7.15	4.33	6.25	5.40	7.98	4.17	7.98	6.50
		Fe-Zn		0.07			0.10	0.07	0.04	0.07	
		Fe-ZnPb	0.01	0.27	0.15	0.07	0.20	0.19	0.11	0.19	0.14
		Subtotal	7.61	7.97	5.30	6.83	6.62	9.24	4.91	9.24	7.76
	<b>OTRAS ESPECIES</b>	Ti-O	0.04	0.09	0.06	0.06	0.18	0.04	0.07	0.04	0.13
		Alúm+Fe	0.01	0.02	0.13	0.01	0.00	0.04	0.01	0.04	0.03
		Cr-Fe									
		SIL alto Fe	0.12	0.35	0.27	0.09	0.48	0.02	0.16	0.02	0.12
		SIL + met	0.02	0.07	0.01	0.07	0.02	0.06	0.09	0.06	0.21
Subtotal		0.20	0.53	0.47	0.23	0.69	0.16	0.32	0.16	0.48	
Total antropogénicas		9.35	10.23	6.47	8.81	8.68	10.58	5.93	10.58	20.57	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO		Dic								
ESTACIÓN		1C	B	B	TJ	TJ	VG	VG	AL	AL

Identificación		Dic01-R-V	Dic02-N-V	Dic02-R-V	Dic03-N-V	Dic03-R-V	Dic04-N-V	Dic04-R-VI	Dic05-N-VI	Dic05-R-VI
ORIGEN	NATURAL	86.08	79.51	88.15	89.34	91.35	93.77	82.33	83.08	85.43
	ANTROPOGÉNICO	13.92	20.49	11.85	10.66	8.65	6.23	17.67	16.92	14.57

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES	Barita		0.07	0.04		0.19	0.01	0.05	0.02	0.12
	Granates	11.52	11.14	11.55	10.29	11.93	9.74	8.55	10.37	11.04
	Dolomita	0.02	0.27	0.15	0.15	0.12	0.15	0.05	0.32	0.17
	Calcita	40.18	35.18	42.64	42.28	40.17	46.51	45.00	41.52	44.10
	Apatita	0.39	0.06	0.39	0.69	0.14	0.19	0.14	0.11	0.32
	Anfibolitas	1.51	0.87	1.02	2.26	1.09	1.39	1.68	1.24	0.95
	Yeso	4.14	5.85	5.15	4.21	5.34	5.20	2.95	4.25	4.90
	Feldespatos	22.13	21.55	21.51	22.57	26.23	23.26	18.48	20.41	17.98
	Cuarzo	6.01	4.27	5.33	6.61	5.98	6.85	5.33	4.62	5.67
	Mica	0.19	0.24	0.36	0.24	0.16	0.46	0.11	0.21	0.19
	Celestita				0.06				0.01	
	Total naturales	86.08	79.51	88.15	89.34	91.35	93.77	82.33	83.08	85.43

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb	Pb-Sb	0.17	0.25	0.34	0.12	0.14	0.06	0.68	0.31	0.48
		Pb + SIL	0.55	0.29	0.43	1.37	0.35	0.27	1.02	0.43	0.67
		Pb-O	0.20	0.05	0.10	0.61	0.09	0.11	0.08	0.08	
		Pb-Zn	0.09	0.46	0.76	0.13	0.33	0.04	0.04	0.21	0.10
		Subtotal	1.02	1.05	1.64	2.23	0.91	0.49	1.83	1.03	1.25
	ESPECIES DE Zn	Zn + SIL		0.06	0.17	0.02	0.12		0.07	0.06	0.01
		Zn-Pb	0.10	0.22	0.27	0.13	0.20	0.14	0.00	0.18	0.13
		Zn-SO		0.01							
		Esfalerita			0.13	0.06					
		Subtotal	0.10	0.30	0.58	0.21	0.32	0.14	0.07	0.24	0.14
	ESPECIES DE Cu	Cu		0.01	0.04						
		Cu-Pb	0.05	0.07	0.04	0.03	0.01	0.01		0.02	
		Cu-Zn	0.23	0.09	0.05	0.01	0.12	0.09	0.12	0.08	0.01
		Cu-Zn-O	0.26	0.45	0.35	1.26	0.31	0.10	0.22	0.07	0.15
		Subtotal	0.54	0.63	0.48	1.31	0.44	0.20	0.34	0.18	0.16
	ESPECIES DE Fe	Fe-O	0.71	0.77	1.34	0.59	0.88	0.68	0.58	0.70	0.68
		FeO + SIL	11.20	16.84	7.29	5.75	5.03	4.22	14.59	14.51	11.86
		Fe-Zn	0.12		0.05	0.14	0.04				
		Fe-ZnPb	0.03	0.18	0.11	0.10	0.12	0.05	0.05	0.02	0.04
		Subtotal	12.06	17.79	8.78	6.58	6.08	4.94	15.22	15.22	12.57
OTRAS ESPECIES	Ti-O	0.00	0.15	0.21	0.00	0.11	0.10	0.01	0.13	0.06	
	Alúm+Fe		0.02	0.00	0.02	0.00		0.00	0.00	0.00	
	Cr-Fe										
	SIL alto Fe	0.19	0.45	0.16	0.14	0.24	0.08	0.21	0.07	0.25	
	SIL + met	0.01	0.10	0.01	0.17	0.54	0.28		0.06	0.13	
	Subtotal	0.20	0.72	0.39	0.33	0.89	0.45	0.22	0.27	0.44	
Total antropogénicas		13.92	20.49	11.85	10.66	8.65	6.23	17.67	16.92	14.57	

