

**ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL
MATERIAL PARTICULADO RESPIRABLE EN LA ZONA CARBONÍFERA DEL
DEPARTAMENTO DEL CESAR**

ANDREA JULIANA HERNÁNDEZ VILLAMIZAR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2012

**ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL
MATERIAL PARTICULADO RESPIRABLE EN LA ZONA CARBONÍFERA DEL
DEPARTAMENTO DEL CESAR**

ANDREA JULIANA HERNÁNDEZ VILLAMIZAR

Trabajo de aplicación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería Ambiental

Director:

NÉSTOR YESID ROJAS, PH.D.

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Universidad Nacional de Colombia

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A Dios, por ser la luz y la fortaleza en cada uno de mis días.

A mi familia por el apoyo y amor incondicional, en especial a mis padres por ser ejemplo de esfuerzo y constancia en el logro de las metas.

A mi tía Rosita, quien siempre me apoyó y ahora me acompaña desde el cielo.

A Luis Alberto, por su apoyo incondicional y por compartir los esfuerzos para la realización de este proyecto.

Al amor de mi vida, por acompañarme en el logro de esta importante meta.

AGRADECIMIENTOS

Al director de este trabajo, Néstor Y. Rojas, por su constante apoyo y orientación durante el desarrollo del proyecto.

A Corpocesar, por el apoyo brindado para la realización del proyecto a través de la información recopilada por el Sistema Especial de Vigilancia del Calidad del Aire de la zona carbonífera del Cesar (SEVCA_ZCC).

Al equipo técnico del SEVCA_ZCC por su constante esfuerzo por garantizar resultados confiables que permiten ser empleados en este tipo de estudios.

Al grupo de Investigación Geomática, Gestión y Optimización de Sistemas, por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
1 INTRODUCCIÓN.....	16
2 GENERALIDADES.....	18
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2.2 ESTADO DEL ARTE	24
2.3 OBJETIVO GENERAL	29
2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
2.5 MARCO TEÓRICO.....	29
2.5.1 Balances iónicos	31
2.5.2 Reconstrucción másica	31
2.5.3 Métodos para el análisis de relaciones espaciales y temporales de los componentes del material particulado	33
2.5.4 Modelos de receptor	35
3 METODOLOGÍA.....	40
3.1 PROCESAMIENTO Y SELECCIÓN DE LOS DATOS	40
3.2 EVALUACIÓN DE LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES IÓNICOS MEDIANTE BALANCE IÓNICO	43
3.3 RECONSTRUCCIÓN MÁSICA	43
3.4 PERFILES DE LAS ESTACIONES	45
3.5 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO EN CADA ESTACIÓN.....	45
3.6 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO.....	45
3.6.1 Matrices de correlación entre estaciones para cada componente	46
3.6.2 Cálculo de coeficientes de variación	46

3.6.3	Cálculo de coeficientes de divergencia	47
3.6.4	Condiciones meteorológicas y transporte regional	47
3.7	ANÁLISIS DE FACTORES.....	48
4	RESULTADOS	49
4.1	PROCESAMIENTO Y SELECCIÓN DE LOS DATOS	49
4.1.1	Comparación de elementos determinados mediante ICP-MS y XRF ...	52
4.1.2	Verificación de criterios de consistencia física	54
4.2	EVALUACIÓN DE LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES IÓNICOS MEDIANTE BALANCE IÓNICO	56
4.3	RECONSTRUCCIÓN MÁSCA	59
4.4	PERFILES DE LAS ESTACIONES	62
4.5	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO EN CADA ESTACIÓN.....	69
4.5.1	Estación ZM1 La Loma Centro	69
4.5.2	Estación ZM4 (Las Palmitas)	70
4.5.3	Estación ZM7 (Plan Bonito)	71
4.5.4	Estación ZM9 (La Jagua Vía).....	72
4.5.5	Estación ZM11 (Minguillo).....	74
4.5.6	Estación ZM13 (El Hatillo).....	74
4.6	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO.....	75
4.6.1	Matrices de correlación entre estaciones para cada componente	75
4.6.2	Cálculo de coeficientes de variación	80
4.6.3	Cálculo de coeficientes de divergencia	82
4.6.4	Condiciones meteorológicas y transporte regional	83
4.7	ANÁLISIS DE FACTORES.....	84
	CONCLUSIONES	92
	RECOMENDACIONES	95
	BIBLIOGRAFÍA	96
	ANEXOS	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Equipos empleados para el muestreo del material particulado (PM ₁₀).....	22
Tabla 2 Concentraciones de material particulado (PM ₁₀) en los filtros analizados (µg/m ³).....	22
Tabla 3 Análisis realizados en el DRI.....	23
Tabla 4 Resumen de número de estaciones y muestras en estudios de caracterización en zonas de minería.....	28
Tabla 5 Identificación de fuentes.....	37
Tabla 6 Alternativas para los factores para la reconstrucción másica.....	44
Tabla 7 Valores <i>p</i> de la prueba de Kruskal-Wallis para los resultados de XRF	50
Tabla 8 Valores <i>p</i> de la prueba de Kruskal-Wallis para los resultados de ICP-MS51	
Tabla 9 Valores <i>p</i> de la prueba Kruskal-Wallis para los resultados del análisis de iones.....	51
Tabla 10 Valores <i>p</i> de la prueba Kruskal-Wallis para los resultados del análisis de carbono	51
Tabla 11 Comparación de elementos determinados mediante ICP-MS y XRF (Valores en µg/filtro)	53
Tabla 12 Criterios de consistencia	55
Tabla 13 Contribuciones del blanco al sodio soluble en filtros de 47 mm.	59
Tabla 14 Cargas de los factores extraídos	85
Tabla 15 Principales constituyentes del material particulado (contribuciones en %)	90
Tabla 16 Comparación de niveles de componentes del material particulado en Bogotá y la zona carbonífera del Cesar	91
Tabla 17 Elementos minoritarios.....	110

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Áreas fuente de contaminación según resolución 335 de 2011	19
Ilustración 2 Ubicación del Sistema Especial de Vigilancia de la Calidad del Aire de la zona carbonífera del Cesar	20
Ilustración 3 Distribución de las estaciones seleccionadas para el análisis de caracterización química.....	21
Ilustración 4. Concentración de componentes de material particulado en filtros blancos.....	49
Ilustración 5 Comparación de concentración de plomo mediante ICP-MS y XRF .	53
Ilustración 6 Porcentaje de diferencia relativa vs. concentración de Pb según ICPMS (Valor absoluto).....	54
Ilustración 7 Comparación de componentes iónicos	56
Ilustración 8 Porcentaje másico reconstruido según alternativas de reconstrucción 1, 2 y 3	60
Ilustración 9 Porcentaje másico reconstruido vs. concentración promedio	61
Ilustración 10 Porcentaje másico reconstruido vs. concentración promedio de hierro	64
Ilustración 11 Concentración y porcentaje promedio de componentes mayoritarios	66
Ilustración 12 Concentración y porcentaje promedio de componentes minoritarios del material particulado	67
Ilustración 13 Concentraciones diarias titanio, hierro, calcio y manganeso en la estación ZM1 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70
Ilustración 14 Concentraciones diarias titanio, hierro, calcio y manganeso en la estación ZM4 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	71
Ilustración 15 Niveles diarios de componentes en la estación ZM7 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	72
Ilustración 16 Niveles diarios de componentes en la estación ZM9 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	73
Ilustración 17 Concentraciones diarias de zinc y plomo en la estación ZM9 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	73

Ilustración 18 Concentraciones diarias de componentes en la estación ZM11 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	74
Ilustración 19 Concentraciones diarias de componentes en la estación ZM13 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	75
Ilustración 20 Coeficiente de correlación amonio	76
Ilustración 21 Niveles diarios de amonio	76
Ilustración 22 Coeficiente de correlación nitratos	77
Ilustración 23 Niveles diarios de nitratos	78
Ilustración 24 Coeficientes de correlación plomo	78
Ilustración 25 Niveles diarios de plomo	79
Ilustración 26 Coeficientes de correlación sulfatos.....	79
Ilustración 27 Niveles diarios de sulfatos	80
Ilustración 28 Coeficientes de variación	80
Ilustración 29 Niveles diarios de sodio soluble	81
Ilustración 30 Coeficientes de divergencia	82
Ilustración 31 Trayectorias inversas	83
Ilustración 32 Rosa de vientos	84
Ilustración 33 Dendograma del análisis de conglomerados para la matriz de puntuaciones.....	86
Ilustración 34 Convenciones	104
Ilustración 35 Estación ZM1 - Alternativa 1	104
Ilustración 36 Estación ZM4 - Alternativa 1	104
Ilustración 37 Estación ZM7 - Alternativa 1	105
Ilustración 38 Estación ZM9 - Alternativa 1	105
Ilustración 39 Estación ZM11 - Alternativa 1	105
Ilustración 40 Estación ZM13 - Alternativa 1	106
Ilustración 41 Estación ZM1 - Alternativa 2	106
Ilustración 42 Estación ZM4 - Alternativa 2	106
Ilustración 43 Estación ZM7 - Alternativa 2	107
Ilustración 44 Estación ZM9 - Alternativa 2	107
Ilustración 45 Estación ZM11 - Alternativa 2	107

Ilustración 46 Estación ZM13 - Alternativa 2	108
Ilustración 47 Estación ZM1 - Alternativa 3	108
Ilustración 48 Estación ZM4 - Alternativa 3	108
Ilustración 49 Estación ZM7 - Alternativa 3	109
Ilustración 50 Estación ZM9 - Alternativa 3	109
Ilustración 51 Estación ZM11 - Alternativa 3	109
Ilustración 52 Estación ZM13 - Alternativa 3	110
Ilustración 53 Perfiles de composición estación ZM1	111
Ilustración 54 Perfiles de composición estación ZM4.....	112
Ilustración 55 Perfiles de composición estación ZM9.....	113
Ilustración 56 Perfiles de composición estación ZM9.....	114
Ilustración 57 Perfiles de composición estación ZM11	115
Ilustración 58 Perfiles de composición estación ZM13.....	116

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A.	ALTERNATIVAS DE RECONSTRUCCIÓN MÁSCA	104
ANEXO B.	PERFILES DE LAS ESTACIONES	110
ANEXO C.	MATRICES DE CORRELACIÓN ENTRE COMPONENTES.....	117

RESUMEN

TITULO: Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar*

AUTOR: Andrea Juliana Hernández Villamizar**

PALABRAS CLAVE: minería de carbón a cielo abierto, caracterización de material particulado, contaminación atmosférica.

DESCRIPCIÓN:

Se analizaron las características químicas del material particulado presente en el aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar, área que se encuentra afectada por los impactos de la minería de carbón a cielo abierto. El análisis realizado tuvo como objetivo determinar la homogeneidad de las características del material particulado en el aire ambiente de la zona mediante el análisis de la variación espacial de las composiciones del material particulado de las diferentes estaciones del Sistema Especial de Vigilancia de la Calidad del Aire de la zona carbonífera del Cesar. Se emplearon datos de caracterización química suministrados por la autoridad ambiental del Cesar, Corpocesar, que incluyeron análisis de metales, iones, carbono orgánico y elemental. Los métodos estadísticos empleados incluyeron análisis de correlación entre componentes y entre estaciones, el cálculo de coeficientes de variación y divergencia, el análisis de factores y el análisis de conglomerados. Los análisis de caracterización química realizados presentaron porcentajes de reconstrucción másica promedio que variaron entre 35 y 64%, lo cual evidencia la importancia de las contribuciones de las especies no cuantificadas. Los resultados permitieron encontrar diferencias en el aporte de las fuentes que contribuyen al material particulado de las estaciones de la zona. La mayor contribución de material geológico se presentó en las estaciones de mayores concentraciones ZM9 (La Jagua Vía) y ZM7 (Plan Bonito). Los niveles de materia orgánica y carbono elemental en las diferentes estaciones fueron superiores a los niveles de la estación de fondo, evidenciando la influencia de fuentes de combustión al aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar que afectan en mayor medida a ZM9 (La Jagua Vía) y ZM4 (Las Palmitas). Esta última registra la mayor contribución porcentual de materia orgánica y carbono elemental al material particulado con 33% y 8% respectivamente.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Néstor Yesid Rojas

ABSTRACT

TITLE: Spatial variability analysis of particulate matter components al Cesar coal mining zone.*

AUTHOR: Andrea Juliana Hernández Villamizar**

KEYWORDS: opencast coal mining, particulate matter characterization, air pollution.

DESCRIPTION:

In the present work, analysis of chemical characterization data of particulate matter in the coal industry region of Cesar was conducted, given the environmental effects of open coal mining in the area. The main goal of this work was to analyze the composition of particulate matter in the region through the analysis of its spatial variability throughout the different air quality monitoring stations in Cesar's coal industry region. Chemical characterization data used in this study were provided by Corpocesar and included metal, ion and carbon analyses. On the other hand, the statistical tools employed in this work were the following: correlation analysis between particulate matter components and monitoring stations, variation and divergence coefficient calculations as well as factor and cluster analyses. The results from the chemical characterization analysis showed that the average reconstructed mass in percentage varied from 35% to 64%, which revealed the key role played by the non-quantified species in the composition of particulate matter in the area. Particularly, geologic material showed meaningful contributions in the stations where concentrations were highest: ZM9 (La Jagua Vía) and ZM7 (Plan Bonito). Additionally, the levels of organic matter as well as elemental carbon in the different stations were found higher relative to the reference station. Furthermore, the results showed that combustion sources had their strongest impact in the quality of the air in stations ZM9 (La Jagua Vía) and ZM4 (Las Palmitas), being the latter the one with the highest percentage contribution to particulate matter by organic matter and elemental carbon (33% and 8%, respectively).

* Graduation project

** Faculty of Physical-chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: Néstor Yesid Rojas

1 INTRODUCCIÓN

La zona céntrica del Cesar es un importante centro de explotación de carbón en el país, la operación minera se realiza a cielo abierto lo cual genera impactos ambientales significativos principalmente relacionados con el recurso aire.

La autoridad ambiental del Cesar, Corpocesar, ha mantenido el área aledaña a la explotación minera bajo constante vigilancia a través del Sistema Especial de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Zona Carbonífera del Cesar, SEVCAZCC.

Con el interés de estudiar las características del material particulado de la zona, Corpocesar realizó la caracterización química del material particulado de algunas estaciones de la red durante el periodo comprendido entre noviembre de 2010 y marzo de 2011.

La información de caracterización química permite obtener información sobre el origen de las partículas y las fuentes que afectan la calidad del aire, lo cual es fundamental para que la autoridad ambiental pueda establecer medidas que permitan mejorar la calidad del aire de las comunidades.

Corpocesar, tiene contemplado continuar con la realización de análisis de caracterización química. Sin embargo, es necesario optimizar los recursos destinados a este propósito. Por lo tanto, debe hacerse un análisis detallado de los resultados de la caracterización ya realizada, con el fin de seleccionar con más elementos de juicio las estaciones prioritarias y los análisis que deben incluirse en próximos ejercicios de caracterización de material particulado.

El objetivo de este proyecto es evaluar los datos obtenidos a partir de la caracterización del material particulado respirable y determinar el grado de homogeneidad en las características químicas del material particulado respirable presente en el aire ambiente de la zona minera, estableciendo si este contaminante proviene del mismo tipo de fuentes al ser muestreado en todas las

estaciones de la zona o si pueden existir fuentes de influencia local en algunas de ellas.

Para alcanzar el objetivo propuesto, se empleó un conjunto de análisis estadísticos, tales como la correlación entre componentes y entre estaciones, el cálculo de coeficientes de variación y divergencia, el análisis de factores y el análisis de conglomerados o *cluster analysis*, como se conoce en inglés. Como se observará en el capítulo de resultados, los análisis realizados permitieron encontrar similitudes entre las estaciones ZM1 (La Loma Centro), ZM7 (Plan Bonito) y ZM13 (El Hatillo) y comportamientos con características particulares en las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM9 (La Jagua Vía).

2 GENERALIDADES

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

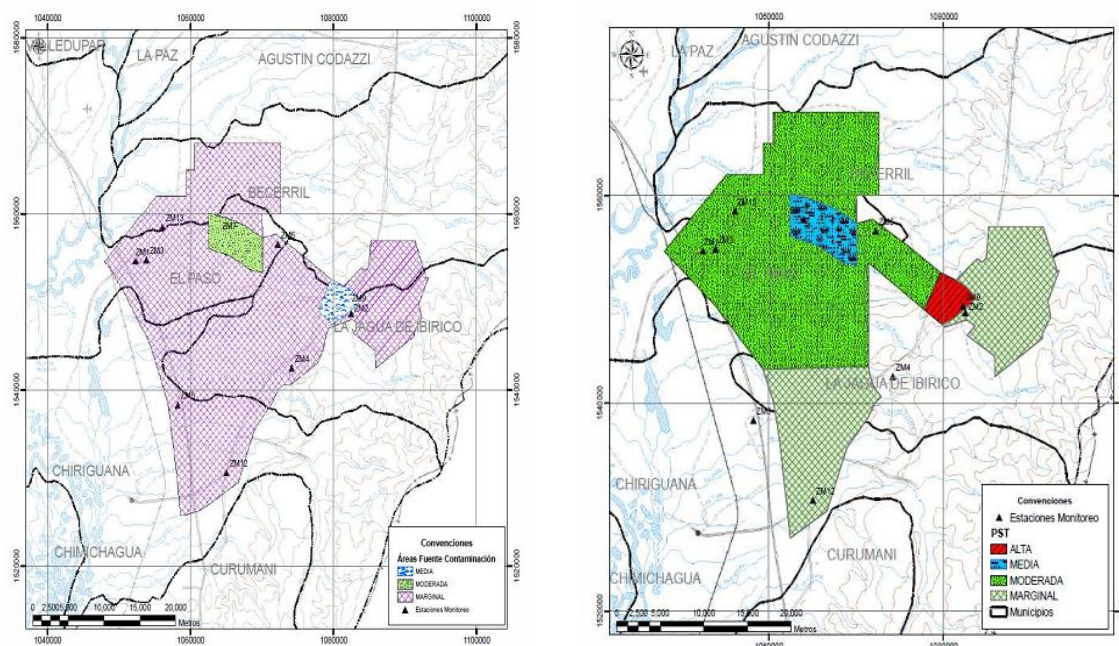
La zona céntrica del departamento del Cesar contribuye con cerca del 48% de la producción nacional de carbón. La operación minera se realiza a cielo abierto e incluye actividades tales como remoción del suelo, perforación y voladura, cargue, transporte y disposición de material estéril, remoción, cargue, transporte y almacenamiento de carbón, las cuales generan importantes emisiones de material particulado al aire. Además, en la zona existen otras fuentes de emisión de material particulado tales como quema de residuos sólidos, resuspensión de polvo en las vías e incendios forestales. Estas emisiones son de particular interés, dada la fuerte asociación que se ha encontrado internacionalmente entre el material particulado y los indicadores de morbilidad y mortalidad de la población. (Brook *et al.*, 2004)

Debido a que las concentraciones de material particulado en el aire de la zona minera sobrepasan con frecuencia los límites establecidos para promedio anual y promedios diarios, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, MADS, clasifica anualmente el área de influencia de algunas estaciones de monitoreo como área fuente de contaminación de la calidad del aire ambiente. De acuerdo con la Resolución 335 de 2011 del MADS, en la zona carbonífera del Cesar existe una estación cuyas concentraciones de material particulado menor a 10 μm (PM_{10}) cumplen las condiciones para clasificar la zona como área fuente de contaminación media; una estación la clasifican como área fuente de contaminación moderada; y ocho estaciones, como área de contaminación marginal, tal como se presenta en la Ilustración 1.

La autoridad ambiental del Cesar, Corpocesar, consciente de la problemática asociada a tan importante actividad industrial, ha mantenido el área aledaña a la explotación minera bajo constante vigilancia, para lo cual diseñó el Sistema Especial de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Zona Carbonífera del Cesar.

Este sistema ha recopilado información relacionada con la calidad del aire ambiente de la zona minera desde el año 2007 y vigila el cumplimiento normativo de los contaminantes criterio partículas suspendidas totales PST, material particulado respirable PM_{10} y partículas finas $PM_{2.5}$. La Ilustración 2 presenta la ubicación de las dieciséis estaciones de monitoreo que conforman el sistema de vigilancia.