## APÉNDICE A7 (Continuación)

MES MUESTREO	Estándar de referencia SRM-
ESTACIÓN	1648a

Identificación		Std-N	Std-R1	Std-R2
<b>ORIGEN</b>	NATURAL	74.55	77.55	78.88
	ANTROPOGÉNICO	25.45	22.45	21.12

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS NATURALES			Std-N	Std-R1	Std-R2
		Barita	0.02	0.01	0.25
		Granates	5.78	6.17	5.56
		Dolomita	0.48	0.53	0.31
		Calcita	5.97	12.94	9.36
		Apatita		0.60	0.08
		Anfibolitas	9.83	5.19	7.91
		Yeso	16.67	15.46	18.39
		Feldespatos	23.55	26.65	25.64
		Cuarzo	11.97	9.76	11.31
		Mica	0.27	0.24	0.03
		Celestita			0.03
	Total naturales	74.55	77.55	78.88	

CLASIFICACIÓN DE LAS PARTICULAS ANTROPOGÉNICAS	ESPECIES DE Pb			Std-N	Std-R1	Std-R2	
			Pb-Sb	0.33	0.12	0.18	
			Pb + SiL	1.84	1.89	1.72	
			Pb-O	0.07	0.17	0.42	
			Pb-Zn	0.00	0.08	0.02	
		Subtotal	2.23	2.26	2.34		
		ESPECIES DE Zn			Std-N	Std-R1	Std-R2
			Zn + SiL	0.04			
			Zn-Pb	0.82	0.07	0.02	
			Zn-SO	0.22	0.02	0.01	
			Esfalerita	0.04		0.34	
		Subtotal	1.12	0.10	0.36		
		ESPECIES DE Cu			Std-N	Std-R1	Std-R2
			Cu		0.01		
			Cu-Pb		0.01		
			Cu-Zn	0.00	0.01	0.01	
			Cu-Zn-O	0.23	0.11	1.18	
		Subtotal	0.23	0.13	1.19		
		ESPECIES DE Fe			Std-N	Std-R1	Std-R2
			Fe-O	2.63	1.21	1.22	
			FeO + SiL	17.45	17.60	14.90	
			Fe-Zn		0.07		
	Fe-ZnPb		0.12	0.08	0.38		
	Subtotal	20.21	18.95	16.49			
	OTRAS ESPECIES			Std-N	Std-R1	Std-R2	
		Ti-O	0.64	0.21	0.40		
		Alúm+Fe	0.30	0.02	0.07		
		Cr-Fe	0.47	0.03	0.13		
		SiL alto Fe	0.13	0.12			
		SiL + met	0.12	0.63	0.13		
	Subtotal	1.66	1.01	0.73			
	Total antropogénicas	25.45	22.45	21.12			

## **APÉNDICE A8**

**CERTIFICADO DE ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA  
UTILIZADO.**

## APÉNDICE A8

### CERTIFICADO DE ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA UTILIZADO.

	<p><b>National Institute of Standards &amp; Technology</b></p> <p><b>Certificate of Analysis</b></p> <p><b>Standard Reference Material® 1648a</b></p> <p>Urban Particulate Matter</p>
<p>Standard Reference Material (SRM) 1648a is an atmospheric particulate matter collected in an urban area and is intended primarily for use as a control material and in the evaluation of methods used in the inorganic analysis of atmospheric particulate matter and materials with similar matrix. All constituents for which certified, reference, and information values are provided in SRM 1648a were naturally present in the material before processing. While not represented to be typical of the area where it was collected nor of contemporary composition of an urban aerosol, its use should typify the analytical problems of atmospheric particulate samples obtained from industrialized urban areas. SRM 1648a is the same particulate material that has been issued previously in 1978 as SRM 1648; the material has been re-blended, bottled, and reanalyzed to provide updated certified values, reference values, and information data based on a more typically used milligram size sample. A unit of SRM 1648a consists of one bottle containing 2 g of atmospheric particulate matter.</p>	
<p><b>Certified Values:</b> Certified values, expressed as mass fractions, for the content of 24 elements are provided in Table 1. The certified values are based on the agreement of results from two or more chemically independent analytical techniques obtained at NIST and collaborating expert laboratories [1]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST.</p>	
<p><b>Reference Values:</b> Reference values, expressed as mass fractions, are provided for the content of eight additional elements in Table 2. Reference values are non-certified values that are the best estimate of the true value. However, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1].</p>	
<p><b>Information Values:</b> Information values, expressed as mass fractions, are provided in Table 3 for the content of six elements. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but for which insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value, or a value derived from a limited number of analyses [1].</p>	
<p><b>Expiration of Certification:</b> The certification of SRM 1648a is valid, within the measurement uncertainties specified, until <b>01 October 2027</b>, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Notice and Warnings to Users"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.</p>	
<p><b>Maintenance of SRM Certification:</b> NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.</p>	
<p>The coordination of the investigations and technical measurements leading to the certification of this material was under the leadership of R. Zeisler of the NIST Analytical Chemistry Division.</p>	
<p>Consultation on the statistical design of the experimental work and evaluation of the data were provided by S.D. Leigh of the NIST Statistical Engineering Division.</p>	
<p>Stephen A. Wise, Chief Analytical Chemistry Division</p>	
<p>Robert L. Watters, Jr., Chief Measurement Services Division</p>	
<p>Gaithersburg, MD 20899 Certificate Issue Date: 08 April 2008</p>	
<p>SRM 1648a</p>	<p>Page 1 of 8</p>

## APÉNDICE A8 (Continuación)

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

### NOTICE AND WARNING TO USERS

**Storage:** SRM 1648a must be stored in its original bottle at temperatures less than 30 °C, away from sources of intense radiation, including ultraviolet lamps or sunlight.

**Handling:** This material may contain constituents of unknown toxicity and is readily aerosolized. The particle size of a significant portion of the material is in the range of inhalable airborne particulate matter. Therefore, caution and care should be exercised during its handling and use.

**Instructions for Use:** Prior to removal of sub-samples for analysis, the contents of the bottle should be mixed. The mass fractions of constituents in SRM 1648a are reported on a dry-mass basis. The SRM, as received, contains approximately 2.3 % moisture. The aerosol sample should be dried to a constant mass before weighing for analysis or a separate sub-sample of the SRM should be removed from the bottle at the time of analysis and dried to determine the mass fractions on a dry-mass basis. If the constituents of interest are volatile, then the moisture must be determined with a separate sub-sample. The drying procedures described below are recommended. Equivalent procedures may be used, but the temperature of 30 °C should not be exceeded.

### PREPARATION AND ANALYSIS<sup>1</sup>

**Sample Collection and Preparation:** The SRM was prepared from urban particulate matter collected in the St. Louis, MO area in a baghouse specially designed for this purpose. The material was collected over a period in excess of 12 months during 1976 and 1977; therefore, it is a time-integrated sample from that period. The material was removed from the filter bags, combined in a single lot, screened through a fine mesh sieve to remove extraneous materials, and thoroughly blended in a v-blender. The lot was divided; one portion was used for SRM 1648, and an 8 kg portion of the material was set aside for a later renewal. This portion was blended again and bottled as SRM 1648a.

**Particle Size Distribution:** The particle size distribution of the SRM 1648a units was obtained using a commercial laser diffraction instrument manufactured by Malvern Instruments (Worcestershire, UK). The particulate matter was measured in aqueous suspension. The suspensions were prepared by a 10-minute sonication in distilled water (20 mL with approximately 0.02 mg of particulate matter with a drop of 0.1 % solution of Triton added). These suspensions were gradually introduced into the water-filled, small sample measurement cell until a 6.5 % obscuration of the laser beam was achieved. Each suspension was measured three times for 30 s with a 10 s pause between the passes. A refractive index of 1.52 and absorption index of 0.1 were selected for the measurements. Results were calculated using the General Purpose Model provided by Malvern. The results are shown in Figure 1 depicting a typical distribution for total suspended air particulate matter.

**Conversion to Dry-Mass Basis:** The results for the constituents in SRM 1648a are reported on a dry-mass basis; however, the material "as received" contains residual moisture. Drying in a desiccator over fresh Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for 48 h is recommended. Alternately, drying in a desiccator over CaSO<sub>4</sub> (Dryrite) for 7 days results in similar moisture loss. Heat above 30 °C should not be used.

**Homogeneity Assessment:** The homogeneity of SRM 1648a was assessed by analyzing samples of approximately 1 mg from bottles selected by stratified random sampling. Duplicate portions of twelve bottles and duplicate portions from six randomly selected locations in one bottle were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). The results were supplemented by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) analyzing samples from twelve bottles in duplicate and by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS) analyzing twelve test portions from one bottle. Kurfürst homogeneity factors derived from these analytical data confirmed that a smaller than 1 % relative heterogeneity component of the uncertainty in the results is encountered for most elements by selecting sample sizes of 5 mg or larger.