Ilustración 1 Áreas fuente de contaminación según resolución 335 de 2011



a) Mapa área fuente- PM10

b) Mapa área fuente – Partículas suspendidas totales (PST)

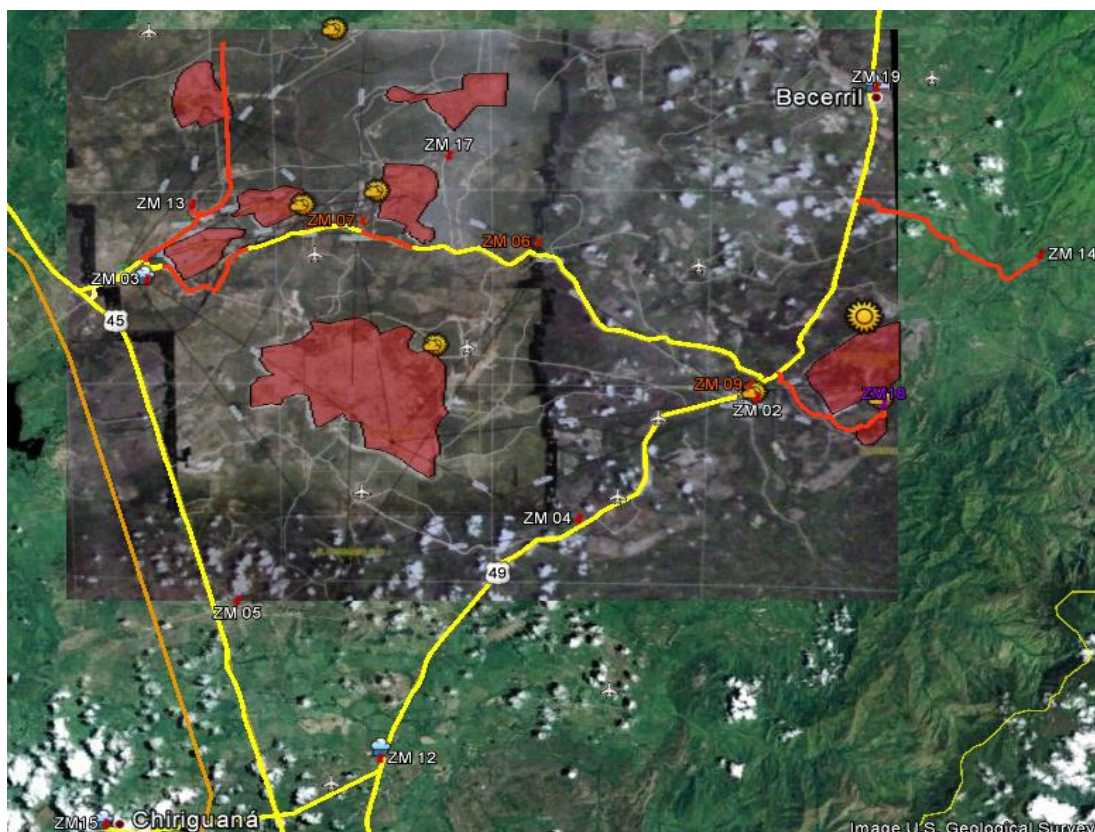
Fuente: Resolución 335 del MADS

Durante la operación del sistema de vigilancia, Corpocesar ha realizado análisis del material recolectado en los filtros, con el objetivo de estudiar sus características químicas y explorar la posibilidad de establecer la contribución de las diferentes fuentes de emisión.

Como un primer acercamiento a la caracterización de los contaminantes presentes en el material particulado, se realizaron análisis mineralógicos y análisis de distribución de tamaños para cinco de las estaciones del sistema durante el primer

semestre de 2009, encontrando principalmente partículas carbonosas, polvo y cuarzo con distribución similar para cada uno de los meses analizados.

Ilustración 2 Ubicación del Sistema Especial de Vigilancia de la Calidad del Aire de la zona carbonífera del Cesar



Fuente: SEVCAZCC

Posteriormente, con el interés de complementar la información existente sobre las características del material particulado de la zona, y siguiendo los lineamientos del documento de la Política de Prevención y Control de la contaminación del aire (2010), se realizó la caracterización química de 75 filtros de ocho estaciones de monitoreo de material particulado PM_{10} durante el periodo comprendido entre Noviembre de 2010 y Marzo de 2011.

Ilustración 3 Distribución de las estaciones seleccionadas para el análisis de caracterización química



Fuente: El autor

En la Ilustración 3 se presenta la distribución espacial de las estaciones que fueron seleccionadas para el proceso de caracterización química. Para las estaciones La Loma Centro, El Hatillo, Plan Bonito, La Jagua Vía, Minguillo y Las Palmitas, se realizaron los análisis sobre filtros de cuarzo, correspondientes a equipos de alto volumen. Para las estaciones La Jagua Centro y Boquerón, los análisis se realizaron sobre filtros de cuarzo de 47 mm, correspondientes a equipos de bajo volumen. La Tabla 1 presenta un resumen de las características de los equipos empleados para el muestreo del material particulado.

La selección de las muestras fue realizada por el operador del SEVCAZCC incluyendo filtros de monitoreos simultáneos de todas las estaciones que realizaban monitoreo de PM_{10} mediante equipos de alto volumen.

Para los equipos de bajo volumen el tamaño de la muestra de 24 horas tomada en los filtros de 47 mm no es suficiente para realizar todos los análisis de caracterización química, por lo cual se seleccionaron dos filtros de concentraciones similares y fechas cercanas para completar el mismo conjunto de análisis realizados a los filtros de alto volumen. Considerando las limitaciones para estos tipos de filtros, se seleccionaron entre las estaciones que monitorean PM_{10} empleando equipos de bajo volumen, las dos estaciones que presentan mayores niveles de material particulado, ZM2 (La Jagua Centro) y ZM6 (Boquerón). La

Tabla 2 presenta las concentraciones de los filtros que fueron seleccionados para la caracterización química.

Tabla 1 Equipos empleados para el muestreo del material particulado (PM₁₀)

Estación	Equipo	Fabricante	Flujo de operación
ZM1 (La Loma Centro)	Alto volumen	Wedding	1.02-1.24 (m ³ /min)
ZM13 (El Hatillo)	Alto volumen	Tisch	1.02-1.24 (m ³ /min)
ZM9 (La Jagua Vía)	Alto volumen	Tisch	1.02-1.24 (m ³ /min)
ZM7 (Plan Bonito)	Alto volumen	Andersen Graseby	1.02-1.24 (m ³ /min)
ZM11 (Minguillo)	Alto volumen	Wedding	1.02-1.24 (m ³ /min)
ZM2 (La Jagua Centro)	Bajo volumen (Partisol plus 2025)	Thermo	15.8- 17.5 (l/min)
ZM6 (Boquerón)	Bajo volumen (PQ100)	BGI Incorporated	15.8- 17.5 (l/min)

Fuente: El autor

Tabla 2 Concentraciones de material particulado (PM₁₀) en los filtros analizados (µg/m³)

Fecha/ Estación	ZM1 (La Loma Centro)	ZM4 (Las Palmitas)	ZM7 (Plan Bonito)	ZM9 (La Jagua Vía)	ZM11 (Minguillo)	ZM13 (El Hatillo)	ZM2 (La Jagua Centro)	ZM6 (Boquerón)
23/11/2010	55.36	26.93	55.62	102.03		21.94	35.83	
26/11/2010							34.17	
23/12/2010	43.12	30.18	59.21	117.34	16.26	40.11	36.25	45.61
26/12/2010							22.08	34.10
13/01/2011	49.13	60.84	60.24	93.32	16.37	45.65	87.50	75.28
16/01/2011							99.75	113.90
28/01/2011							49.17	58.76
31/01/2011	81.47	60.95	151.00	149.47	18.81	75.41	67.50	37.59
09/02/2011							47.08	65.75
12/02/2011	50.05	47.88	119.08	70.66	33.16	70.59	46.25	61.43
18/02/2011							44.35	
21/02/2011								27.67
27/02/2011	33.23		71.50	59.85		25.15	41.25	16.72
02/03/2011							38.75	
05/03/2011	54.76	35.95	103.13	86.11	20.16	40.82	57.32	50.97
08/03/2011							38.75	
11/03/2011	37.67	21.38	55.42	53.20	16.81	46.68	30.42	39.67
14/03/2011								31.80
20/03/2011								53.13

Fuente: El autor.

La caracterización química fue realizada por el laboratorio del *Desert Research Institute* (DRI) e incluyó análisis de elementos, iones, carbono orgánico y carbono elemental. El tipo de análisis realizado fue seleccionado teniendo en cuenta que, generalmente, el análisis de elementos, iones (cloruros, nitratos, sulfatos, amonio, sodio soluble y potasio soluble), carbono orgánico y elemental son suficientes para

contabilizar la mayor parte de la masa de partículas (Watson, 2002). La Tabla 3 detalla las especies analizadas y las técnicas empleadas.

Tabla 3 Análisis realizados en el DRI.

Técnica		Especies analizadas
Elementos	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	<u>Ba</u> , <u>La</u> , <u>Ce</u> , Pr, Nd, <u>Sm</u> , <u>Eu</u> , Gd, <u>Tb</u> , Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, <u>Pb</u> , Th, U.
	Fluorescencia de rayos X (XRF)	S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, <u>Ba</u> , <u>La</u> , <u>Ce</u> , <u>Sm</u> , <u>Eu</u> , <u>Tb</u> , Hf, Ta, W, Ir, Au, Hg, Tl, <u>Pb</u> , U.
Iones	Cromatografía iónica (IC) Espectrofotometría de absorción atómica (AAS) Colorimetría (AC)	Cloruros, Nitratos, Sulfatos Sodio soluble, Potasio soluble Amonio
Carbono	<i>Interagency Monitoring of Protected Visual Environments thermal evolution protocol.</i> (IMPROVE)(Chow <i>et al.</i> , 2001)	Carbono orgánico, Carbono elemental

Fuente: El Autor

El conocimiento de las fuentes que afectan la calidad del aire es fundamental para que la autoridad ambiental pueda establecer medidas de mitigación efectivas, que realmente permitan mejorar la calidad del aire de las comunidades. Los datos obtenidos del proceso de caracterización pueden brindar información importante que puede contribuir al entendimiento de los procesos de generación y transporte del material particulado en la zona carbonífera del Cesar, encontrando relaciones entre la composición química de las diferentes estaciones y estableciendo si existen factores comunes que expliquen la variación de las mediciones realizadas.

Dentro del proyecto de operación del sistema de vigilancia, se tiene contemplado continuar con la realización de análisis de caracterización química, por lo cual el análisis de los datos recopilados es prioritario para asegurar la optimización de los recursos de la entidad, mediante la identificación de estaciones que se vean afectadas por el mismo tipo de fuentes y de esta forma seleccionar adecuadamente las estaciones a estudiar y los análisis que deben realizarse.

Es necesario, entonces, realizar una evaluación de los datos obtenidos en el proceso de caracterización del material particulado respirable, que permita determinar si existe homogeneidad en las características químicas del material particulado respirable presente en el aire ambiente de las estaciones analizadas o si existen estaciones cuya calidad de aire se ve influenciada por fuentes particulares.

Este trabajo de aplicación intentará resolver la pregunta: ¿Existe homogeneidad en las características del material particulado presente en el aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar? Si así es, ¿puede atribuirse toda la contaminación del aire por material particulado a la actividad minera o existen otras actividades que hagan una contribución significativa con respecto a las demás?

2.2 ESTADO DEL ARTE

La caracterización química del material particulado varía de acuerdo con las fuentes de las partículas y a las condiciones de su dispersión (Celis, 2004). Por consiguiente, puede proporcionar información importante sobre su origen (Murphy, 2007). A través del uso de modelos de receptor, es posible inferir las contribuciones de los diferentes tipos de fuentes contando con información sobre la composición química de los receptores (muestreadores de aire ambiente) e información sobre los perfiles (composición química) de las posibles fuentes de emisión.

Generalmente, las redes de monitoreo de calidad de aire de cumplimiento normativo no están diseñadas para la realización de estudios de modelos de receptor. Sin embargo, se puede obtener información sustancial de análisis químicos de filtros archivados mediante el establecimiento de los componentes mayoritarios del material particulado, lo cual puede ayudar a priorizar los esfuerzos para la adecuada caracterización de las fuentes y el diseño adecuado de la red (Watson, 2002). Además, el análisis de los resultados de los estudios de caracterización de material particulado permite obtener información inicial

relacionada con las relaciones espaciotemporales del material particulado y sus principales componentes en las áreas de estudio, lo cual provee una identificación de las fuentes comunes y el impacto de fuentes regionales y locales que pueden direccionar futuras investigaciones sobre el transporte regional del material particulado y estrategias potenciales para el control efectivo del contaminante (Sarnat *et al.* 2010).

En diferentes ciudades del mundo se han realizado estudios de caracterización del material particulado con el fin de identificar sus fuentes, sus contribuciones y entender la situación de contaminación por material particulado. Celis *et al.* (2004) analizaron la composición química del material particulado PM₁₀ en la ciudad de Chillán, Chile, considerando su variabilidad espacial y temporal, encontrando patrones de distribución de los componentes de las partículas respirables en función de la actividad antropogénica y claras variaciones temporales entre los meses cálidos y los fríos.

Hagler *et al.* (2007) estudiaron la influencia antropogénica regional y local en el material particulado fino (PM_{2.5}) en Hong Kong, encontrando diferencias significativas entre los sitios estudiados, indicando variabilidad espacial en la exposición de la población, y concluyendo que Hong Kong es impactada por fuentes locales.

Sarnat *et al.* (2010) realizaron una evaluación de la variabilidad espacial y temporal de los componentes del material particulado fino (PM_{2.5}) en tres ciudades de Palestina, Jordania e Israel. La metodología aplicada en este estudio incluyó resúmenes estadísticos, análisis de correlación, coeficientes de variación, análisis de divergencia, análisis de factores y análisis de trayectoria. A pesar de la cercanía de los sitios analizados en este estudio, se encontraron diferencias importantes en carbono elemental y en menor grado en carbono orgánico, indicando contribuciones de fuentes locales.

Las anteriores son solo algunas referencias de los múltiples estudios que han sido realizados sobre caracterización de material particulado e identificación de fuentes

en áreas urbanas. En cuanto a la caracterización del material particulado en zonas de minería a cielo abierto, se han realizado algunos estudios principalmente en India, dada su importante producción de carbón.

Rawat (1982) analizó las características fisicoquímicas del polvo respirable en una mina de carbón, determinando Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn, Zn, Cd y Ni mediante absorción atómica y, a través de difracción de rayos X (XRD), estudió la presencia de minerales, con el fin de evaluar las causas de enfermedades respiratorias en los trabajadores de ambientes mineros.

Sinha *et al.* (1996) caracterizaron el material particulado emitido por las vías de acarreo, las cuales se estima que contribuyen entre un 75 y 80% al polvo fugitivo emitido por una mina de carbón a cielo abierto. Determinaron la distribución de tamaños, fracciones solubles en benceno y los elementos traza mediante absorción atómica. A través de factores de enriquecimiento, establecieron que hierro, níquel y cobalto provenían de fuentes geológicas, mientras que los elementos traza, incluyendo plomo, zinc, cobre, cromo y magnesio, podían ser atribuidos a fuentes antropogénicas. Mediante un análisis de factores, determinaron las principales fuentes que parecían contribuir a los elementos traza, incluyendo erosión del suelo, emisiones de vehículos, corrosión metálica y desgaste de las llantas.

Pless *et al.* (2000) analizaron los niveles de PM₁₀ en comunidades cercanas a minas de carbón a cielo abierto en el noreste de Inglaterra. Dentro de este estudio se empleó SEM-EDX y la caracterización del material particulado incluyó tamaño, forma, esfericidad y tipo de partícula (pizarra o esquisto -indicador de partículas derivadas de la minería-, hollín, cenizas, carbón, material biológico, cuarzo y otros). Los resultados sugirieron que el esquisto o pizarra era un contribuyente apreciable del material particulado en las comunidades adyacentes.

Jones *et al.* (2001) realizaron la caracterización de partículas dentro y en las proximidades de una mina de carbón a cielo abierto en South Wales, UK. Mediante FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*), se encontró que

el polvo de las minas de carbón consiste principalmente de partículas emitidas por vehículos y granos de minerales y cerca del 95% del PM_{10} en el aire ambiente corresponde a partículas emitidas por vehículos, lo cual puede corresponder a la maquinaria diesel que opera en la mina y a otras fuentes como la cercana zona industrial de Port Talbot y una vía de alto flujo vehicular (autopista M4). Determinaron la composición mineralógica del PM_{10} a través de SEM-EDX y TEM-EPXMA, encontrando una composición variable, compleja y heterogénea. Adicionalmente, empleando análisis de imágenes a partir de FESEM, determinaron la distribución de tamaños, encontrando que el 98.5% de las partículas colectadas dentro del *pit* y el 99.5% de las partículas colectadas por fuera del *pit* eran de tamaños menores a $2.5\mu m$.

Ghose y Majee (2007) evaluaron la contaminación debida a minería de carbón a cielo abierto y las características del material suspendido en Jharia Coalfield, India. Determinaron la distribución de tamaño, el material soluble en benceno y aniones en el material suspendido recolectado en seis estaciones de monitoreo dentro del área de trabajo en la mina y cinco estaciones de monitoreo de aire ambiente, incluyendo dos estaciones en área industrial, dos en área residencial y una en área sensible. La fracción respirable de las partículas suspendidas, las concentraciones de aniones y el material soluble en benceno encontraron altos y alarmantes para la salud humana, considerándose como fuentes de material soluble en benceno la quema de carbón, las voladuras y el movimiento de vehículos.

Dubey et al. (2012) realizaron mediciones de metales traza en áreas de minería de carbón en India. Mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA), determinaron Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Pb y Ni y emplearon análisis de factores y factores de enriquecimiento para analizar las fuentes y sus contribuciones al material particulado.

Huertas *et al.* (2012) realizaron la caracterización de partículas de filtros de 16 filtros de PM_{10} y 30 filtros de PST de 15 estaciones de monitoreo del Sistema Especial de Vigilancia de Calidad de Aire de la Zona Carbonífera del Cesar,

incluyendo morfología, distribución de tamaño de partículas y composición elemental determinada mediante SEM- EDS (Microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría dispersiva de rayos X) y XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). Encontraron que los principales elementos presentes en las partículas eran C (presente como grafito), O asociado con calcita -CaCO_3 , K y Si (en forma de SiO_2). La similitud en la composición entre el suelo regional y las partículas no permitió determinar si las partículas se originan dentro de las minas o cerca de las estaciones de monitoreo.

Tabla 4 Resumen de número de estaciones y muestras en estudios de caracterización en zonas de minería.

Estudio	Muestras por estación	Número de estaciones	Duración de cada muestreo
Rawat (1982)	16	3	Muestras tomadas inmediatamente después de la perforación.
Sinha y Banerjee (1996)	8	5	1 semana
Pless <i>et al.</i> (2000)	6	8	1 semana (caracterizaron 100 partículas por muestra)
	24	2	1 semana (caracterizaron 100 partículas por muestra)
Jones <i>et al.</i> (2001)	1	3	6 horas
Ghose y Majee (2007)	32	5	24 horas en tres periodos de 8 horas (06:00-14:00, 14:00-22:00, 22:00-06:00)
Dubey <i>et al.</i> (2012)	27	31	24 horas
Huertas <i>et al.</i> (2012)	3	15	24 horas

Fuente: El autor

Según la revisión bibliográfica realizada y los estudios citados por Angulo (2011), se observa que, si bien existen estudios sobre caracterización de partículas en áreas de minería a cielo abierto, algunos estudios se centran únicamente en los aspectos de distribución de tamaño y morfología (Jones *et al.*, 2001, Pless *et al.*, 2000), otros tienen un enfoque relacionado con la salud ocupacional en los ambientes mineros (Rawat, 1982), otro realiza la caracterización del material emitido por las vías de acarreo y finalmente Ghose (2007) realiza un acercamiento a la composición química del material suspendido en el aire ambiente de

comunidades cercanas al área de explotación minera, pero incluyendo sólo análisis de aniones y material soluble en benceno.

A diferencia del gran número de estudios que han sido realizados para áreas urbanas, para áreas adyacentes a operaciones de minería de carbón a cielo abierto no se observaron estudios que hayan realizado una caracterización del material particulado respirable presente en el aire ambiente que incluya los componentes suficientes para contabilizar la mayoría de la masa de partículas (generalmente elementos, iones, carbono orgánico y elemental) ni que emplee este conjunto de datos para identificar contribuciones de diferentes fuentes.

2.3 OBJETIVO GENERAL

Determinar la homogeneidad de las características del material particulado en el aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar mediante el análisis de la variación espacial de las composiciones del material particulado.

2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Seleccionar el conjunto de datos a emplear para el análisis de acuerdo con la consistencia de los datos obtenidos en la caracterización química.
- ✓ Establecer los perfiles de composición química del material particulado en las estaciones caracterizadas.
- ✓ Identificar las relaciones entre estaciones de acuerdo con la composición química del material particulado.
- ✓ Determinar la existencia de contribuciones de fuentes particulares de material particulado en las estaciones analizadas.

2.5 MARCO TEÓRICO

El material particulado es cualquier sustancia, con la excepción del agua pura, que exista como sólido o líquido en la atmósfera a condiciones normales y cuyo tamaño varíe aproximadamente entre 2 nm y 100 µm (Seinfeld y Pandis, 2006,

Hinds, 2004). Entre los constituyentes atmosféricos, el material particulado es único en su complejidad. Es el resultado no solo de emisiones directas sino también de emisiones de ciertos gases que condensan directamente como partículas o que, a través de transformaciones químicas, se convierten en especies que condensan como partículas. Una descripción completa de las partículas atmosféricas requiere especificación no solo de su concentración sino también de su tamaño, composición química, fase y morfología (Seinfeld y Pandis, 2006).

La mayoría de partículas encontradas son mezclas químicas complejas (Hinds, 1997). Su composición química depende de su fuente u origen y de su historia atmosférica subsecuente y, debido a la gran variedad de fuentes, la formación de partículas secundarias y el comportamiento atmosférico las partículas pueden contener cientos de especies químicas diferentes (Godish, 1997).

Los aerosoles troposféricos contienen sulfatos, amonio, nitratos, sodio, cloro, metales traza, material carbonoso, elementos geológicos y agua (Seinfeld y Pandis, 2006). Los principales componentes en la mayoría de áreas urbanas incluyen material geológico (óxidos de aluminio, silicio, calcio, titanio y hierro), materia orgánica (carbono orgánico que consiste de cientos de diferentes componentes), carbono elemental, sulfatos, nitratos y amonio (Chow, 1995).

Gran parte de los estudios de caracterización química de material particulado incluyen análisis de elementos, iones (cloruros, nitratos, sulfatos amonio, sodio soluble, potasio soluble) carbono orgánico y carbono elemental. Una de las primeras fases del análisis de datos de este tipo de estudios consiste en la evaluación de la representatividad de la caracterización realizada, para lo cual son empleados los balances iónicos y la reconstrucción másica.

Los datos resultantes de los estudios de caracterización son analizados a través de diferentes métodos, con el fin de estudiar las relaciones espaciales y temporales de los componentes químicos y determinar las fuentes que contribuyen al material particulado.

A continuación se describen los balances iónicos, métodos de reconstrucción másica, métodos de análisis de relaciones espaciales y temporales de los componentes del material particulado empleados en estudios de caracterización química y los métodos empleados para la identificación de fuentes de partículas a partir de la composición química del material particulado en el aire ambiente.

2.5.1 Balances iónicos

Maxwell-Meier *et al.* (2004) expresaron que el cálculo del balance de cargas de cationes y aniones puede dar indicios relacionados con las reacciones químicas entre gases ácidos y aerosol mineral y, con ciertas consideraciones, puede dar un estimado de la completa medición de los constituyentes iónicos del aerosol. Los balances iónicos han sido empleados en diferentes estudios de caracterización de material particulado, Cheng *et al.* (2000) incluyeron dentro del estudio de las características químicas de los aerosoles en Hong Kong el balance iónico expresado como la relación de la suma de los cationes y de los aniones. Louie *et al.* (2005) en su estudio sobre la composición química de PM_{2.5} en Hong Kong emplearon balances de aniones y cationes para la validación de las mediciones de iones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼, NH₄⁺, K⁺). Vargas y Rojas (2012) en su estudio sobre la caracterización de PM₁₀ y aporte de fuentes en dos áreas residenciales de Bogotá, emplearon los balances iónicos encontrando un déficit de aniones que se correlacionó con el catión Ca⁺² confirmando la presencia de CaCO₃ en el material particulado.

2.5.2 Reconstrucción másica

Algunos elementos se encuentran presentes en forma de óxidos en el ambiente y, por consiguiente, en el material particulado. Por lo tanto, la masa elemental identificada debe corregirse teniendo en cuenta el oxígeno asociado a dichos componentes. Así mismo, los componentes orgánicos incluyen dentro de su estructura hidrógeno y oxígeno cuya cantidad, al no ser determinada directamente, debe estimarse a partir de su asociación al carbono orgánico cuantificado. La

suma de los componentes cuantificados (una vez realizadas las correcciones para los elementos y para el carbono orgánico) debe acercarse a la medición gravimétrica del material particulado para garantizar la representatividad de la caracterización realizada.

En el análisis de reconstrucción másica para material particulado, el material geológico es reconstruido empleando las concentraciones de los elementos aluminio, silicio, calcio, titanio, hierro y potasio para estimar los óxidos no medidos (Ho *et al.*, 2003). Algunos estudios (Hueglin *et al.*, 2005 y Cheung *et al.*, 2011) en los cuales los análisis se han realizado sobre filtros de cuarzo, y debido a la imposibilidad de realizar análisis de silicio sobre esta matriz, el contenido de silicio se ha estimado de acuerdo con la relación promedio de silicio y aluminio en la superficie de la tierra, $Si=3.41Al$ (Mason, 1960). Cheng *et al.* (2000), también estimaron la concentración de material geológico a partir de aluminio empleando la relación $[Al]/7.26\%$, hallada mediante mediciones de la composición del suelo local. Sin embargo, como señala Chow (1995), los filtros de cuarzo empleados para los análisis contienen cantidades grandes y variables de sodio, aluminio y silicio.

De forma alternativa, Saarioski (2008) señala que, en aproximaciones más simples, la estimación del material geológico se ha realizado empleando solo hierro (Koulouri *et al.*, 2008), calcio ($4.5 * [Ca^{2+}]$) (Putaud *et al.*, 2004) o calcio y hierro (Harrison *et al.*, 2003 y Yin y Harrison, 2008).

Koulouri *et al.* (2008) y Meskhidze *et al.* (2005) estimaron la cantidad de polvo mineral empleando las concentraciones de hierro, asumiendo una tasa relativa al material geológico de 3.5%, según lo reportado por Taylor y McLennan (1985).

Según lo reportado en la nota técnica del *Colorado Department of Public Health and Environment* (2006), en un estudio de polvo fugitivo de una región desértica de China, se aplicó un factor de corrección de 20 a las mediciones de hierro para estimar el material geológico, equivalente a asumir que el 5% de la masa de material geológico está constituida por hierro. Esta relación corresponde con el

porcentaje de hierro en la corteza terrestre presentada por Mason (1960). En el estudio del *Colorado Department of Public Health and Environment*, el factor de corrección para el hierro fue estimado de acuerdo con mediciones realizadas a nivel local de perfiles de fuentes geológicas, mejorando la exactitud en la estimación del material geológico.

La estimación de materia orgánica se realiza a partir de un factor de corrección que multiplica la concentración medida del carbono orgánico. Turpin y Lim (2001), realizaron una revisión de las consideraciones para la estimación de la materia orgánica de acuerdo con factores de corrección que son estimados a partir del peso molecular promedio por peso de carbono para el aerosol orgánico. En dicho estudio, señalan que los factores entre 1.2 y 1.4 usados por algunos autores provienen de limitados estudios teóricos y de laboratorio realizados en los años 70. Como conclusión, Turpin y Lim (2001) sugieren emplear relaciones de 1.6 ± 0.2 para aerosoles urbanos y 2.1 ± 0.2 para aerosoles no urbanos, aunque se recomienda la medición de la relación peso molecular/peso de carbono para el sitio de interés.

Beuck *et al.* (2011), presentan factores de conversión para inferir los componentes químicos probablemente presentes en el aerosol a partir de las concentraciones elementales. Se asumen óxidos de metales pesados excepto para el Sb y Mo ya que se originan principalmente de emisiones vehiculares por lo cual para la estimación se usan en la forma de sulfuros.

2.5.3 Métodos para el análisis de relaciones espaciales y temporales de los componentes del material particulado

- **Cálculo de coeficientes de correlación entre componentes**

Consiste en el cálculo de una matriz de coeficientes de correlación entre los diferentes componentes del material particulado. Este tipo de matrices puede emplear el coeficiente de correlación de Pearson (Celis *et al.*, 2004) o el coeficiente de Spearman (Sarnat *et al.*, 2010). El coeficiente de Spearman evalúa

cuán adecuadamente una función monótona puede describir la relación entre dos variables sin ninguna consideración acerca de la distribución de frecuencia de las variables y, a diferencia del coeficiente de correlación de Pearson, no requiere la consideración de que la relación entre variables sea lineal (Hauke y Kossowski, 2011).

Sarnat *et al.* (2010) emplearon las matrices de correlación calculadas con coeficientes de Spearman como una medida no paramétrica de asociación lineal entre sitios o entre distribuciones de contaminantes específicos en un sitio dado. Este tipo de matriz de correlación también fue utilizada por Nishikawa *et al.* (2011) en su estudio sobre la composición química del material particulado en Ulaanbaatar, encontrando altos coeficientes de correlación entre las concentraciones de Al, Ca, Fe, K, Na y Mn que confirman que provienen de la misma fuente.

- **Cálculo de coeficientes de correlación entre sitios**

Consiste en el cálculo de una matriz de coeficientes de correlación entre diferentes sitios de medición de material particulado. Este tipo de análisis fue realizado por Sarnat *et al.*, (2010), quien calculó el coeficiente de Spearman para PM_{2.5}, material geológico, sulfatos, carbono orgánico y nitratos para las siete estaciones incluidas en su estudio, encontrando correlaciones mas fuertes y concentraciones similares entre sitios para los sulfatos.

- **Coefficientes de divergencia**

Según afirman Sarnat *et al.*, (2010), el coeficiente de divergencia (COD) se ha usado como una medida complementaria al análisis de correlación, para caracterizar patrones espaciales de material particulado en diferentes análisis comparativos de múltiples sitios. Cheung *et al.*, (2011) incluyeron dentro de su estudio de la variación espacial y temporal de la composición química de la fracción PM_{10-2.5} del material particulado en Los Angeles, el cálculo del COD entre los sitios, para estudiar la variabilidad intraurbana de las diferentes especies químicas.

Sarnat *et al.*, 2010 señalan que dos sitios pueden presentar fuertes relaciones lineales y tener valores absolutos que difieran sustancialmente, teniendo altos valores de correlaciones y de COD. El COD se aproxima a cero cuando el material particulado medido promedio en dos sitios es uniforme y se acerca a uno cuando las concentraciones y la composición son diferentes. Según Cheung *et al.* (2011) citando a Wilson *et al.* 2005, un valor bajo de COD (<0.2) indica un alto nivel de homogeneidad de concentraciones entre los sitios, mientras que COD mayores que 0.2 son considerados heterogéneos.

- **Coefficientes de variación**

El coeficiente de variación se define como la relación entre la desviación estándar de las mediciones y su promedio (Krudisz *et al.*, 2009). Según expresan Sarnat *et al.* (2010), los coeficientes de variación entre las distribuciones de contaminantes para un día de muestreo dado son un medio adicional para evaluar las tendencias espacio temporales en las concentraciones absolutas de los contaminantes.

2.5.4 Modelos de receptor

Los modelos de aporte de fuentes son técnicas empleadas para cuantificar la contribución de diferentes fuentes a concentraciones atmosféricas de material particulado (Pant y Harrison, 2012). Según Viana *et al.* (2008), existen tres grupos principales de técnicas de aportes de fuentes:

- ✓ Métodos basados en la evaluación de datos de monitoreo: Basados en tratamientos numéricos de datos para identificar localización de las fuentes.
- ✓ Métodos basados en inventarios de emisión y/o modelos de dispersión para simular las emisiones de aerosol, formación, transporte y deposición.
- ✓ Métodos basados en la evaluación estadística de datos de características químicas del material particulado en los receptores (modelos de receptor). Su principio es que puede asumirse la conservación de masa y especies químicas y que, a través de un balance másico, se pueden identificar y cuantificar el aporte de fuentes al material particulado en la atmósfera.

Entre los diferentes modelos de receptor están incluidos los factores de enriquecimiento (EFs), Balance Químico de Masas (CMB), análisis multivariado de factores (incluyendo Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis de Factores (FA) y Matriz de Factorización Positiva (PMF)), UNMIX, redes neuronales, análisis de conglomerados y otros métodos de análisis de datos multivariados. Watson *et al.* (2002) presentan una revisión de los principios de cada uno de los modelos y referencias publicadas sobre la teoría y aplicación de cada método.

Dentro de los modelos multivariados, el PMF fue específicamente desarrollado como modelo de aportes de fuentes en calidad de aire. Es el método más aplicado y no requiere un conocimiento a priori de la composición de las fuentes, aunque es útil tener información de las características de las fuentes para discriminar fuentes similares. Sin embargo, el modelo requiere un número sustancial de muestras (mínimo 50) y una relación de variable:muestra de 1:3 para obtener resultados exactos (Pant y Harrison, 2012 citando a Thuston y Spengler, 1985).

El análisis de factores ha sido utilizado exitosamente para la identificación de fuentes en numerosos estudios. Sin embargo, no permite cuantificar las contribuciones de diferentes fuentes (Chavent *et al.* 2007). El análisis de factores extrae de un conjunto de variables obtenidas para observaciones numerosas un menor número de factores no correlacionados que explican la mayor parte de la varianza de la matriz de datos. Los factores son interpretados cualitativamente como posibles fuentes, de acuerdo con la presencia de uno o más trazadores conocidos (Masiol *et al.* 2010). Sin embargo, Masiol *et al.* (2010), citando a Viana *et al.* (2008), señalan que la identificación de fuentes mediante análisis de factores tiene las siguientes limitaciones:

- ✓ La selección de variables a incluir en el modelo puede influir significativamente los resultados.
- ✓ La no disponibilidad de algunos trazadores puede llevar a interpretaciones subjetivas de las fuentes.

- ✓ Los trazadores ambiguos pueden ser erróneamente interpretados porque representan más de una fuente de emisión.
- ✓ Fuentes covariantes pueden no ser eficientemente separadas, dando como resultado perfiles de fuentes mezclados.
- ✓ Algunos factores pueden no tener significado físico.

Viana *et al.* (2008), en su revisión de los estudios de aportes de fuentes al material particulado en Europa, presentan un resumen de las características químicas de las fuentes empleadas en los diferentes estudios para la interpretación de las fuentes. Pant y Harrison (2012) presentan las características de las fuentes empleadas para la identificación de fuentes en los estudios realizados en India. Una selección de algunos de las características presentadas por Viana *et al.* (2008) y Pant y Harrison (2012) se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5 Identificación de fuentes

Características de las fuentes	No. de estudios	Interpretación de las fuentes	
Carbono, Fe, Ba, Zn, Cu	23/28	Tráfico	Europa
Al, Si, Ca, Fe	24/28	Material mineral	
Na, Cl, Mg	20/28	Aerosol marino	
V, Ni, SO ₄ ²⁻	21/28	Combustión, industria	
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	9/28	Aerosoles secundarios, fondo regional, transporte de grandes distancias	
Na, Cl		Aerosol marino	India
Zn, Pb		Quema de residuos sólidos	
TC, OC, NO ₃ ⁻		Quema de residuos sólidos	
Cr, Pb, Ni, Mn, Fe		Vehicular	
EC, OC, Zn		Vehicular	
Mn, Mg, Fe, Al, V, Co		Material geológico, polvo resuspendido	
Fe, Sc, Si, Ti, Ca		Material geológico, polvo resuspendido	

Fuente: El autor

El análisis de conglomerados es una técnica multivariada, cuyo propósito es clasificar los objetos del sistema en categorías o conglomerados (en inglés, *clusters*) de acuerdo con sus similitudes, donde el objetivo es encontrar una forma de agrupación óptima para la cual las observaciones u objetos dentro de cada conglomerado son similares, pero los conglomerados son diferentes entre ellos. El análisis de conglomerados jerárquico es el enfoque más común, en el cual los conglomerados son formados secuencialmente (Yusup y Alkarkhi, 2011). Esta técnica fue aplicada por Marcazzan (2001) junto con un análisis de componentes principales a un conjunto de datos de concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} para evaluar las relaciones entre diferentes elementos y encontrar grupos de elementos con comportamiento similar, con el fin de identificar fuentes de material particulado.

Recientemente, Masiol *et al.*, (2010), aplicaron por primera vez una técnica combinada de análisis de factores y de conglomerados (*Factor-Cluster Analysis*, FCA) a datos de composición química en material particulado. Su metodología consistió en realizar un análisis de factores y emplear la matriz de puntuaciones resultante como entrada a un análisis de conglomerados para seleccionar muestras con similitudes en las contribuciones de las fuentes (cada factor). Además, el origen de cada grupo identificado mediante el análisis de conglomerados fue relacionado con rosas de viento y trayectorias inversas. Masiol *et al.* (2010) señalan que este enfoque puede ser útil en la interpretación de resultados de un tratamiento multivariado (i) facilitando la interpretación de resultados de aportes de fuentes (ii) obteniendo información detallada de ubicación fuentes potenciales, (iii) evidenciando posibles relaciones entre condiciones meteorológicas y fluctuaciones en la composición del material particulado.

Hopke (2009) señala que los modelos de aportes de fuentes también pueden incluir identificación de la localización de las fuentes a través del uso de trayectorias inversas de parcelas de aire. Las trayectorias de parcelas de aire se definen como los caminos de partículas infinitesimalmente pequeñas de aire y se

han usado frecuentemente para evaluar caminos de transporte de contaminantes del aire especialmente de transporte de grandes distancias (Wang et al., 2010).

Los análisis de trayectorias inversas usan campos meteorológicos interpolados medidos o modelados para estimar el camino central más probable sobre un área geográfica que conducen el aire a un receptor en un momento dado (Xu et al., 2006). El método esencialmente sigue una parcela de aire hacia atrás en pasos horarios para una longitud determinada de tiempo realizando una sobre simplificación de la atmosfera en la cual no se tiene en cuenta la dispersión y las áreas que son fuentes potenciales son subestimadas para cualquier trayectoria dada (Dubois et al., 2004). Un modelo de trayectoria comúnmente usado es el *Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT), el cual fue desarrollado por el *Air Resources Laboratory (ARL)* de la *National Oceanic and Atmospheric Administration's (NOAA)* de los Estados Unidos de América.

3 METODOLOGÍA

3.1 PROCESAMIENTO Y SELECCIÓN DE LOS DATOS

La información obtenida consistió en las concentraciones de los diferentes componentes del material particulado, en microgramos por filtro, y sus correspondientes incertidumbres, para los filtros recolectados en las diferentes estaciones y para los filtros blancos, con la aclaración del tipo de filtros empleado para cada muestra (filtro de cuarzo usado en equipo de alto volumen o filtro de cuarzo de 47 mm usado en equipo de bajo volumen).

Algunos elementos, entre los cuales se encuentran bario, lantano, cerio, samario, europio, terbio, plomo y uranio, fueron cuantificados por dos técnicas analíticas empleadas (ICP-MS y XRF). Para estos elementos, se compararon las concentraciones obtenidas considerando las incertidumbres y sensibilidades de las dos técnicas, con el fin de seleccionar los resultados a emplear en el análisis de los datos.