<sup>1</sup> Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this certificate to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

## APÉNDICE A8 (Continuación)

**Analytical Approach:** In the investigations at NIST, INAA and neutron capture prompt gamma activation analysis (PGAA) were used to directly determine mass fraction values in SRM 1648a and in the previously issued SRM 1648. WDXRF determined highly precise count rates for selected elements in both materials. Additional measurements with photon activation analysis (PAA), proton-induced X-ray emission spectrometry (PIXE), SS-GFAAS and WDXRF were provided by collaborating laboratories. All assays were designed to establish comparability of values between the conventionally certified in SRM 1648, representing the parent material, and the SRM 1648a measured at small sample sizes. These measurements confirmed that the composition of the material had not changed in storage and that the measured values in SRM 1648 can be utilized for confirmation of the value assignment of SRM 1648a.

**Certified Values and Uncertainties:** For each element, there is a NIST result with an uncertainty that is complete in coverage of recognized sources of uncertainties, complemented by results from collaborating laboratories with similarly complete uncertainties, and usually several results without complete uncertainties. The uncertainties of the latter results were augmented on the basis of the differences among the results obtained by different methods [2]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty, with coverage factor 2 (approximately 95% confidence). The reporting follows ISO's "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements" and the NIST guidelines [3].

Table 1. Certified Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)	Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)
Al <sup>(A,B)</sup>	3.43 % ± 0.13 %	Mg <sup>(A,B)</sup>	0.813 % ± 0.012 %
As <sup>(A,B,d,e)</sup>	115.5 ± 3.9	Mn <sup>(A,B,d)</sup>	790 ± 44
B <sup>(A,B,d)</sup>	502 ± 10	Na <sup>(A,B)</sup>	4240 ± 60
Ca <sup>(A,B,d,e)</sup>	5.84 % ± 0.19 %	Ni <sup>(B,C,d,e)</sup>	81.1 ± 6.8
Cd <sup>(C,F)</sup>	73.7 ± 2.3	Pb <sup>(B,C,d,e)</sup>	0.655 % ± 0.033 %
Ce <sup>(A,c)</sup>	54.6 ± 2.2	Rb <sup>(A,c)</sup>	51.0 ± 1.5
Cl <sup>(A,B)</sup>	4543 ± 47	S <sup>(B,F)</sup>	5.51 % ± 0.36 %
Co <sup>(A,c)</sup>	17.93 ± 0.68	Sb <sup>(A,c)</sup>	45.4 ± 1.4
Cr <sup>(A,B)</sup>	402 ± 13	Si <sup>(B,d)</sup>	215 ± 17
Cu <sup>(A,c,d)</sup>	610 ± 70	Ti <sup>(A,B,d,e,F)</sup>	4021 ± 86
Fe <sup>(A,B,d,F)</sup>	3.92 % ± 0.21 %	V <sup>(A,d)</sup>	127 ± 11
K <sup>(A,B,d,F)</sup>	1.056 % ± 0.049 %	Zn <sup>(A,B,c,d,e)</sup>	4800 ± 270

NOTE: Analytical techniques used for certified values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

(A) Instrumental neutron activation analysis (INAA)

(B) Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

(C) Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS)

(D) Proton induced X-ray emission analysis (PIXE)

(E) Photon activation analysis (PAA)

(F) Prompt gamma activation analysis (PGAA)

**Reference Values and Uncertainties:** Reference values are based on NIST results from one method for each reported element. The results are validated by the values previously reported for SRM 1648 [4] since INAA and XRF procedures established equivalence of SRM 1648a with SRM 1648 based on previously certified values in the latter. The uncertainties of the NIST results were augmented [2] on the basis of the previously reported differences among the results obtained by different methods in SRM 1648 [4]. These results do not fulfill the criteria for certification since a full estimate of method bias for the determinations in SRM 1648a is not available. The reporting follows the ISO's "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements" and the NIST guidelines [3].

## APÉNDICE A8 (Continuación)

Table 2. Reference Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)		Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)	
Ag <sup>(A)</sup>	6.0	± 0.3	Se <sup>(A)</sup>	28.4	± 1.1
B <sup>(P)</sup>	161	± 9	Si <sup>(B)</sup>	12.8 %	± 0.4 %
Cs <sup>(A)</sup>	3.4	± 0.2	Sm <sup>(A)</sup>	4.3	± 0.3
La <sup>(A)</sup>	39	± 3	W <sup>(A)</sup>	4.6	± 0.3

NOTE: Analytical techniques used for reference values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

<sup>(A)</sup> Instrumental neutron activation analysis (INAA)

<sup>(B)</sup> Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

<sup>(P)</sup> Prompt gamma activation analysis (PGAA)

**Information Values:** Information values that may be of interest and use to the SRM user are given in Table 3. Information values are based on results that did not allow complete assessment of all sources of uncertainty, hence, only estimated means without uncertainties are given.

Table 3. Information Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)		Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)	
C <sub>total</sub> <sup>(E,F)</sup>	12.7 %		Hf <sup>(A)</sup>	5.2	
C <sub>org</sub> <sup>(D)</sup>	2.3 %		Sc <sup>(A)</sup>	6 to 120	
C <sub>element</sub> <sup>(G)</sup>	10.5 %		Th <sup>(A)</sup>	7 to 107	

NOTE: Analytical techniques used for information values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

<sup>(A)</sup> Instrumental neutron activation analysis (INAA)

<sup>(F)</sup> Prompt gamma activation analysis (PGAA)

<sup>(G)</sup> Thermal-optical OCEC method

NOTE: These element values deviate from values in the previous SRM 1648. Sc and Th were found to be inhomogeneous at the 5 mg sample size.

Users may wish to refer to the compilation of literature data for the original SRM 1648 for further information on elements that may occur in the material and are not reported in this certificate [4].

## APÉNDICE A8 (Continuación)

### SUPPLEMENTAL INFORMATION

#### Particle Size

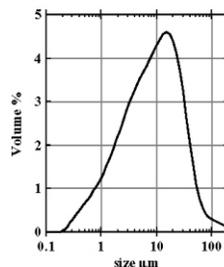


Figure 1. Particle size distributions in SRM 1648a determined in aqueous suspension via laser light scattering instrumentation (Malvern Mastersizer 2000). Calculated 10, 50, and 90 percentile particle sizes (percent volume of particles smaller than the value) for SRM 1648a are:  $d_{0.1}=1.35\ \mu\text{m}$ ,  $d_{0.5}=5.85\ \mu\text{m}$ , and  $d_{0.9}=30.1\ \mu\text{m}$ . Uncertainties in these values are estimated at  $\pm 10\%$  relative (2s).

#### Homogeneity Assessment

Three methods were used to investigate the homogeneity of SRM 1648a for the suggested sample size of several milligrams: small-sample INAA, SS-GFAAS, and WDXRF. Results for each of the certified elements are shown in Table 4. All results are given as the relative standard deviations. The contribution from heterogeneity  $u_{\text{HET}}$  is derived from the measured total standard deviation  $u_{\text{tot}}$  and its analytical contribution  $u_{\text{AN}}$  according to

$$u_{\text{tot}}^2 = u_{\text{HET}}^2 + u_{\text{AN}}^2 \quad (1)$$

Based on the models linking sample mass ( $w$ ) to the homogeneity of particulate materials [5], Kurfürst, Grobecker, and Stoeppler have proposed an elemental homogeneity factor  $H_e$  that gives the relative standard deviation in percent for the element of interest if 1 mg samples were repeatedly analyzed and no analytical uncertainty were to influence the result (equation 2) [6].

$$H_e = u_{\text{HET}} \sqrt{w} \quad (2)$$

**INAA Determinations:** INAA has been shown to be applicable for the determination of heterogeneity in small samples because the small samples, which essentially form point sources, provide for great improvements in the assays [7]. In the case of this INAA procedure, the analytical variance is in many instances dominated by the uncertainty from counting statistics listed as "instrument uncertainty" in Table 4. Thirty-six test portions of SRM 1648a were analyzed and the heterogeneity components were calculated by subtracting the analytical uncertainties from the observed experimental uncertainty.

**WDXRF Determinations:** WDXRF has been used routinely for homogeneity determinations because of the excellent instrument stability. Since the X-ray intensities are attenuated in the sample, the highest contribution comes from the surface sample layers. The analyzed sample mass varies for each element and was calculated from a sample thickness that contributes to 90% of the X-ray yield. To obtain sample mass, the calculated thickness was multiplied with the sample area exposed to the excitation beam and multiplied with the sample density. The counting statistics are listed under "instrument uncertainty" in Table 4.

**SS-GFAAS Determinations:** Solid sampling procedures were used in conjunction with GFAAS by directly weighing 20  $\mu\text{g}$  test portions into the graphite furnace. The instrument uncertainty was determined as repeatability of the determination of 20  $\mu\text{g}$  single element solution standards. Twelve measurements were done for each test.