Se calcularon las concentraciones de los diferentes componentes en microgramos por metro cúbico, corrigiéndolas de acuerdo con la contribución de los filtros blancos. Se calcularon también las incertidumbres resultantes, considerando la incertidumbre del análisis del componente en el filtro y del análisis del filtro blanco. Para estos cálculos se emplearon las fórmulas presentadas por Chow *et al.* (2002):

$$C_i = (M_i - B_i)/V \quad 1$$

$$V = F \times t \quad 2$$

$$B_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n B_{ij} \quad \text{para } B_i > \sigma_{B_i} \quad 3$$

$$B_i = 0 \quad \text{para } B_i \leq \sigma_{B_i} \quad 4$$

$$\sigma_{B_i} = STD_{B_i} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (B_{ij} - B_i)^2 \right]^{1/2} \quad \text{para } STD_{B_i} > SIG_{B_i} \quad 5$$

$$\sigma_{B_i} = SIG_{B_i} = \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sigma_{B_{ij}})^2 \right]^{1/2} \quad \text{para } STD_{B_i} \leq SIG_{4B_i} \quad 6$$

$$\sigma_{C_i} = \left[\frac{\sigma_{M_i}^2 + \sigma_{B_i}^2}{V^2} + \frac{\sigma_V^2 (M_i - B_i)^2}{V^4} \right]^{1/2} \quad 7$$

$$\sigma_V/V = 0.02 \quad 8$$

Donde:

B_i = Cantidad promedio de la especie i en los blancos. (μg)

B_{ij} = Cantidad de la especie i encontrada en el blanco j. (μg)

C_i = Concentración ambiente de la especie i. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

F = Velocidad de flujo a lo largo del periodo de muestreo. (m^3/min)

M_i = Cantidad de la especie i en el sustrato. (μg)

n = Número total de muestras de filtros blancos (muestras con concentraciones mayores a la incertidumbre)

SIG_{B_i} = Raíz cuadrada del error (RMSE en inglés), la raíz cuadrada de la suma promedio del cuadrado de $\sigma_{B_{ij}}$ (μg)

STD_{B_i} = Desviación estándar del blanco. (μg)

σ_{B_i} = Precisión del blanco para la especie i. (μg)

$\sigma_{B_{ij}}$ = Precisión de la especie i encontrada en el blanco j. (μg)

σ_{C_i} = Precisión "propagada" para la concentración de la especie i. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

σ_{M_i} = Precisión de la cantidad de especie i en el sustrato. (μg)

σ_V = Precisión del volumen de muestra (m^3)

t =Duración del muestreo (min)

V =Volumen de aire en la muestra (m^3)

Se usaron cinco filtros blancos de equipos de alto volumen y cinco de equipos de bajo volumen. Cada filtro usado en equipos de alto volumen fue analizado por todas las técnicas disponibles: ICP-MS, XRF, análisis de carbono orgánico y elemental y análisis de iones. Tres filtros usados en equipos de bajo volumen fueron analizados por ICP-MS y XRF, y los dos restantes se analizaron para iones, carbono orgánico y elemental. Se examinó la variabilidad de la concentración de cada especie química entre los filtros blancos, comparando sus valores medios y sus incertidumbres en los filtros analizados. Con este fin, se realizaron gráficos de tipo barra de error para cada componente y se analizaron en busca de filtros que presentaran concentraciones diferentes a las registradas por los demás blancos.

Con la matriz de concentraciones, calculada empleando el promedio de todos los blancos analizados, se procedió a verificar el cumplimiento de los siguientes criterios de consistencia física expuestos por Chow *et al.* (2002):

- Cloro y cloruros: teniendo en cuenta que los cloruros son la fracción soluble del cloro en agua, la concentración de cloruros debe ser inferior al cloro total.
- Sulfato y azufre total: esta relación debe ser máximo 3, considerando que todo el azufre está presente como sulfato soluble.
- Potasio y potasio soluble: teniendo en cuenta que el potasio soluble es la fracción soluble del potasio en agua, la concentración de potasio soluble debe ser inferior al potasio total.

3.2 EVALUACIÓN DE LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES IÓNICOS MEDIANTE BALANCE IÓNICO

En el estudio de caracterización química, fueron analizados los iones Cl^- , NO_3^- , $SO_4^{=}$, NH_4^+ , Na^+ , K^+ . Las concentraciones fueron convertidas a microequivalentes por metro cúbico y se compararon para cada una de las estaciones los microequivalentes de aniones y cationes, con el fin de observar si existían diferencias significativas entre el balance iónico de las estaciones que puedan sugerir la importancia de la contribución de los iones no cuantificados en algunas de ellas. Las fórmulas empleadas para la conversión a microequivalentes por metro cúbico se presentan a continuación:

$$\frac{[Cl^-](\frac{\mu g}{m^3})}{35.453}, \frac{[NO_3^-](\frac{\mu g}{m^3})}{62.005}, \frac{[SO_4^{=}] (\frac{\mu g}{m^3})}{48.03}, \frac{[NH_4^+](\frac{\mu g}{m^3})}{18.04}, \frac{[Na^+](\frac{\mu g}{m^3})}{23}, \frac{[K^+](\frac{\mu g}{m^3})}{39.098}$$

9

3.3 RECONSTRUCCIÓN MÁSCICA

Para la reconstrucción máscica del presente trabajo se realizaron los cálculos de tres formas. Las dos primeras consideran los factores reportados por Beuck *et al*, 2011, reemplazando el factor de corrección para el carbono orgánico, el cual se consideró de 1.8 para la primera alternativa de cálculo y de 2.0 para la segunda alternativa de cálculo, según los rangos sugeridos por Turpin y Lim (2001). La tercera forma de cálculo corresponde a la estimación del material geológico a partir de la fracción del hierro en el material geológico reportada por Mason (1960). Para esta última alternativa, el material geológico estimado se sumó con el carbono elemental, el carbono orgánico corregido con factor de 1.8 y los sulfatos, nitratos, amonio, cloruros, sodio soluble y potasio soluble.

Tabla 6 Alternativas para los factores para la reconstrucción másica.

Especie	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3	Componente probable	Referencia
	Factor de conversión	Factor de conversión	Factor de conversión		
Ba	1	1			
La	1	1			
Ce	1	1			
Pr	1	1			
Nd	1	1			
Sm	1	1			
Eu	1	1			
Gd	1	1			
Tb	1	1			
Dy	1	1			
Ho	1	1			
Er	1	1			
Tm	1	1			
Yb	1	1			
Lu	1	1			
Th	1	1			
U	1	1			
Pb	1.08	1.08		PbO	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Ca	1.4	1.4		CaO	Eldred, B. 2003
Ti	1.67	1.67		TiO ₂	Beuck <i>et al.</i> , 2011
V	1.79	1.79		V ₂ O ₅	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Cr	1.46	1.46		Cr ₂ O ₃	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Mn	1.58	1.58		MnO ₂	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Fe	1.43	1.43	20	Fe ₂ O ₃	Alt.1,2: Beuck <i>et al.</i> , 2011 Alt. 3: Colorado Department of Public Health and Environment. 2006
Ni	1.27	1.27		NiO	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Cu	1.25	1.25		CuO	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Zn	1.24	1.24		ZnO	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Sb	1.39	1.39		Sb ₂ S ₃	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Mo	1.67	1.67		MoS ₂	Beuck <i>et al.</i> , 2011
K (soluble)	1	1	1	K ⁺	Beuck <i>et al.</i> , 2011
NO ₃ ⁻	1	1	1	NO ₃ ⁻	Beuck <i>et al.</i> , 2011
SO ₄ ²⁻	1	1	1	SO ₄ ²⁻	Beuck <i>et al.</i> , 2011
NH ₄ ⁺	1	1	1	NH ₄ ⁺	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Cl ⁻	1	1	1	Cl ⁻	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Na (soluble)	1	1	1	Na ⁺	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Carbono elemental	1	1	1	Carbono elemental	Beuck <i>et al.</i> , 2011
Carbono orgánico	1.8	2	1.8	Materia orgánica	Turpin y Lim, 2001

Fuente: El autor

3.4 PERFILES DE LAS ESTACIONES

Se calcularon los porcentajes de contribución de cada componente a las concentraciones diarias de material particulado para cada uno de los días de monitoreo, considerando las alternativas de reconstrucción 1 y 2. El porcentaje de contribución fue calculado dividiendo la concentración de cada componente en cada filtro entre la concentración de PM_{10} del monitoreo.

3.5 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO EN CADA ESTACIÓN

En esta etapa, se estudiaron las relaciones existentes entre los componentes identificados en cada estación. Para este fin, se calculó una matriz de coeficientes de correlación entre componentes para cada una de las estaciones analizadas, empleando el coeficiente de correlación de Spearman, siguiendo la metodología sugerida por Sarnat *et al* (2010).

Las matrices fueron elaboradas mediante el programa estadístico R, incluyendo para cada estación los componentes que presentaban concentraciones válidas para todos los días de muestreo. El análisis fue complementado a través de la observación de gráficos de las concentraciones diarias de los diferentes elementos.

3.6 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO

Para estudiar la variación espacial de los componentes del material particulado en la zona carbonífera del Cesar se realizaron matrices de correlación entre estaciones para los diferentes componentes, se evaluaron los coeficientes de variación y los coeficientes de divergencia y se observaron los gráficos de las concentraciones diarias para cada componente con el fin de observar si existían componentes que presentaran niveles similares en la zona o componentes presentes en mayores niveles en algunas estaciones. Adicionalmente, se

elaboraron rosas de viento para los días de muestreo y se realizó una modelación de trayectorias inversas mediante el modelo Hysplit, con el propósito de verificar si las condiciones meteorológicas asociadas a cada día de monitoreo presentan diferencias que puedan estar relacionadas con variaciones en la composición del material particulado por transporte regional de contaminantes o cambios en las fuentes que afectan las estaciones relacionadas con la dirección y velocidad del viento. Las diferentes etapas desarrolladas se describen a continuación.

3.6.1 Matrices de correlación entre estaciones para cada componente

Se calcularon matrices de correlación entre las estaciones para los diferentes componentes analizados. Estas matrices fueron elaboradas en el programa estadístico R, empleando el coeficiente de correlación de Spearman.

Para la elaboración de las matrices de correlación, no se incluyeron las estaciones ZM2 (La Jagua Centro) y ZM6 (Boquerón), debido a que, en general, no presentaban monitoreos simultáneos con las demás estaciones. Los datos empleados para elaborar las matrices corresponden a muestras simultáneas de cada componente en las diferentes estaciones, omitiendo las concentraciones por debajo del límite de detección.

3.6.2 Cálculo de coeficientes de variación

Se calcularon los coeficientes de variación para los componentes del material particulado para los monitoreos realizados simultáneamente según la fórmula presentada por Sarnat *et al.* (2010)

$$CV = \frac{\sigma_i}{\mu_i}$$

10

Donde:

σ_i = Desviación estándar de las concentraciones entre los sitios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

μ_i = Concentración promedio del componente entre los sitios en un día de muestreo dado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

3.6.3 Cálculo de coeficientes de divergencia

Se calcularon los coeficientes de divergencia por parejas (COD) para evaluar el grado de uniformidad de las concentraciones y las diferencias absolutas en las composiciones del material particulado entre las estaciones analizadas. La fórmula para el cálculo realizado es la siguiente (Sarnat *et al.*, 2010):

$$COD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - x_{ik})^2} \quad 11$$

Donde:

n= número de componentes

x_{ij} = promedio de la concentración del componente i medido en el sitio j ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

j y k representan dos sitios de monitoreo.

3.6.4 Condiciones meteorológicas y transporte regional

Se realizaron rosas de viento diurnas, nocturnas y totales para los días de monitoreo correspondientes a los equipos de alto volumen. Las rosas de viento fueron elaboradas mediante el paquete *openair* del programa estadístico R.

Con el fin de observar las trayectorias por las cuales podría venir contaminación de fuentes lejanas y observar sus diferencias (si existen) para los diferentes días en los cuales se realizaron los análisis químicos sobre los filtros, se realizó una modelación mediante el modelo HYSPLIT. Se seleccionó como archivo meteorológico *Reanalysis (global, 1948-present)*. Las celdas que emplea *Reanalysis* son de 2.5° por 2.5° , por lo cual toda la zona, incluyendo la serranía

del Perijá está dentro de una misma celda. En consecuencia, se consideró como altura inicial 3000 metros sobre el nivel del mar para evitar la interferencia de la orografía circundante con las trayectorias calculadas. Como forma de cálculo de movimiento vertical se seleccionó la opción *model vertical velocity*. Se calcularon trayectorias para cada día de monitoreo cada seis horas y con duración de 24 horas. Dadas las condiciones de modelación, las trayectorias obtenidas son solo informativas de la circulación climatológica y del origen de las concentraciones de fondo.

3.7 ANÁLISIS DE FACTORES

Se aplicó un análisis exploratorio de factores a los datos de composición del material particulado. Las estaciones fueron seleccionadas de acuerdo con los resultados obtenidos en las anteriores etapas, incluyendo únicamente las estaciones que presentaran comportamientos similares. Se seleccionaron los componentes a incluir según sus porcentajes de contribución, ya que, debido al número limitado de muestras, no es posible incluir todos los componentes caracterizados en los filtros.

El análisis de factores se realizó mediante el programa estadístico R, empleando para la extracción de factores el método de máxima verosimilitud y como método de rotación varimax, siguiendo la metodología empleada por Sarnat *et al.*, 2010. Se realizaron pruebas para determinar el número de factores a extraer empleando la prueba de hipótesis que se realiza con el método de máxima verosimilitud (Hernández, 1998).

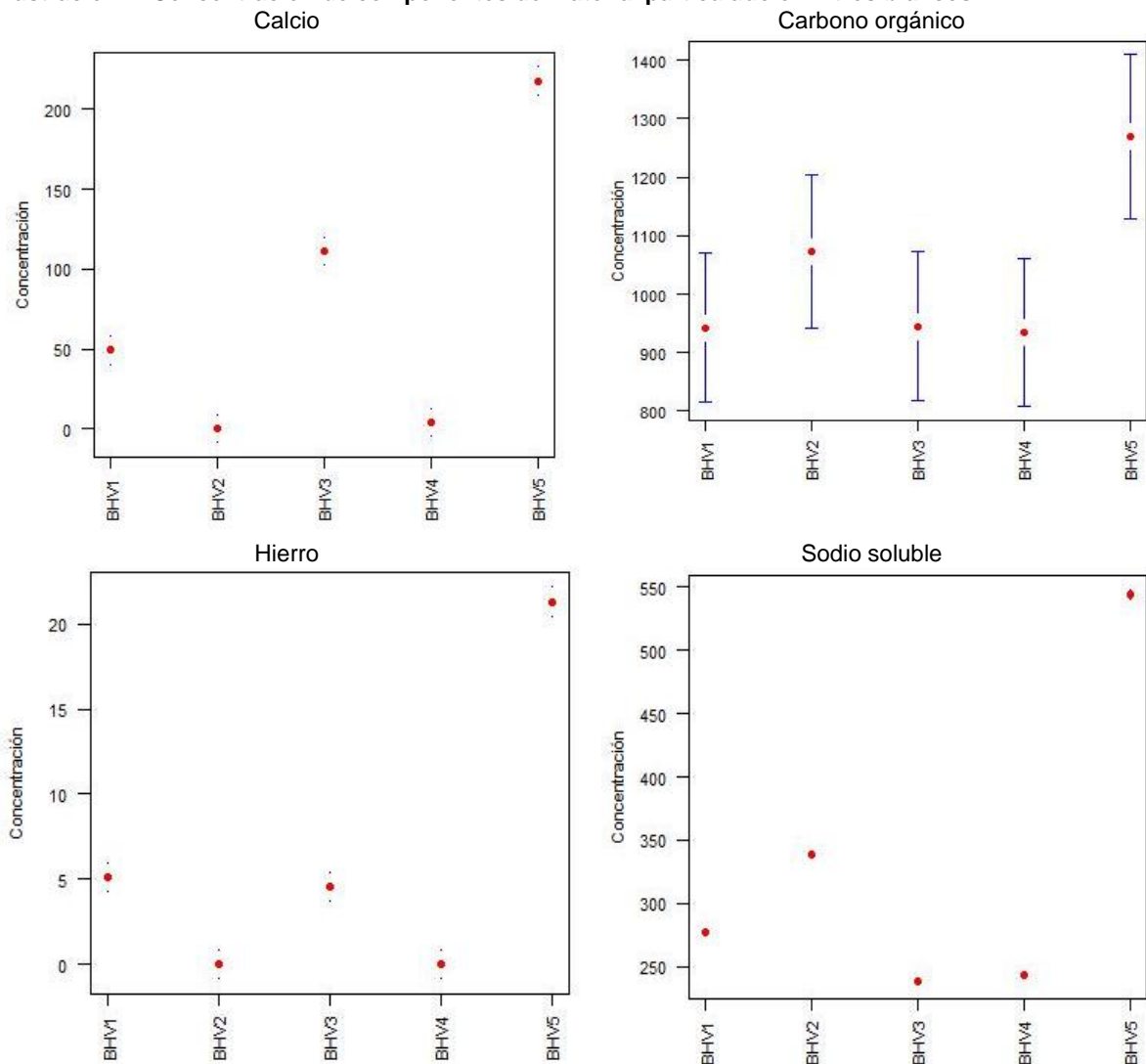
Posteriormente, se tomaron las puntuaciones de las observaciones respecto a los factores encontrados y se aplicó un análisis de conglomerados para seleccionar las muestras con contribuciones similares de las fuentes. El análisis de conglomerados fue realizado mediante el programa estadístico R, empleando el método aglomerativo jerárquico de Ward y la medida de distancia Euclidiana, siguiendo la metodología aplicada por Masiol *et al.* (2010).

4 RESULTADOS

4.1 PROCESAMIENTO Y SELECCIÓN DE LOS DATOS

Al realizar los gráficos de las concentraciones de cada componente en los filtros blancos analizados, se observó que para algunos elementos el filtro blanco Hi-Vol 5 presentó valores aparentemente más altos que los demás filtros, tal como lo muestra la Ilustración 4.

Ilustración 4. Concentración de componentes de material particulado en filtros blancos



Fuente: El autor.

Dado que se encontró una alta heterogeneidad de la concentración de varias especies químicas entre los filtros, se compararon los valores de concentración determinados con diferentes formas de establecer el valor del aporte de los filtros blancos:

(1) considerando el promedio de los cinco blancos analizados

(2) considerando la concentración del elemento en el blanco como la concentración en el filtro blanco 5, que presentó concentraciones de algunos elementos mayoritarios en niveles superiores a los demás (siguiendo la metodología de Bem *et al.*, 2003).

(3) considerando el promedio de cuatro filtros blancos (sin considerar el filtro que presentó concentraciones en niveles superiores a los demás).

Obtenidas las matrices de concentraciones en los filtros en microgramos por metro cúbico calculadas con tres concentraciones diferentes en los blancos, se procedió a realizar el test de Kruskal-Wallis, con el fin de identificar si para cada estación y cada elemento se presentan diferencias significativas en las concentraciones calculadas de las tres formas mencionadas. Los valores *p* obtenidos se presentan en la Tabla 7 para XRF, en la Tabla 8 para ICP-MS, en la Tabla 9 para análisis de iones y en la Tabla 10 para análisis de carbono.

Tabla 7 Valores *p* de la prueba de Kruskal-Wallis para los resultados de XRF

Cód	azufre	cloro	potasio	calcio	titanio	vanadio	chromo	manganeso	hierro	níquel	cobre	zinc	bromo	rubidio	estroncio	itrio	zirconio	antimonio	plomo.1	
1	1.0 0	0.8 3	0.8 9	0.5 1	0.8 9	1.0 0	0.8 5	1.0 0	0.8 5	Na N	0.6 2	0.3 5	1.0 0	0.8 5	Na N	Na N	Na N	1.0 0	0.1 5	
4	1.0 0	0.8 7	0.8 7	0.8 1	0.8 7	1.0 0	Na N	1.0 0	0.8 3	Na N	0.8 7	0.7 3	1.0 0	0.7 5	0.6 3	Na N	Na N	Na N	0.6 0	
7	1.0 0	0.8 9	0.8 9	0.3 7	0.8 3	1.0 0	0.7 9	1.0 0	0.8 5	1.0 0	0.7 1	0.5 9	1.0 0	0.8 9	0.6 9	0.8 7	0.8 9	0.5 9	1.0 0	0.6 7
9	1.0 0	0.8 9	0.8 9	0.7 4	0.8 9	1.0 0	0.6 9	1.0 0	0.8 5	1.0 0	0.8 9	0.1 8	1.0 0	0.8 9	0.9 8	0.8 7	0.9 0	1.0 0	0.5 7	
11	1.0 0	0.8 3	0.8 5	Na N	0.8 5	1.0 0	Na N	1.0 0	0.8 1	1.0 0	0.7 9	0.5 1	1.0 0	Na N	Na N	Na N	Na N	Na N	0.9 0	
13	1.0 0	0.8 3	0.8 9	0.8 9	0.8 9	1.0 0	0.7 4	1.0 0	0.8 5	Na N	0.8 3	0.6 2	1.0 0	0.8 3	0.8 7	0.6 3	Na N	Na N	0.9 5	

Fuente: El autor.

Tabla 8 Valores p de la prueba de Kruskal-Wallis para los resultados de ICP-MS

Cód.	bario	Lantano	Cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disprozio	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio
1	0.39	0.89	0.85	0.88	0.85	0.88	0.87	0.85	0.99	1.00	1.00	0.98	0.97	1.00	0.99	0.80	0.86	0.73
4	0.83	0.87	0.76	0.85	0.83	0.86	0.83	0.83	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.76	0.85	0.58
7	0.80	0.89	0.80	0.85	0.85	0.85	0.80	0.82	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.93	0.85	0.85	0.73
9	0.82	0.89	0.85	0.85	0.85	0.85	0.87	0.85	0.99	0.98	1.00	0.99	0.96	0.98	1.00	0.85	0.85	0.82
11	0.96	0.85	0.72	0.85	0.81	0.83	0.75	0.81	0.98	0.97	1.00	0.93	0.98	0.98	0.63	0.81	0.81	0.17
13	0.96	0.89	0.80	0.88	0.85	0.87	0.87	0.85	0.99	1.00	0.94	0.97	0.93	0.98	0.93	0.85	0.87	0.85

Fuente: El autor.

Tabla 9 Valores p de la prueba Kruskal-Wallis para los resultados del análisis de iones

Cód.	cloruros	nitratos	sulfatos	amonio	sodio soluble	potasio soluble
1	0.85	0.89	0.85	1.00	0.43	0.85
4	0.76	0.87	0.83	1.00	0.26	0.76
7	0.85	0.89	0.85	1.00	0.50	0.80
9	0.62	0.89	0.85	1.00	0.22	0.85
11	0.81	0.85	0.81	1.00	0.44	0.75
13	0.78	0.89	0.85	1.00	0.25	0.85

Fuente: El autor.

Tabla 10 Valores p de la prueba Kruskal-Wallis para los resultados del análisis de carbono

Cód.	F1CO	F2CO	F3CO	F4CO	COPR	COPT	Carbono orgánico	F1CE	F2CE	F3CE	Carbono elemental	Carbono total
1	0.83	0.72	0.82	0.85	1.00	1.00	0.78	1.00	1.00	NaN	1.00	0.82
4	0.74	0.34	0.76	0.83	1.00	1.00	0.76	1.00	1.00	1.00	1.00	0.83
7	NaN	0.43	0.39	0.85	1.00	1.00	0.67	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85
9	0.99	0.80	0.73	0.85	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85
11	NaN	0.39	0.50	0.81	1.00	1.00	0.42	1.00	1.00	NaN	1.00	0.39
13	NaN	0.43	0.76	0.85	1.00	1.00	0.85	1.00	1.00	NaN	1.00	0.85

Fuente: El autor.

De acuerdo con los resultados obtenidos, dado que el valor p es mayor a 0.05, no se rechaza la hipótesis nula de igualdad de promedios con un 95% de confianza, es decir que no existe evidencia suficiente para afirmar que las concentraciones calculadas empleando las tres formas de asumir el valor del blanco sean diferentes. Los cálculos siguientes se realizan entonces con la matriz calculada, tomando el promedio de todos los blancos, incluyendo el blanco Hi-Vol 5.

4.1.1 Comparación de elementos determinados mediante ICP-MS y XRF

Los elementos bario, lantano, cerio, samario, europio, terbio, plomo y uranio fueron determinados mediante las técnicas ICP-MS y XRF. Las concentraciones de los elementos obtenidas por las dos técnicas fueron comparadas entre sí para examinar su consistencia y para determinar las concentraciones de dichos componentes a emplear en el presente estudio.

Para todos los elementos mencionados, con excepción del plomo, se observó que la mayoría de resultados de concentración obtenidos mediante XRF eran inferiores a la incertidumbre reportada. En general, las incertidumbres de las concentraciones de los diferentes elementos son mucho mayores para el XRF que para el ICP-MS. De acuerdo con lo anterior, se decidió trabajar con los resultados del ICP-MS para los elementos bario, lantano, cerio, samario, europio, terbio y uranio. La Tabla 11 presenta las concentraciones e incertidumbres obtenidas por las dos técnicas para algunas de las muestras analizadas.

Para el plomo, se compararon los valores registrados por las dos técnicas. Se calculó la correlación entre las concentraciones de plomo determinadas por XRF y por ICP-MS, encontrando un coeficiente de correlación de 0.81, según se presenta en la Ilustración 5.

Se calculó una desviación cuantitativa en términos del porcentaje de diferencia relativa (RPD) según lo propuesto por Wang *et al* (1995):

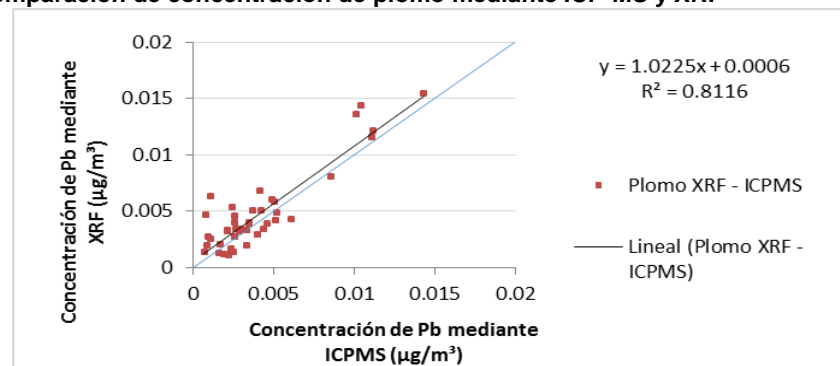
$$RPD(\%) = \frac{|X_A - X_B|}{\frac{1}{2}(X_A + X_B)} * 100$$

Tabla 11 Comparación de elementos determinados mediante ICP-MS y XRF (Valores en µg/filtro)

Muestra	ICP-MS								XRF							
	bario	lantano	cerio	samario	europio	terbio	plomo	uranio	bario	lantano	cerio	samario	europio	terbio	plomo	uranio
ZM1 11-02-04	9.83	0.74	1.27	0.13	0.03	0.02	5.89	0.06	0.00	0.00	0.00	10.08	0.00	10.36	6.28	0.00
ZM7 11-02-04	36.45	1.85	3.84	0.44	0.11	0.06	6.52	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	20.98	0.00	9.84	0.00
ZM9 11-02-04	23.05	1.17	2.17	0.23	0.06	0.03	7.78	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.52	0.00
ZM11 11-02-04	5.40	0.49	0.62	0.06	0.01	0.01	2.53	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00
ZM13 11-02-04	20.31	1.46	2.80	0.30	0.07	0.04	5.45	0.12	0.00	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	7.44	0.00
ZM4 11-02-04	11.14	1.02	1.54	0.13	0.03	0.01	5.58	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.28	0.00
	i-bario	i-lantano	i-cerio	i-samarario	i-europio	i-terbio	i-plomo	i-uranio	i-bario	i-lantano	i-cerio	i-samarario	i-europio	i-terbio	i-plomo	i-uranio
ZM1 11-02-04	0.046	0.003	0.011	0.002	0.001	0.001	0.028	0.002	8.32	8.68	8.18	14.95	21.72	17.24	0.65	0.96
ZM7 11-02-04	0.299	0.017	0.033	0.006	0.001	0.001	0.051	0.001	9.03	8.83	8.54	14.58	21.98	17.33	0.65	0.93
ZM9 11-02-04	0.094	0.008	0.011	0.002	0.001	0.001	0.112	0.002	8.40	8.63	8.63	15.06	21.53	17.76	0.65	0.93
ZM11 11-02-04	0.018	0.004	0.007	0.002	0.001	0.000	0.016	0.001	8.12	8.71	8.57	15.26	21.78	17.61	0.62	0.93
ZM13 11-02-04	0.250	0.013	0.008	0.009	0.003	0.001	0.049	0.002	8.73	9.03	8.32	14.92	22.15	18.81	0.65	0.96
ZM4 11-02-04	0.077	0.007	0.017	0.002	0.002	0.000	0.043	0.001	8.23	8.85	8.63	14.75	21.53	16.93	0.65	0.96

Fuente: El autor.

Ilustración 5 Comparación de concentración de plomo mediante ICP-MS y XRF



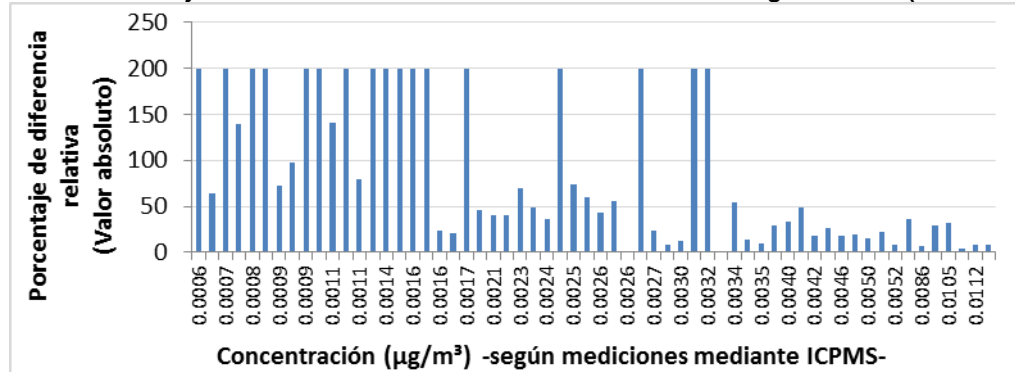
Fuente: El autor.

Se observan altos porcentajes de desviación relativa (Ilustración 6), lo cual coincide con lo reportado en el análisis realizado por Wang et al. Sin embargo, al

ordenar los valores de RPD según las magnitudes de las concentraciones, se observa que para las concentraciones más altas se encuentran desviaciones menores.

Según Wang *et al*, para concentraciones superiores a $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se obtienen RPD inferiores al 20%. Para el presente trabajo, la máxima concentración de plomo corresponde a $0.014 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero se observa que, para concentraciones mayores a $0.0042 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el porcentaje de diferencia relativa es menor a 40% y disminuye a medida que aumenta la concentración de plomo en la muestra. Wang *et al* señalan que los altos porcentajes de desviación pueden deberse falta de sensibilidad de la técnica XRF. Dados los resultados encontrados, se decidió considerar los resultados de la técnica ICP-MS para el plomo.

Ilustración 6 Porcentaje de diferencia relativa vs. concentración de Pb según ICPMS (Valor absoluto)



Fuente: El autor.

4.1.2 Verificación de criterios de consistencia física

Como se observa en la Tabla 12, los criterios de consistencia física no se cumplen para ninguna muestra para cloruros/cloro y sulfato/azufre total. Para algunas muestras, se presentan problemas en la relación potasio soluble/potasio total. De acuerdo con la respuesta del laboratorio que realizó los análisis, estos problemas se deben a la matriz de cuarzo empleada para análisis XRF, ya que estos filtros gruesos tienen partículas en varios niveles en el medio filtrante, que para el caso del análisis de iones en el proceso de extracción son extraídas completamente haciendo pasar agua a través del filtro. Además, Chow (1995)

señala que los depósitos en filtros de fibras experimentan desviaciones para elementos ligeros (sodio, magnesio, aluminio, sílice, fósforo, azufre, cloro y potasio) debido a que las partículas penetran dentro del filtro y el material del filtro atenúa los rayos x emitidos. Según lo expuesto anteriormente, se tomó la decisión de no tomar en cuenta los resultados de XRF para los elementos azufre, cloro y potasio.

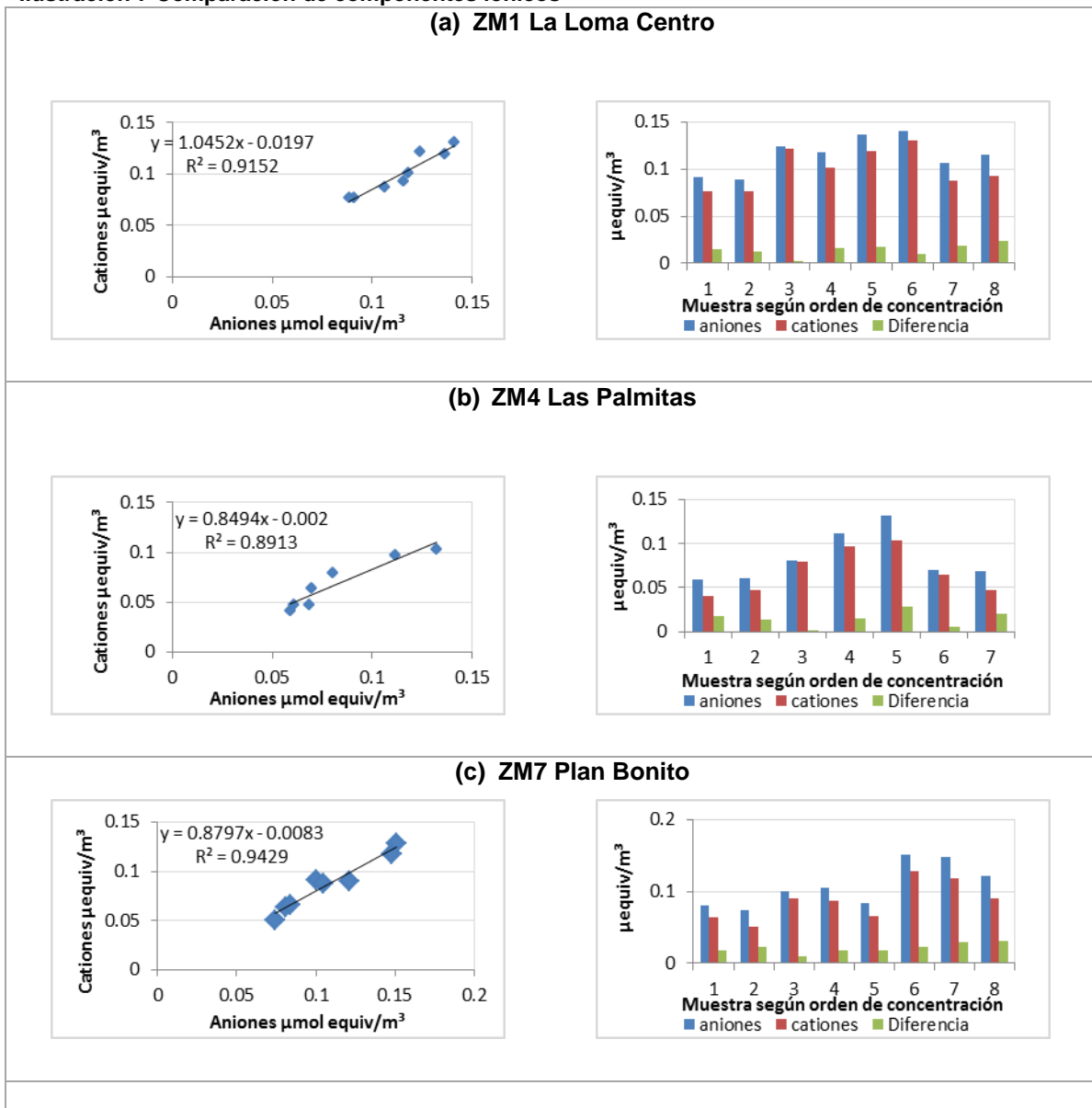
Tabla 12 Criterios de consistencia

Cloro y Cloruros (máximo 1)	Sulfato y azufre total (máximo 3)	Potasio soluble y potasio (máximo 1)
2.74	9.46	0.64
1.92	9.32	0.83
2.12	8.40	0.35
2.21	6.22	0.19
2.40	9.84	1.87
5.25	13.08	1.32
2.99	13.24	1.72
2.11	10.06	0.39
2.33	7.62	0.26
	14.72	1.38
3.40	14.23	1.42
2.72	9.41	1.07
2.69	8.54	0.68
2.32	10.69	0.34
2.32	7.25	0.38
5.20	11.89	1.36
2.24	10.63	1.24
2.58	8.08	0.58
3.06	8.32	0.50
3.77	9.02	0.28
2.50	8.01	0.26
2.70	7.20	0.56
2.80	8.30	0.99
2.93	8.47	0.87
3.01	8.84	0.29
2.57	7.67	0.51
9.54	9.92	0.72
2.74	9.33	0.66
2.82	10.20	1.04
4.22	7.58	0.66
2.35	8.23	0.19
3.13	8.06	0.49
3.93	8.45	0.65
2.82	7.29	1.16
2.61	9.79	0.45
2.08	6.82	0.47
3.69	11.50	1.10
2.06	8.26	0.72
2.74	10.64	1.79
5.08	6.88	0.78
4.29	8.67	0.28
3.03	7.34	0.46
9.64	7.98	0.72
3.39	7.85	0.92
4.50	7.85	0.93
Convenciones		
	No cumple con el criterio de consistencia	
	Cumple con el criterio de consistencia	

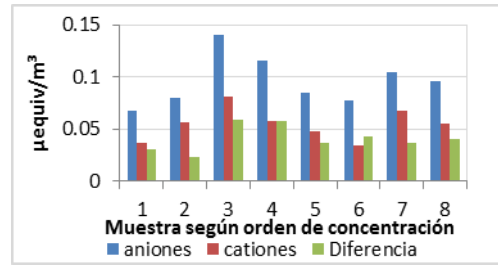
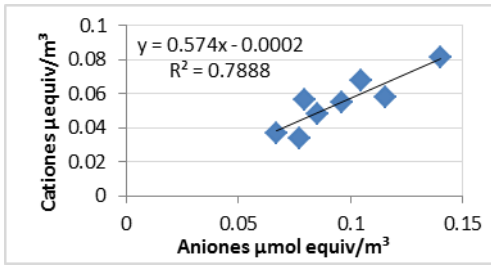
4.2 EVALUACIÓN DE LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES IÓNICOS MEDIANTE BALANCE IÓNICO

En general, se encontró un déficit de cationes para las muestras de material particulado tomadas en todas las estaciones. Las diferencias entre aniones y cationes son significativamente más altas en las estaciones ZM9 (La Jagua Vía), ZM2 (La Jagua Centro) y ZM6 (Boquerón). La correlación entre cationes y aniones, así como la diferencia en los microequivalentes por metro cúbico de cationes y aniones para cada estación se presenta en la Ilustración 7.