## APÉNDICE A8 (Continuación)

Table 4. Homogeneity test results obtained for certified elements in SRM 1648a

Element	Method	Mass (mg)	Observed uncertainty	Instrument uncertainty	Other uncertainties (estimate)	Uncertainty due to heterogeneity	Kurfürst homogeneity factor
Al	INAA	1.15	1.1	0.24	0.5	0.91	0.98
	WDXRF	0.13	1.4	0.21	0.2	1.37	0.49
As	INAA	1.15	2.6	0.62	1.5	2.07	2.22
	SS-GFAAS	0.036	11.2	2.70	0.7	10.85	2.06
Br	INAA	1.15	1.2	0.63	0.7	0.68	0.73
Ca	INAA	1.15	1.7	1.32	0.5	1.02	1.09
	WDXRF	1.5	1.4	0.15	0.2	1.38	1.69
Cd	SS-GFAAS	0.037	11.9	2.04	0.7	11.70	2.25
Ce	INAA	1.15	3.1	1.23	1.2	2.58	2.77
Cl	INAA	1.15	1.4	1.17	0.5	0.48	0.52
	WDXRF	0.59	1.3	0.36	0.2	1.23	0.95
Co	INAA	1.15	2.5	0.91	1.2	2.00	2.14
Cr	INAA	1.15	6.4	0.51	1.2	6.27	6.72
Cu	INAA	1.15	9.6	8.34	0.5	4.73	5.07
	SS-GFAAS	0.02	19.9	2.55	0.7	19.72	2.79
Fe	INAA	1.15	2.0	0.41	1.2	1.55	1.66
	WDXRF	17	1.3	0.09	0.2	1.28	5.28
K	INAA	1.15	1.9	1.17	0.5	1.42	1.53
	WDXRF	1.1	1.5	0.32	0.2	1.45	1.52
Mg	INAA	1.15	4.2	3.92	0.7	1.38	1.48
	WDXRF	0.22	1.4	0.42	0.2	1.32	0.62
Mn	INAA	1.15	3.1	0.46	0.5	3.02	3.24
	WDXRF	7.1	2.0	0.28	0.2	1.97	5.25
Na	INAA	1.15	1.6	0.53	0.5	1.41	1.52
	WDXRF	0.13	1.4	0.99	0.2	0.97	0.35
Ni	SS-GFAAS	0.022	14.0	3.98	0.7	13.40	1.99
Pb	SS-GFAAS	0.026	11.4	3.90	0.7	10.69	1.72
Rb	INAA	1.15	10.2	9.13	1.2	4.39	4.70
S	WDXRF	0.59	1.5	0.13	0.2	1.48	1.14
Sb	INAA	1.15	2.8	0.60	1.2	2.46	2.64
Sr	WDXRF	36	1.7	0.25	0.2	1.67	10.02
Ti	INAA	1.15	5.9	4.00	0.7	4.24	4.55
	WDXRF	2.6	1.8	0.40	0.2	1.74	2.81
V	INAA	1.15	1.1	0.51	0.5	0.80	0.85
Zn	INAA	1.15	1.9	0.25	1.2	1.45	1.56
	SS-GFAAS	0.028	14.6	2.38	0.7	14.39	2.41

The results are to some degree dependent on the method used, but in general, follow the predictions of the sampling models. Best estimates for heterogeneity may be obtained by analyses at the desired sample size (e.g., 1 mg) with a method that has smaller than 1% uncertainties. Nevertheless, WDXRF and particularly GFAAS results, from much smaller sample sizes, fall into the same range as the INAA results obtained with 1.15 mg samples. The results reveal that most of the certified elements may exhibit 1% or less relative uncertainty due to heterogeneity when the recommended sample size of 5 mg is used. A small group of metals, Co, Cr, Fe, Mn, and Ti seem to be affected by about 2%, and Sr by nearly 5%. However, these uncertainties are included in the expanded uncertainties of the certified values. The values in Table 4 nevertheless can give some guidance to analysts using significantly smaller sample sizes.

## APÉNDICE A8 (Continuación)

### REFERENCES

- [1] May, W.E.; Gills, T.E.; Parris, R.; Beek, II, C.M.; Fassett, J.D.; Gettings, R.J.; Greenberg, R.R.; Guenther, F.R.; Kramer, G.; MacDonald, B.S.; Wise, S.A.; *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Special Publication 260-136 (1999); available at <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/PUBLICATIONS.cfm>.
- [2] Levenson, M.S.; Banks, D.L.; Eberhardt, K.R.; Gill, L.M.; Guthrie, W.F.; Liu, H.K.; Vangel, M.G.; Yen, J.H.; Zhang N.F.; *An approach to combining results from multiple methods motivated by the ISO GUM*; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 105, pp. 571–579, (2000).
- [3] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; ISBN 92-67-10188-9, 1st ed.; International Organization for Standardization; Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office; Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [4] Roelands, I.; Gladney, E.S.; *Consensus values for NIST biological and environmental Standard Reference Materials*; Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 360, pp. 327–338 (1998).
- [5] Ingamells, C.O.; Switzer, P.; *A Proposed Sampling Constant for Use in Geochemical Analysis*; Talanta, Vol. 20, pp. 547–568, (1973).
- [6] Kurfst, U.; Pauwels, J.; Grobecker, K.-H.; Stoepler, M.; Muntau, H.; *Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials - determination and statistical evaluation*; Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 345, pp. 112–120 (1993).
- [7] Zeisler, R.; *Investigations by INAA for the Development of Natural Matrix Standard Reference Materials (SRMs) Suitable for Small Sample Analysis*; J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 245, No. 1, pp. 81–85 (2000).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail [srminfo@nist.gov](mailto:srminfo@nist.gov); or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