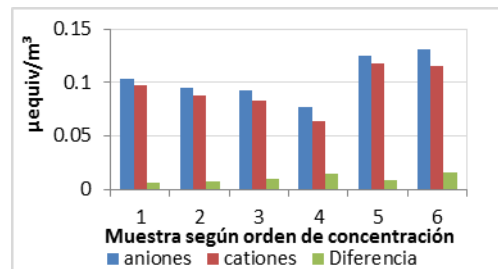
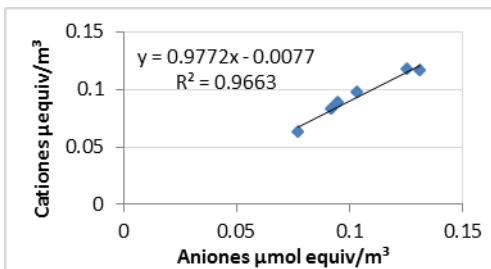
Ilustración 7 Comparación de componentes iónicos



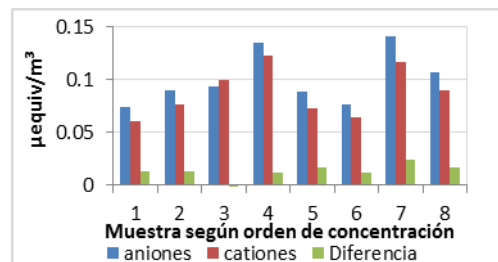
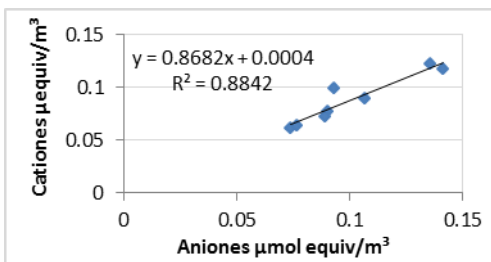
(d) ZM9 La Jagua Vía



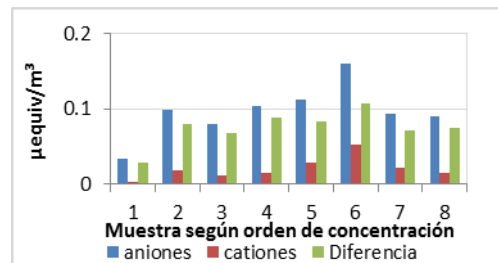
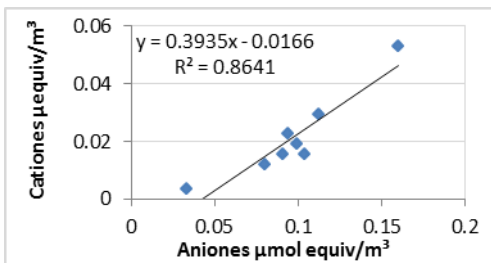
(e) ZM11 Minguillo

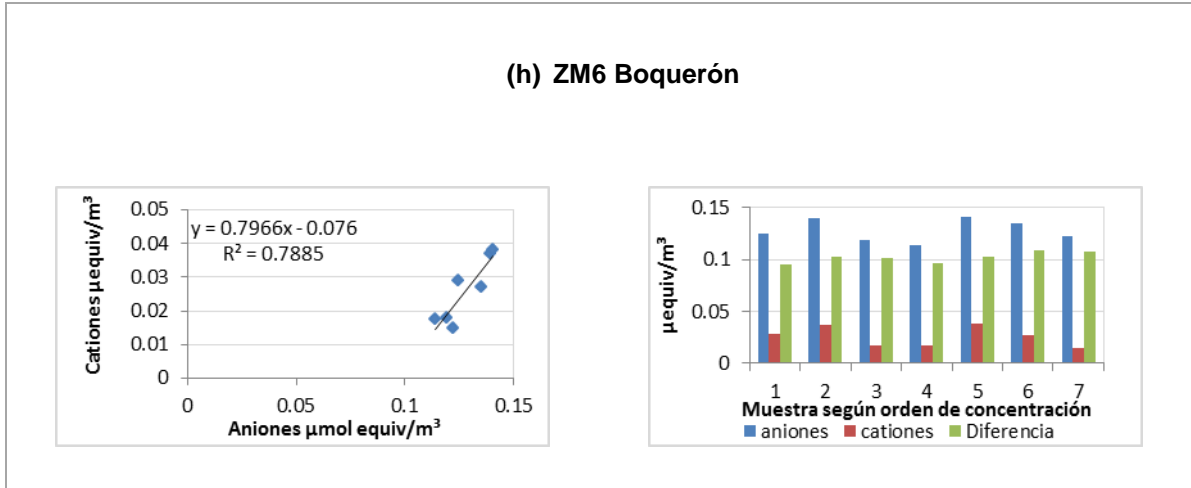


(f) ZM13 El Hatillo



(g) ZM2 La Jagua Centro





Fuente: El autor

En las estaciones ZM2 y ZM6 se emplearon equipos de bajo volumen con filtros de 47 mm, lo que podría sugerir que existieron dificultades para el análisis de iones en este tipo de filtro. Se procedió entonces a verificar las concentraciones encontradas en los filtros blancos de 47 mm, encontrando que, para el caso del sodio soluble, los blancos presentaron concentraciones similares a las halladas en los filtros de cuarzo de 47 mm de las estaciones ZM2 (La Jagua Centro) y ZM6 (Boquerón) tal como se presenta en la Tabla 13. En algunos casos, las correcciones por la contribución de los filtros blancos dieron como resultado valores negativos de concentración (al sumar la incertidumbre resultaron positivos); en los demás casos, las concentraciones resultantes dieron valores por debajo de la incertidumbre, dando como resultado la imposibilidad de cuantificar sodio soluble en las muestras de estas estaciones.

El balance iónico de la estación ZM9 sugiere que puede existir una fuente de algún catión no cuantificado que afecta principalmente esta estación y la diferencia de las demás.

Tabla 13 Contribuciones del blanco al sodio soluble en filtros de 47 mm.

Filtro	Microgramos por filtro	Concentración resultante ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre	Contribución del blanco (sodio sol en blanco/sodio sol filtro)
ZM2-PM10-10-11-08	313.40	2.22	2.46	83%
ZM2-PM10-10-12-08	265.12	0.21	2.46	98%
ZM6-PM10-10-12-08	257.42	-0.11	2.59	101%
ZM2-PM10-11-01-05	277.01	0.71	2.46	94%
ZM6-PM10-11-01-05	267.31	0.32	2.62	97%
ZM2-PM10-11-01-11	267.70	0.32	2.46	97%
ZM6-PM10-11-01-11	274.16	0.64	2.68	95%
ZM2-PM10-11-02-03	232.25	-1.16	2.46	112%
ZM2-PM10-11-02-06	248.81	-0.47	2.47	105%
ZM6-PM10-11-02-03	239.59	-0.91	2.62	109%
ZM6-PM10-11-02-07	238.56	-0.96	2.64	109%
ZM2-PM10-11-03-01	216.36	-1.82	2.46	120%
ZM2-PM10-11-03-02	217.15	-1.79	2.47	120%
ZM6-PM10-11-03-02	212.66	-2.08	2.60	122%
ZM6-PM10-11-03-05	260.45	0.02	2.57	100%
Promedio blancos	260.01		59.04	

Fuente: El autor

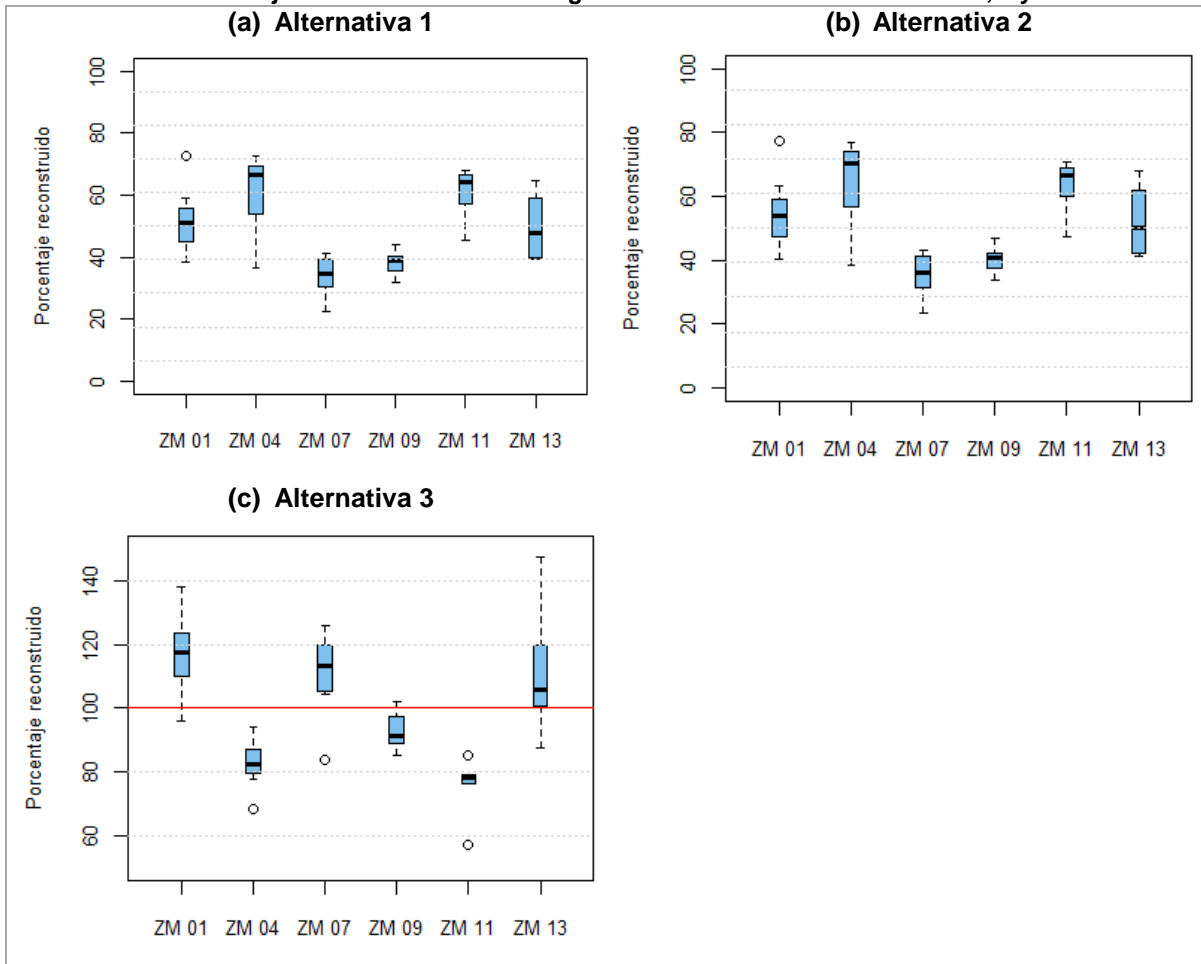
4.3 RECONSTRUCCIÓN MÁSCICA

Las alternativas de reconstrucción 1 y 2 presentan porcentajes de reconstrucción similares. La máxima variación se presentó en la estación ZM4 (Las Palmitas), con un aumento promedio de 3.7% en el porcentaje reconstruido al considerar un factor de dos para la reconstrucción de la materia orgánica (alternativa 2). La menor variación entre las dos alternativas se registró en las estaciones ZM7 (Plan Bonito) y ZM9 (La Jagua Vía), con aumentos promedio de 1.5% y 2.1%, respectivamente.

La Ilustración 8 presenta un diagrama de cajas de los porcentajes máscicos reconstruidos para cada una de las estaciones. Las estaciones que presentan

menor porcentaje másico reconstruido son las estaciones ZM7 (Plan Bonito) y ZM9 (La Jagua Vía), con 35% y 40%, respectivamente. La estación ZM9 (La Jagua Vía) presenta un porcentaje de masa identificada muy similar para todos los días de monitoreo para la alternativa 1 y 2, comportamiento diferente de las demás estaciones de la zona. Las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM11 (Minguillo) presentan promedios de porcentajes reconstruidos de 64% y 63% respectivamente, superiores a las demás estaciones. Las estaciones ZM1 (La Loma Centro) y ZM13 (El Hatillo) presentaron porcentajes de reconstrucción promedio de 55% y 52%, respectivamente.

Ilustración 8 Porcentaje másico reconstruido según alternativas de reconstrucción 1, 2 y 3

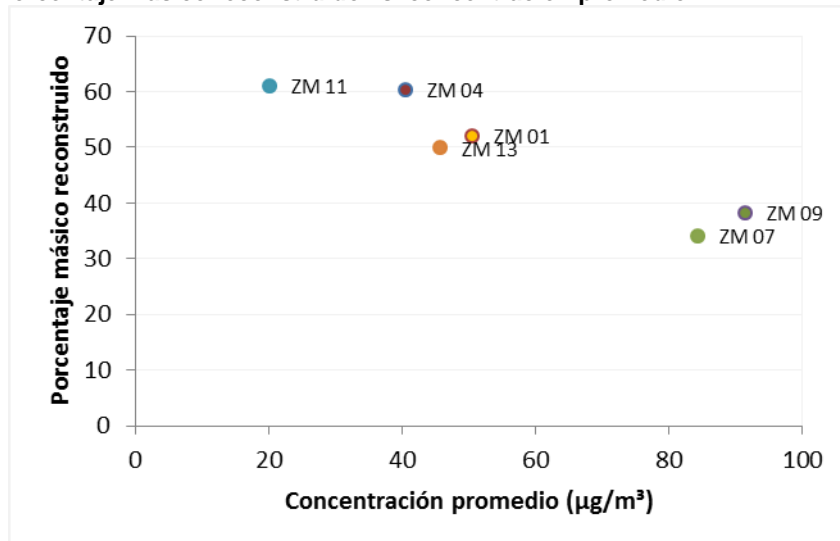


Fuente: El autor

El porcentaje másico reconstruido es inversamente proporcional a la concentración promedio de las estaciones, tal como se presenta en la Ilustración 9. Esto indica que los componentes no identificados aportan de forma diferente a las estaciones ZM7 (Plan Bonito) y ZM9 (La Jagua Vía), a las estaciones ZM1 (La Loma Centro) y ZM13 (El Hatillo) y a la estación ZM11 (Minguillo). El comportamiento de la estación ZM4 (Las Palmitas) es diferente de las demás estaciones de la zona, puesto que, a pesar de mostrar concentraciones superiores en aproximadamente $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a la estación de fondo (ZM11), presenta un porcentaje de reconstrucción similar, indicando un aporte porcentual similar de los componentes no identificados.

Entre los componentes no identificados se encuentran el silicio, el aluminio, el potasio, y los iones como el Ca^+ y Mg^{++} . Según Huertas *et al.* (2012) el carbonato de calcio y el cuarzo son constituyentes mayoritarios del material particulado presente en el aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar.

Ilustración 9 Porcentaje másico reconstruido vs. concentración promedio



Fuente: El autor

La alternativa 3 presenta valores de masa reconstruida superiores a los de masa gravimétrica para la mayoría de las estaciones y días de monitoreo. Esto sugiere que la estimación de material geológico a partir de la fracción de hierro en la corteza terrestre conduce a una sobreestimación de dicho material. Esto puede

ser debido a la presencia hierro en la atmosfera atmosférica proveniente de fuentes diferentes al material geológico y/o una relación del hierro con respecto al material geológico en la zona de estudio diferente a la propuesta por Mason (1960). Se resalta que las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM11 (Minguillo) no presentaron concentraciones reconstruidas superiores a las gravimétricas para ningún monitoreo mediante la alternativa 3 y la estación ZM9 (Jagua Vía) solo presentó concentraciones reconstruidas superiores a la gravimétrica para dos de los monitoreos, lo que sugiere diferencias en las fuentes que afectan estas estaciones con respecto a las demás. Sin embargo, la alternativa 3 no se considera válida para ninguna de las estaciones, dada la alta incertidumbre asociada con la estimación del material geológico.

4.4 PERFILES DE LAS ESTACIONES

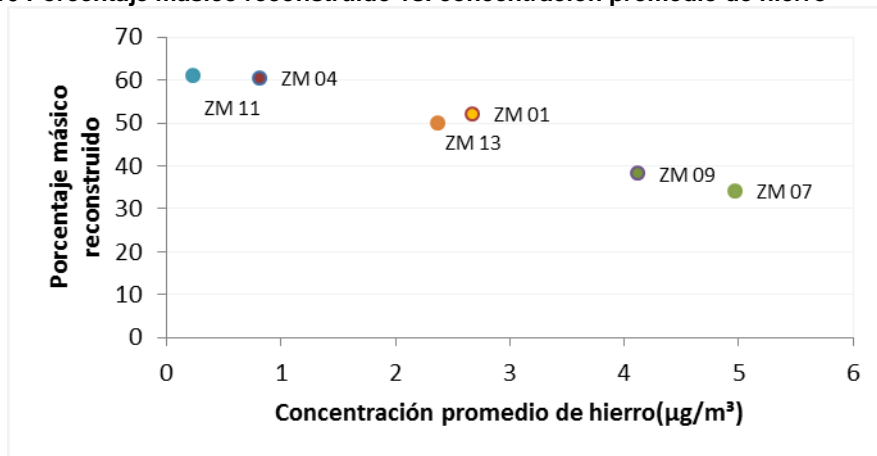
Las concentraciones promedio de materia orgánica registradas por las diferentes estaciones de la zona variaron entre 9 y 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo superiores a la concentración de la estación de fondo ZM11 (Minguillo), que registró un promedio de 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Se evidencia así la influencia de fuentes de carbono orgánico en la zona que afectan en mayor medida a ZM9 y ZM4. Sin embargo, debido a la diferencia entre concentraciones de PM_{10} entre las dos estaciones para ZM9, la contribución de materia orgánica al PM_{10} es de 19%, mientras que para la estación ZM4 es de 33%. La materia orgánica es una mezcla compleja de muchos grupos de componentes originados de fuentes primarias o procesos secundarios de formación; sus principales fuentes de emisión son la combustión de combustibles fósiles y quema de biomasa, adicionalmente, una gran fracción es formada por condensación de productos volátiles producto de la fotooxidación de hidrocarburos y por precursores biogénicos. (Seinfeld y Pandis, 2006, Saarikoski *et al.*, 2008). Una especiación de los componentes orgánicos puede dar una mayor información relacionada con las fuentes y los procesos de formación de partículas carbonosas (USEPA, 1998).

Los sulfatos presentan concentraciones similares en las estaciones de la zona que variaron entre 3.2 y 4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, registrándose el promedio más alto en la estación de fondo ZM11 (Minguillo). Esto evidencia que los sulfatos pueden ser contaminantes secundarios transportados desde fuentes lejanas que afectan de forma similar a toda la zona. Sin embargo debe tenerse en cuenta que dadas las diferencias en los niveles de concentración de las diferentes estaciones el porcentaje de contribución de sulfatos al PM_{10} varía entre el 4 y 22% siendo menor para la estación ZM9 (La Jagua Vía) y mayor para ZM11 (Minguillo).

El carbono elemental presentó concentraciones promedio entre 1.8 y 3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la zona, superiores a la concentración promedio de la estación de fondo (0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Esto sugiere un impacto de fuentes de carbono elemental en toda la zona minera. Las estaciones que presentaron mayores concentraciones fueron ZM9 (La Jagua Vía), ZM7 (Plan Bonito) y ZM4 (Las Palmitas), siendo la contribución porcentual al PM_{10} mayor para la estación ZM4 (Las Palmitas), con 8.1%. El carbono elemental es un contaminante primario que se forma en procesos de combustión. (Seinfeld and Pandis, 2006)

Las concentraciones de hierro variaron entre 0.8 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, diferenciándose de la estación de fondo, que presentó una concentración promedio de 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones presentaron valores similares en las estaciones ZM1 y ZM13 (2.7 y 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente), y en las estaciones ZM7 y ZM9 (5.0 y 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente). Entre tanto, la estación ZM4 presentó valores más cercanos a los registrados por ZM11 (Minguillo). Esto presenta relación con lo observado en la Ilustración 9, la cual muestra que el porcentaje reconstruido guardó relación con la concentración promedio de las estaciones. En la Ilustración 10, se presenta la relación que existe entre el porcentaje reconstruido y la concentración de hierro, por lo cual el porcentaje no explicado con los análisis realizados (que incluye silicio y su oxígeno asociado) está relacionado con la concentración promedio de hierro y se evidencia la mayor contribución del material geológico a las estaciones de mayores concentraciones.

Ilustración 10 Porcentaje másico reconstruido vs. concentración promedio de hierro



Fuente: El autor

Los nitratos presentaron niveles similares entre las estaciones, variando entre 0.8 y 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y una concentración promedio en la estación de fondo de 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El sodio soluble presentó también concentraciones similares en todas las estaciones, incluyendo la estación de fondo, lo cual sugiere fuentes regionales comunes para estos componentes del material particulado.

El amonio presentó niveles similares en toda la zona, con concentraciones levemente superiores en la estación de fondo ZM11 (1.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y en la estación ZM1 (0.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), e inferiores en la estación ZM9 (0.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El potasio soluble presentó concentraciones similares en toda la zona, exceptuando la estación ZM13 (El Hatillo), en la cual se presentan mayores niveles de potasio soluble que las demás estaciones. El potasio suele ser empleado como trazador de quema de biomasa (Pant y Harrison, 2012) por lo cual, la presencia de niveles elevados de este componente en ZM13 podría estar relacionada con emisiones de la chimenea de una industria extractora de aceite de palma ubicada al noreste de la estación.

Los cloruros presentaron valores similares en toda la zona (0.12-0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), registrándose la mayor concentración en la estación ZM1.

En todas las estaciones el titanio y el calcio presentan concentraciones promedio superiores a la estación de fondo ZM11 (Minguillo) (calcio = 0.06 y titanio = 0.04

$\mu\text{g}/\text{m}^3$), observándose una concentración promedio de calcio en la estación ZM9 superior a las demás estaciones. Para el titanio, se observa un comportamiento similar al del hierro, con concentraciones más altas para las estaciones de mayores concentraciones (ZM7 y ZM9), concentraciones medias para las estaciones ZM1 y ZM13, y concentración más baja para la estación ZM4.

En las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM9 (La Jagua Vía) son notablemente más altos los niveles de cobre en el material particulado que en las demás estaciones. La cercanía de estas estaciones entre sí y su ubicación cerca de la vía nacional hacia Valledupar podría indicar una fuente común de cobre. Thorpe y Harrison (2008), citando a Weckwerth, señalan que enriquecimientos de Sb y Cu en muestras de partículas fueron atribuidas a emisiones de desgaste de frenos, por lo cual los altos niveles de cobre de ZM4 y ZM9 podrían estar relacionados con emisiones de frenos de vehículos.