## APÉNDICE A8 (Conclusión)

### APPENDIX

#### **Analysts**

Analytical Chemistry Division, National Institute of Standards and Technology

E. A. Mackey  
A. F. Marlow  
J. R. Siebert  
R. O. Spatz  
R. Zeisler

#### **Cooperating laboratories and analysts**

Desert Research Institute, Reno, NV, USA: S.D. Kohl  
Federal Institute for Materials' Research and Testing (BAM), Germany: M. Hedrich; C. Segebade  
National Institute of Nuclear Research (ININ) and National University of Mexico, Mexico:  
M. Navarrete; G. Zarazúa; P. Avila; T. Martinez; C. Solís  
Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, USA: R. Cary  
University of Sao Paulo, Brazil: C.S. Nomura; P.V. Oliveira

## **APÉNDICE A9**

**RESULTADOS DE LAS MEDICIONES SEM-EDS-MLA DE MUESTRA  
PROBLEMA ANALIZADA CON EL MÉTODO CONVENCIONAL.**

## **APÉNDICE A9**

### **RESULTADOS DE LAS MEDICIONES SEM-EDS-MLA DE LA MUESTRA PROBLEMA 062010-0303-04.**

Las tablas siguientes contienen los resultados de las mediciones de una muestra problema analizada por cuadruplicado aplicando el método SEM-EDS-MLA para evaluar la repetibilidad del método propuesto en este trabajo.

Las celdas vacías en todos azules indican ausencia de la especie en esa muestra en particular.

## APÉNDICE A9 (Continuación)

Muestra Analizada:												
			062010-0303-04-R1			062010-0303-04-R2			062010-0303-04-R3			062010-0303-04-R4
Mineral	Tipo	Nombre final	Area (micron)	Particle Count	Area (micron)	Particle Count	Area (micron)	Particle Count	Area (micron)	Particle Count	Area (micron)	Particle Count
AlFe	Antropogénica	Alúmina+Fe					0.85	2				
BaSO	Natural	Barita							1.10			1
CaKSiAlO	Natural	Granate (grosularia)	660.52	87	299.51	68	578.24	90	404.36			74
CaMgO	Natural	Dolomita	33.75	1	37.70	3	8.96	2	5.52			1
CaO	Natural	Calcita	18.55	2			4.12	2	40.29			1
CaPO	Natural	Apatita										
CaPO2	Natural	Apatita	44.39	7	2.31	2	41.48	4	16.58			2
CaPO3	Natural	Yeso	924.52	152	1,101.16	173	888.62	153	1,094.60			171
CaPS	Antropogénica	FeO+SIL	2,204.18	1,156	1,694.50	1,254	1,855.14	1,416	1,907.10			1,215
CaSiAlO	Natural	Granate (grosularia)	85.13	13	62.28	16	53.75	16	80.22			17
CaSiAlO2	Natural	Calcita	61.94	7			35.37	2				
CaSiAlO3	Natural	Granate (grosularia)	1,399.08	157	989.04	123	1,184.06	171	1,013.13			161
CaSiFeMn	Antropogénica	SIL+Fe	3.44	2	3.74	1						
CaSiO	Natural	Calcita	1,288.25	310	1,353.44	333	1,416.66	343	1,195.82			285
CaSiO2	Natural	Calcita	302.80	15	320.89	16	86.42	5	246.51			14
CaSiO3	Natural	Calcita	42.67	9	28.55	8	32.27	4	94.70			17
CaSiOAl	Natural	Calcita	941.42	257	688.52	223	954.37	224	843.92			202
CaSiOZn	Antropogénica	SIL+Zn-Pb	361.16	97	271.89	81	533.43	114	325.45			105
CaSO	Natural	Calcita	54.37	2	28.66	1	130.09	1	31.14			3
CaSO2	Natural	Yeso	47.13	2	17.51	1						
CrFe	Antropogénica	CrFe										
Cu	Antropogénica	Cu										
CuPb	Antropogénica	Cu-Pb	1.89	2								
CuZn	Antropogénica	Cu-Zn	2.25	1					3.55			2
CuZnO	Antropogénica	Cu-Zn-O	171.67	58	134.19	66	87.93	47	81.50			44
FeO	Antropogénica	FeO+SIL	44.01	5	61.50	5	3.86	2	9.49			2
FeO2	Antropogénica	FeO	17.26	3	32.99	4	31.44	7	17.36			6
FeO3	Antropogénica	FeO	7.98	1			12.33	1				
FeO4	Antropogénica	FeO	4.54	1			6.11	1				
FeZn	Antropogénica	Fe-Zn + SIL										
FeZnPbS	Antropogénica	Fe-Zn-Pb	72.64	5	39.46	6	72.28	13	14.33			6
Pb	Antropogénica	PbO										
Pb2	Antropogénica	PbO	733.15	37	318.83	39	483.63	39	514.26			43
PbCl	Antropogénica	Pb + SIL	1,490.58	503	984.79	486	1,291.99	535	1,147.85			550
PbPO	Antropogénica	PbO										
PbSiO	Antropogénica	Pb + SIL	49.74	7	26.94	5	59.29	8	39.00			8
PbSnSb	Antropogénica	Pb-Sb	53.13	3	24.39	3	18.83	2	54.45			11
PbSnSb2	Antropogénica	Pb-Sb	123.00	50	136.50	50	167.96	63	244.30			80
PbZn	Antropogénica	Zn-Pb	135.63	30	186.77	27	166.24	30	220.42			38
SiAlKO	Natural	Feldespato (ortoclasa)	408.01	20	291.34	19	180.68	11	255.15			14
SiAlKO2	Natural	Feldespato (ortoclasa)	15.05	2	1.34	1			7.47			4
SiAlO	Natural	Feldespato (ortoclasa)	778.89	37	124.46	14	155.88	14	597.88			27

## APÉNDICE A9 (Conclusión)

<b>Muestra Analizada:</b>	<b>062010-0303-04-R1</b>	<b>062010-0303-04-R2</b>	<b>062010-0303-04-R3</b>	<b>062010-0303-04-R4</b>
---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

Mineral	Tipo	Nombre final	Area (micron)	Particle Count						
SiAlO2	Natural	Feldespato (ortoclasa)							2.74	1
SiAlO3	Natural	Feldespato (ortoclasa)	347.74	26	143.59	22	120.85	22	268.03	25
SiAlOFe	Natural	Mica (glauconita)	54.90	4	15.43	4	19.21	3	80.39	8
SiAlOFe2	Natural	Anfibolita (gedrita)	1,750.52	418	1,178.95	409	1,316.87	416	1,082.36	364
SiAlOK	Natural	Feldespato (ortoclasa)	6,695.23	1,133	5,987.20	1,095	6,072.60	1,096	5,726.64	1,006
SiMgO	Natural	Anfibolita (antofilita)								
SiO	Natural	Cuarzo	231.92	7	1.83	2	17.00	3	15.86	4
SiO2	Natural	Cuarzo	2,110.37	136	1,185.23	137	1,055.84	111	1,192.09	110
SiO3	Natural	Cuarzo	41.03	6			0.15	1	1.06	1
SiOCa	Natural	Granate (grosularia)	214.85	19	17.13	5	34.94	9	39.34	9
SrSO	Natural	Celestita	4.42	1			16.30	1		
TiO	Antropogénica	TiO	10.08	9	0.91	1	3.10	2	1.17	4
TiO2	Antropogénica	TiO								
ZnPb	Antropogénica	Pb-Zn	106.69	11	90.52	11	72.43	11	96.55	11
ZnS	Antropogénica	ZnSO			7.92	1			2.50	1
ZnS2	Antropogénica	Esfalerita	98.50	3	56.55	3	4.22	1		
ZnSiO	Antropogénica	Zn+SIL	35.60	5	7.73	3	23.78	5	7.13	1
<b>Total</b>			<b>24,284.61</b>	<b>4,819</b>	<b>17,956.20</b>	<b>4,721</b>	<b>19,299.58</b>	<b>5,003</b>	<b>19,023.30</b>	<b>4,649</b>

ORIGEN NATURAL	18,557.48	13,876.09	14,404.74	14,336.89
ORIGEN ANTROPOGÉNICO	5,727.13	4,080.12	4,894.84	4,686.40
ORIGEN NATURAL	76.4%	77.3%	74.6%	75.4%
ORIGEN ANTROPOGÉNICO	23.6%	22.7%	25.4%	24.6%

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Gabriela Orozco Rivera

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE AEROSOL  
ATMOSFÉRICOS APLICANDO ANÁLISIS DE IMÁGENES ACOPLADO  
A SEM-EDS

Campo de Estudio: Química Analítica Ambiental.

### Biografía:

Datos Personales: Nacida en Torreón, Coahuila, el 6 de Octubre de 1968, hija de Felipe Orozco Ruelas y de María Graciela Rivera Novo.

Educación: Graduada del Instituto Tecnológico de la Laguna, como Ingeniero Industrial Químico en Diciembre de 1990.

Experiencia Profesional: Jefe de Investigación, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Servicios Especializados Peñoles S. A. de C. V. desde Agosto de 2012.

Investigador A, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Servicios Especializados Peñoles S. A. de C. V. Enero de 1998 – Agosto de 2012.

Jefe de Control de Calidad, Química del Rey S. A. de C. V. Agosto de 1995 – Diciembre de 1997

Ingeniero de Proceso, Gerencia Técnica y de Procesos, Química del Rey S. A. de C. V. Julio de 1991 – Julio de 1995.