La concentración promedio de los diferentes componentes en las estaciones analizadas se presenta en dos gráficos. El primero de ellos, en la Ilustración 11, con los componentes mayoritarios del material particulado, que incluyen materia orgánica, sulfatos, carbono elemental, hierro, nitratos, sodio soluble, amonio, potasio soluble y cloruros. El segundo gráfico, en la Ilustración 12, presenta los demás componentes caracterizados, presentes en concentraciones bajas. En el eje izquierdo de cada gráfico se presentan los valores de concentración y en el eje derecho, el porcentaje másico de cada componente. Para los componentes minoritarios, el eje de concentraciones se presenta en escala logarítmica.

Ilustración 11 Concentración y porcentaje promedio de componentes mayoritarios

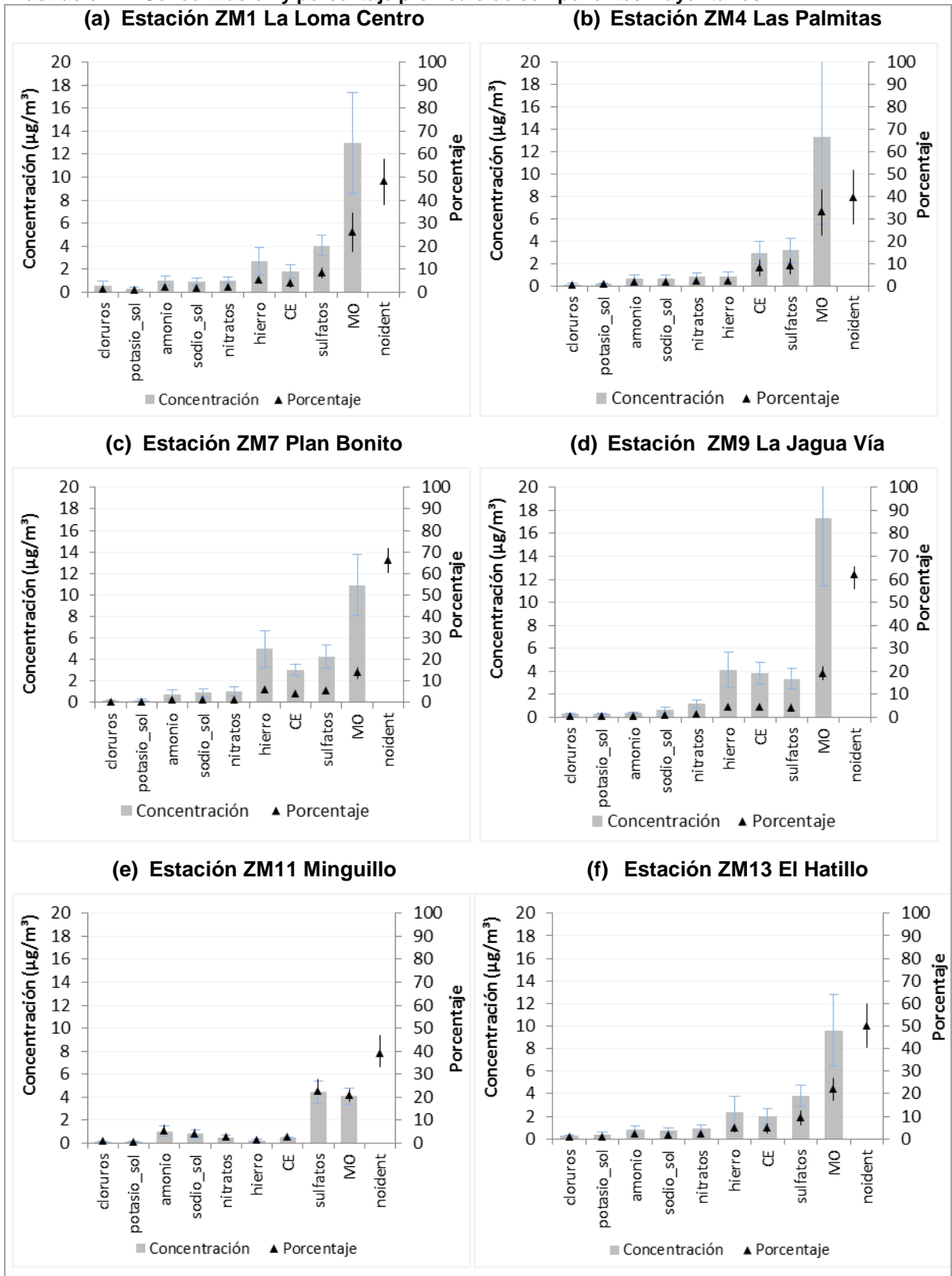
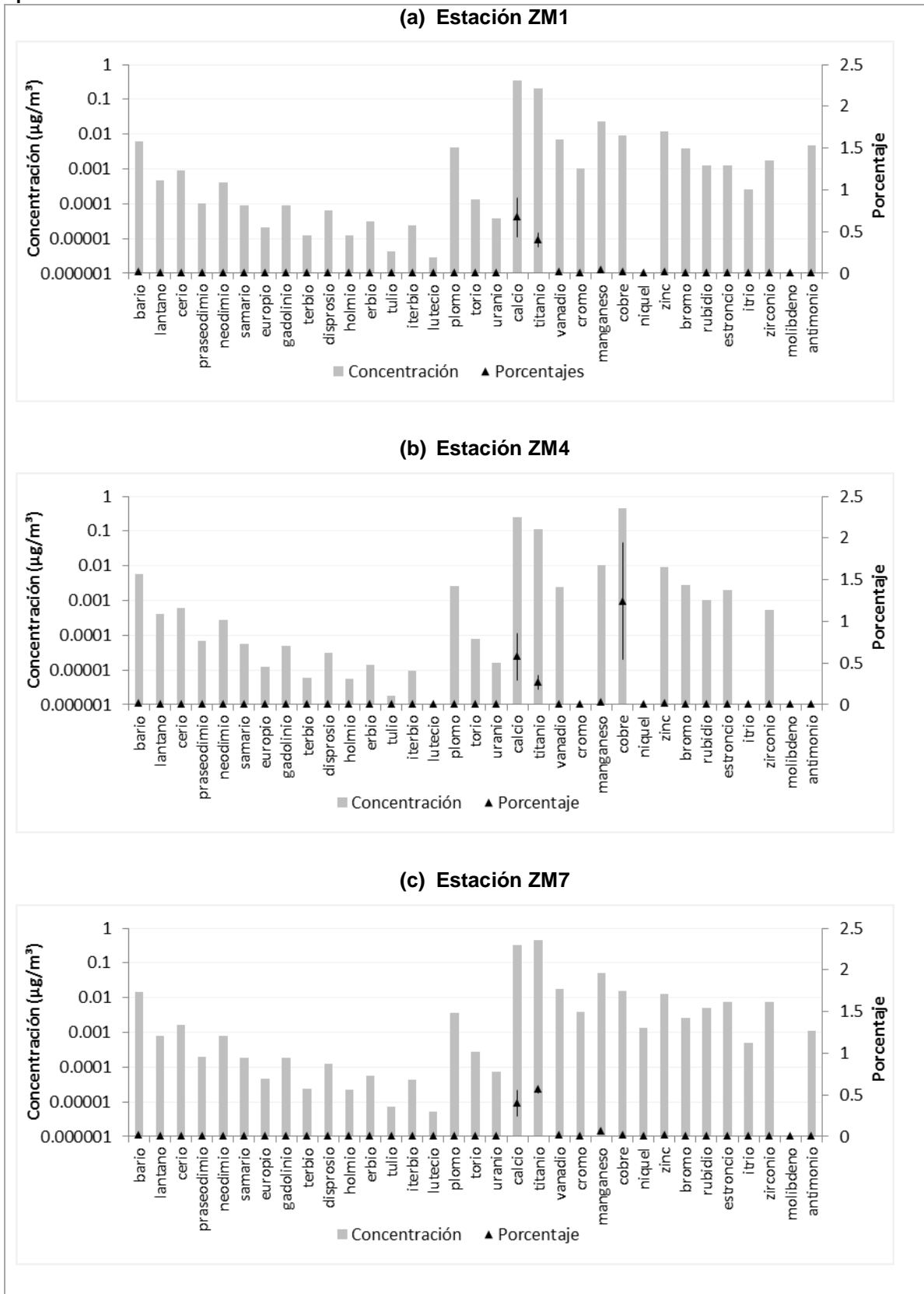
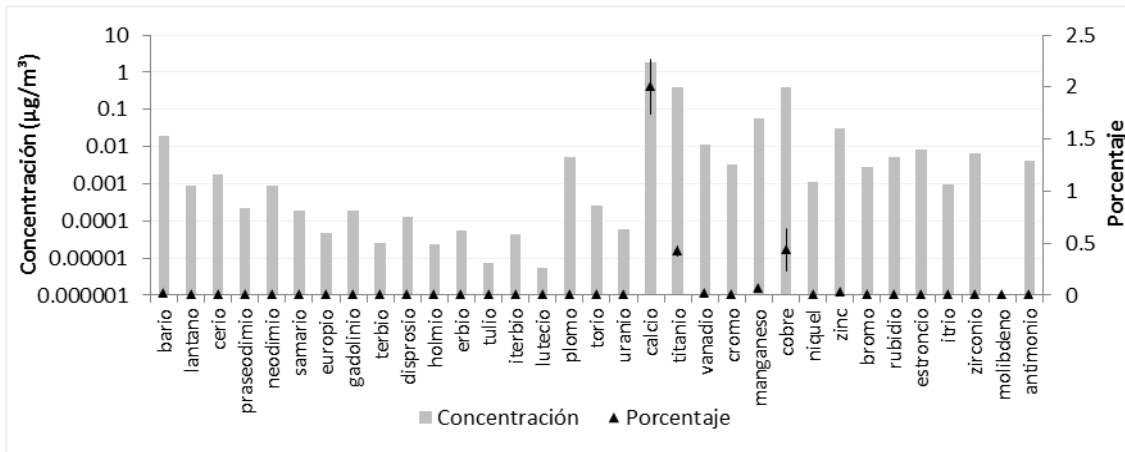


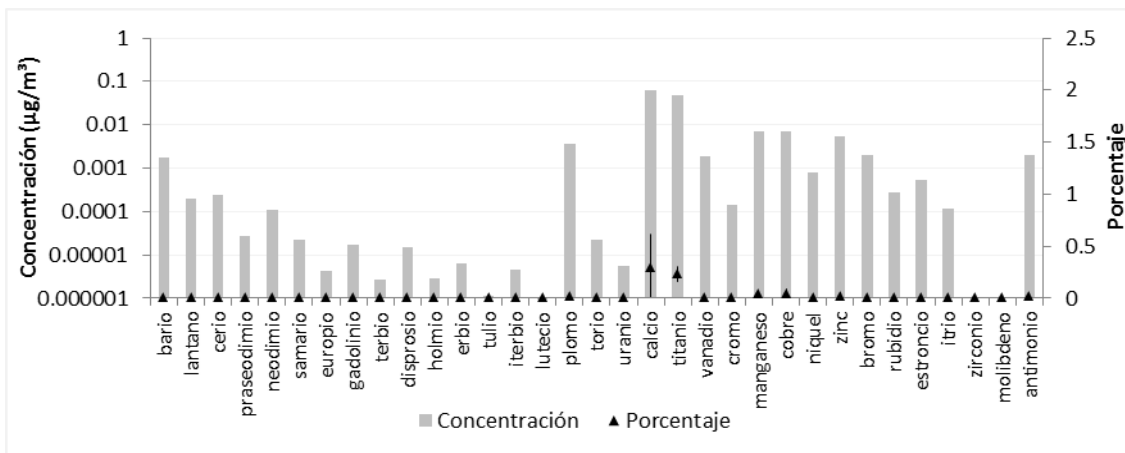
Ilustración 12 Concentración y porcentaje promedio de componentes minoritarios del material particulado



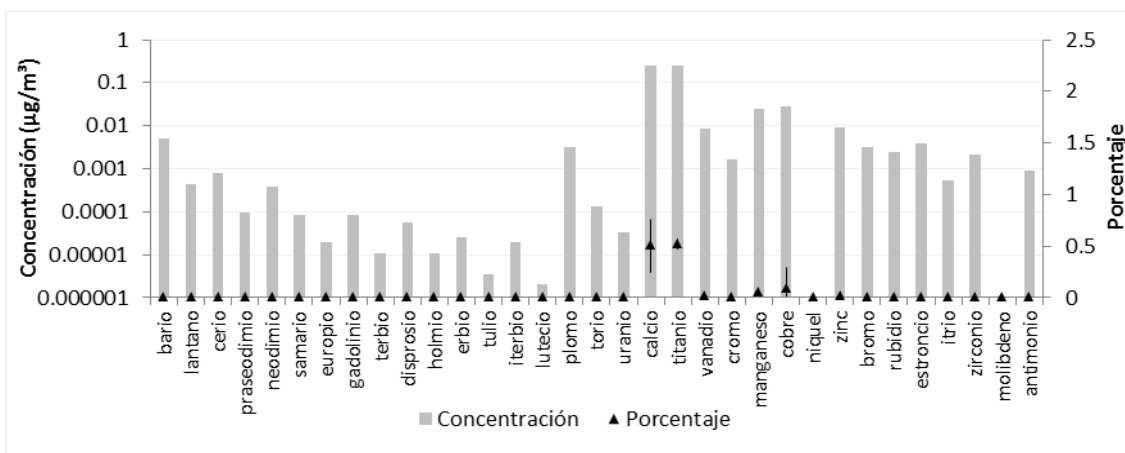
(d) Estación ZM9



(e) Estación ZM11



(f) Estación ZM13



Fuente: El autor

4.5 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO EN CADA ESTACIÓN

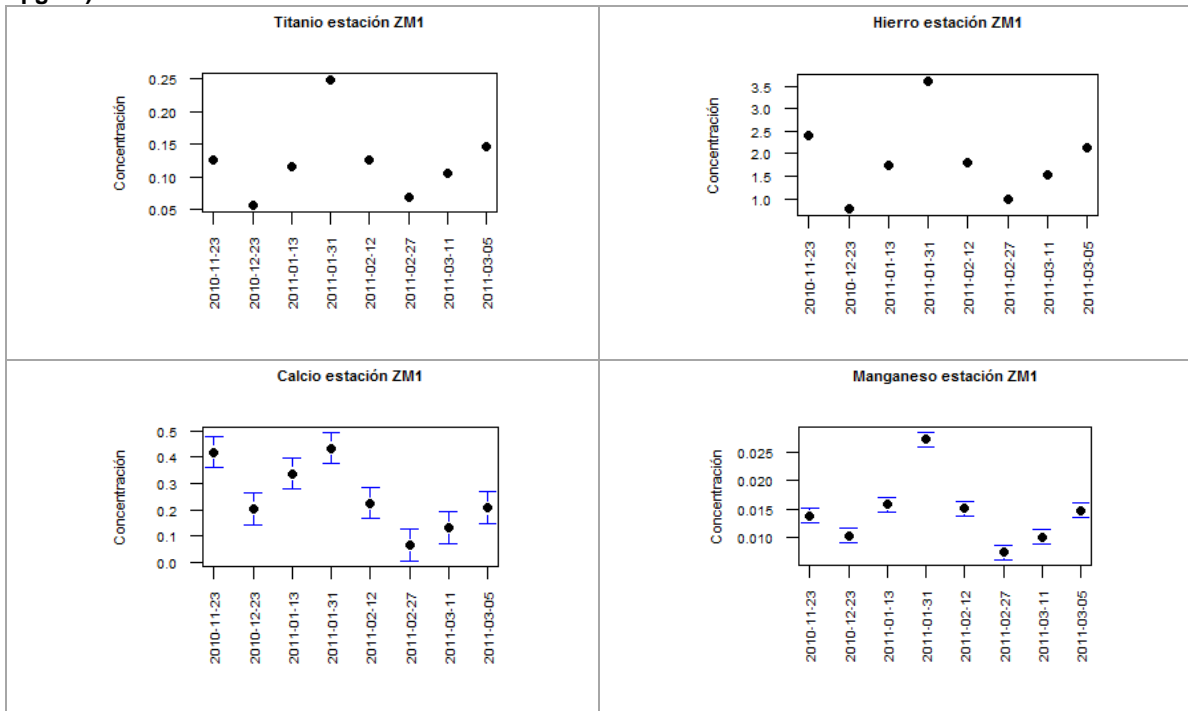
Como se mencionó en el numeral 4.1.2, las concentraciones de los componentes cloro, potasio y azufre pueden estar subestimadas debido a problemas con la técnica empleada para su cuantificación, sin embargo, sus concentraciones fueron consideradas para el análisis de la variación temporal, con el fin de observar posibles relaciones con otros componentes.

4.5.1 Estación ZM1 La Loma Centro

En esta estación, el hierro presenta alta correlación con titanio (0.98) y con elementos traza, presentando a su vez alta correlación con calcio. Esta correlación fue confirmada a través de la observación de las concentraciones diarias de estos elementos en la estación, como se presenta en la Ilustración 13, lo cual confirma que provienen de la misma fuente (material geológico). Además, aunque el manganeso no presentó una correlación significativa con el hierro y el titanio, sí la presenta con el calcio, y presenta un comportamiento temporal similar a los demás componentes del material geológico, como lo muestra la Ilustración 3 10.

Los componentes carbono elemental, nitratos, sodio soluble, potasio soluble y amonio no presentaron una correlación significativa con ningún otro componente, lo cual podría sugerir un aporte de fuentes locales cuyas emisiones presentan dichos componentes.

Ilustración 13 Concentraciones diarias titanio, hierro, calcio y manganeso en la estación ZM1 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



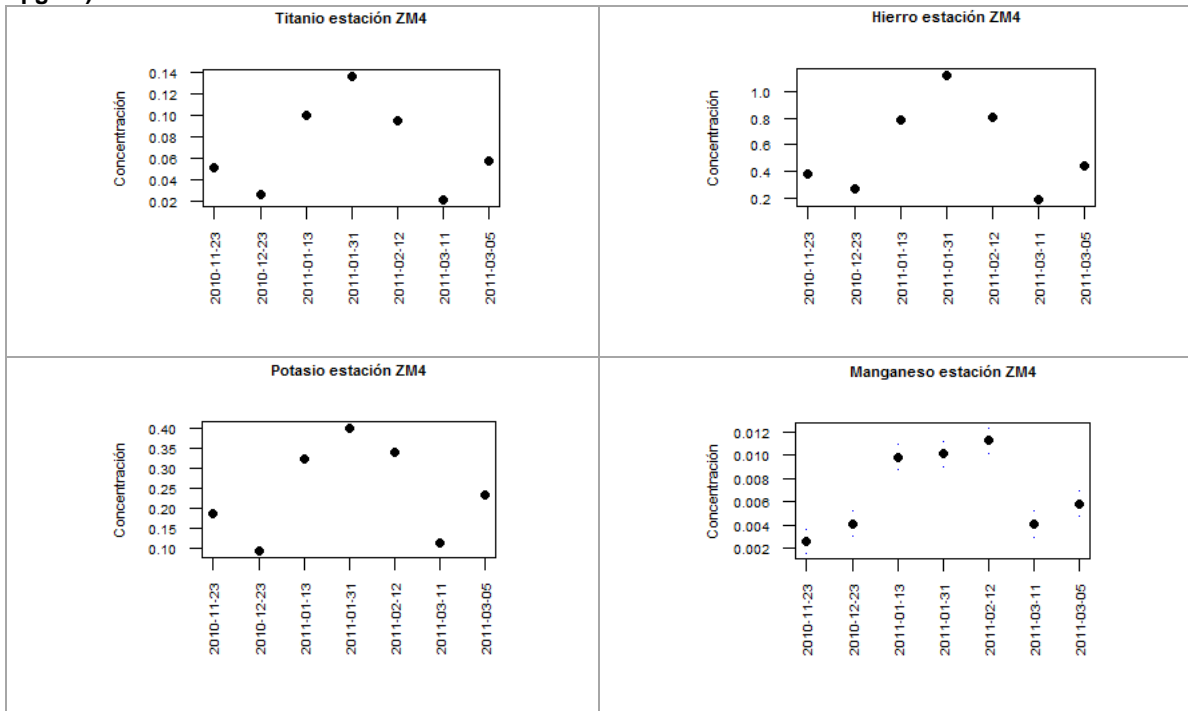
Fuente: El autor

4.5.2 Estación ZM4 (Las Palmitas)

El hierro presenta una alta correlación con potasio (0.96), con titanio (0.96), manganeso (0.82) y con elementos traza (praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio e iterbio). La Ilustración 14 confirma la relación entre titanio, hierro y potasio, a juzgar por las coincidencias en su comportamiento temporal. Sin embargo, para el manganeso, dos de las muestras presentaron un comportamiento diferente al de los demás elementos.

El carbono orgánico, los sulfatos, el cobre y el amonio no presentaron una correlación significativa con ninguna otra especie analizada, lo cual puede sugerir el aporte de fuentes particulares de dichos componentes. El carbono elemental presenta una correlación significativa negativa con lantano únicamente. Sin embargo, esta correlación no fue confirmada por el comportamiento temporal de los dos componentes.

Ilustración 14 Concentraciones diarias titanio, hierro, calcio y manganeso en la estación ZM4 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



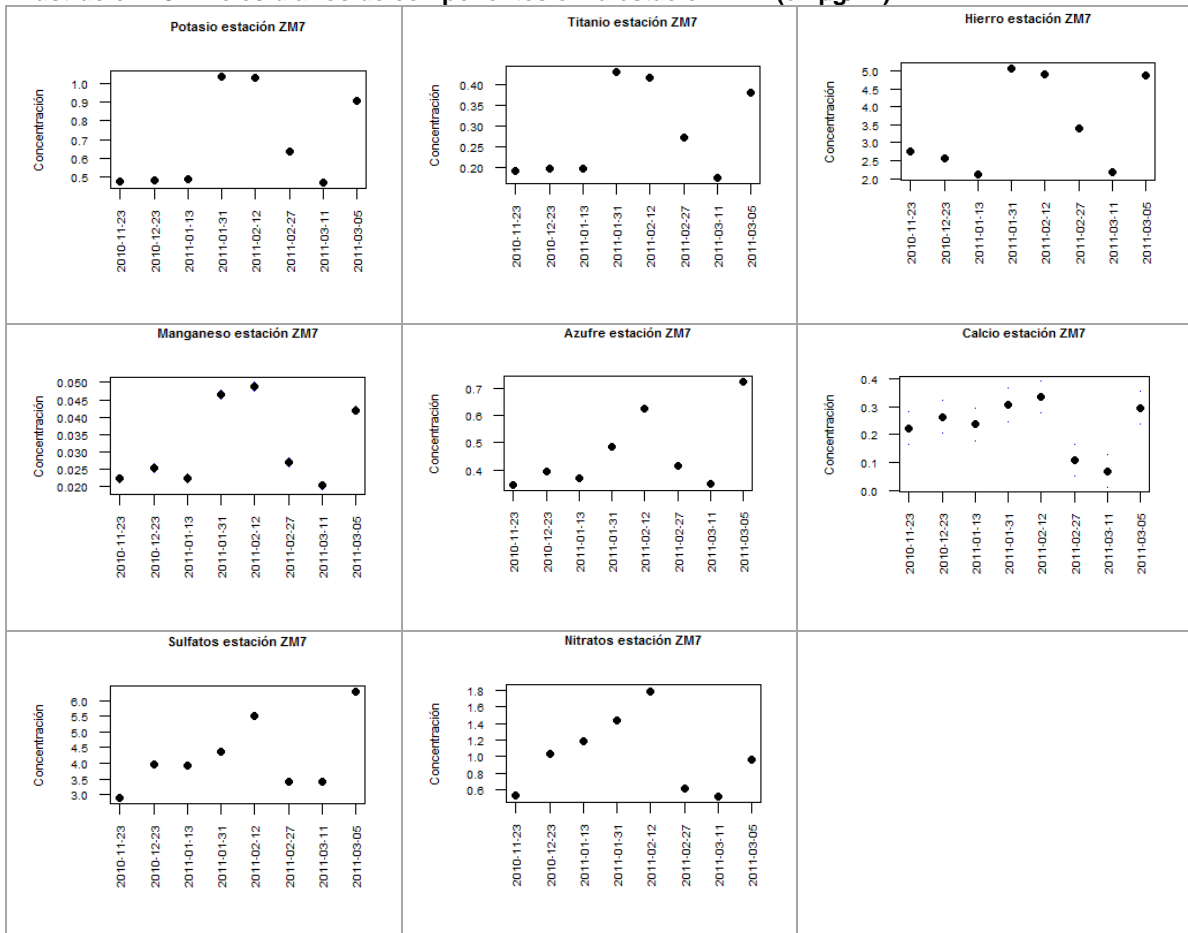
Fuente: El autor

4.5.3 Estación ZM7 (Plan Bonito)

El potasio y el titanio presentan una alta correlación (0.99) y, a su vez, presentan correlación con hierro (0.83 Y 0.86), sulfatos, calcio, nitratos azufre, manganeso (0.93 y 0.96), vanadio, rubio, bario, lantano y otros elementos traza. El comportamiento temporal, según se presenta en la Ilustración 15, confirma la relación entre el potasio, titanio, hierro y manganeso (material geológico). El calcio presenta un comportamiento similar en cinco de los monitoreos, mientras que el azufre, los sulfatos y nitratos presentan comportamientos diferentes.

Aunque el carbono elemental presenta relación con el sodio soluble y el bromo, estas relaciones no fueron confirmadas al observar el comportamiento temporal de estos componentes.

Ilustración 15 Niveles diarios de componentes en la estación ZM7 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

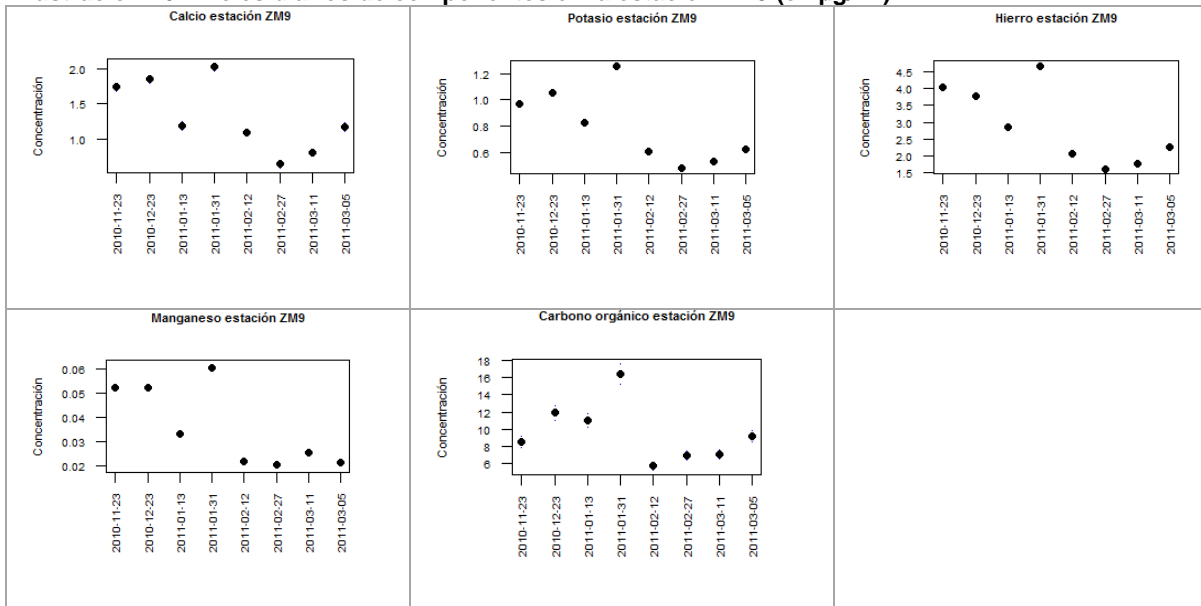


Fuente: El autor

4.5.4 Estación ZM9 (La Jagua Vía)

El calcio y el potasio tienen correlación 1 y presentan altas correlaciones (>0.9) con hierro, titanio, manganeso, y elementos traza. El carbono orgánico presentó un coeficiente de correlación de 0.86 con el calcio y el potasio, y presentó un comportamiento temporal similar al de los elementos trazadores de material geológico, como lo muestra la Ilustración 16. Esto podría indicar la influencia del tránsito de vehículos, que contribuye a la resuspensión de polvo.

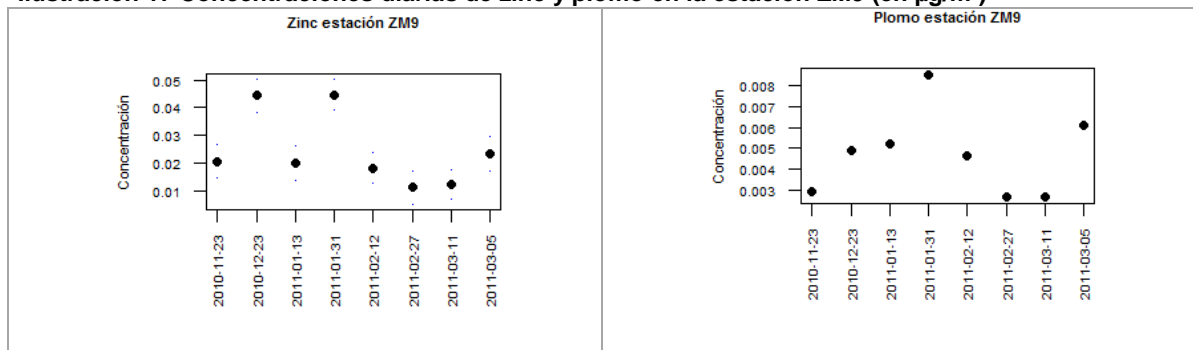
Ilustración 16 Niveles diarios de componentes en la estación ZM9 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Fuente: El autor

En esta estación, se presentó una correlación significativa entre el plomo y el zinc. Esta relación podría deberse a quema de basuras (Pant y Harrison, 2012, citando a Chelani *et al.*, 2010). Aunque la quema de basuras puede presentarse con alguna frecuencia en la zona de estudio, es poco probable que se presentaran quemaduras todos los días de muestreo seleccionados para este estudio. Dado que el comportamiento temporal no es totalmente coincidente, se puede sugerir que estos dos elementos no provienen de la misma fuente.

Ilustración 17 Concentraciones diarias de zinc y plomo en la estación ZM9 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

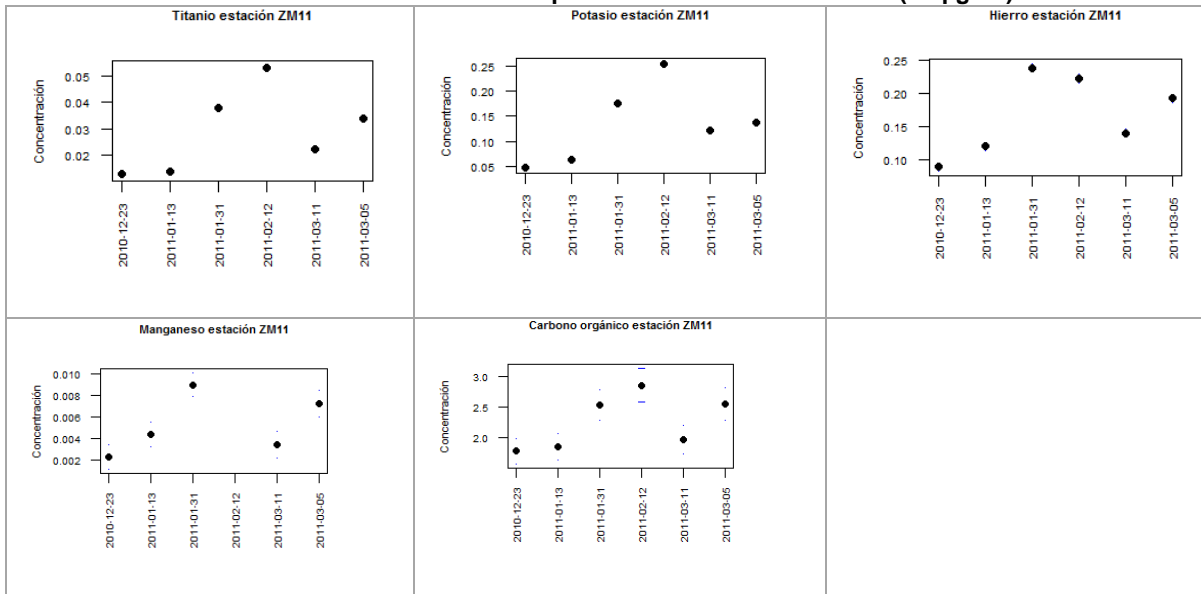


Fuente: El autor

4.5.5 Estación ZM11 (Minguillo)

El titanio y el potasio tienen correlación 1 y, a su vez, tienen altas correlaciones con carbono orgánico (0.94), hierro (0.94), potasio, y elementos traza (praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio). La correlación con manganeso no fue calculada, debido a que no se contaba con concentración de este elemento para una de las fechas de muestreo. Sin embargo, la Ilustración 18 muestra que este componente presenta un comportamiento muy similar al de los elementos trazadores de material geológico. Las relaciones entre estos elementos son de particular importancia, puesto que esta es la estación de fondo, la cual no se encuentra afectada por las actividades realizadas en la zona minera.

Ilustración 18 Concentraciones diarias de componentes en la estación ZM11 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



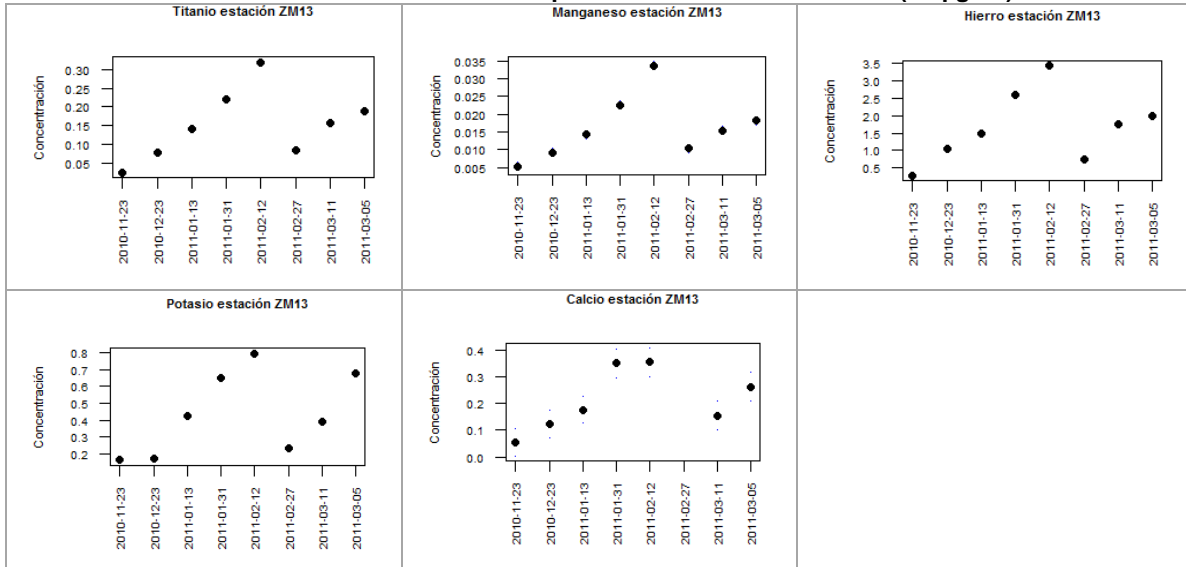
Fuente: El autor

4.5.6 Estación ZM13 (El Hatillo)

El titanio y el manganeso presentan correlación 1, y a su vez presentan alta correlación con hierro (0.98), potasio (0.95), vanadio y elementos traza. El calcio, aunque no fue incluido en la matriz de correlaciones debido a que no se contaba con concentración de este elemento para una de las fechas de muestreo,

presenta un comportamiento similar a los demás componentes que representan el material geológico en esta estación, tal como lo muestra la Ilustración 19.

Ilustración 19 Concentraciones diarias de componentes en la estación ZM13 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Fuente: El autor

4.6 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL PARTICULADO

4.6.1 Matrices de correlación entre estaciones para cada componente

Se calcularon matrices de correlación entre estaciones para los diferentes componentes analizados y se presentan a continuación únicamente los componentes para los cuales se observaron correlaciones significativas entre la mayoría de las estaciones. Para todos los componentes se presentan dos matrices; la primera de ellas, incluyendo todas las estaciones pero solo seis muestras, y la segunda, incluyendo siete muestras pero sin tener en cuenta la estación ZM11 (Minguillo). Esta agrupación se debe a la ausencia de muestras del 27 de febrero de las estaciones ZM11 y ZM4 y del 23 de noviembre para ZM11.

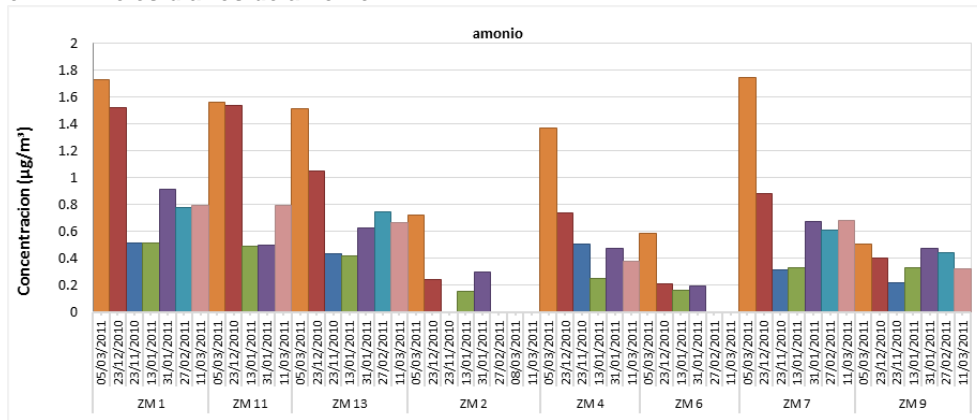
• **Amonio**

Ilustración 20 Coeficiente de correlación amonio

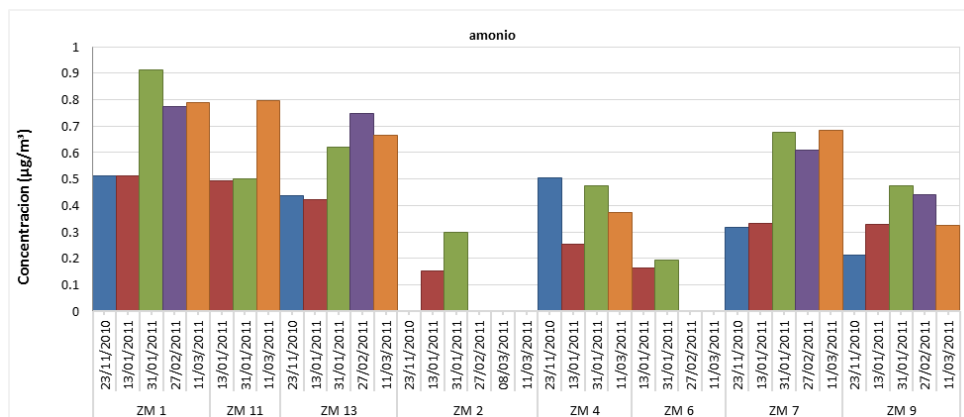
	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13		ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM13
ZM1	1.00	1.00	0.89	0.77	0.94	0.94	ZM1	1.00	0.79	0.93	0.86	0.93
ZM4	1.00	1.00	0.89	0.77	0.94	0.94	ZM4	0.79	1.00	0.71	0.57	0.86
ZM7	0.89	0.89	1.00	0.49	0.94	0.94	ZM7	0.93	0.71	1.00	0.68	0.93
ZM9	0.77	0.77	0.49	1.00	0.54	0.54	ZM9	0.86	0.57	0.68	1.00	0.64
ZM11	0.94	0.94	0.94	0.54	1.00	1.00	ZM13	0.93	0.86	0.93	0.64	1.00
ZM13	0.94	0.94	0.94	0.54	1.00	1.00						

Fuente: El autor

Ilustración 21 Niveles diarios de amonio



a) Niveles de amonio (todas las muestras)



b) Niveles de amonio (sin las muestras del 23/12/2010 y 05/03/2011)

Fuente: El autor

Para el amonio, se observan correlaciones significativas entre la mayoría de las estaciones, con excepción de la estación ZM9 (La Jagua Vía). La observación de los niveles diarios de amonio, según se presenta en la Fuente: El autor

Ilustración 21 a, evidencia los mayores niveles presentados el día 5 de marzo de 2011 y 23 de diciembre de 2010 en la mayoría de las estaciones de la zona, exceptuando la estación ZM9 (La Jagua Vía) y las estaciones ZM2 (La Jagua Centro y ZM6 Boquerón. Estas muestras probablemente afectaron la correlación entre ZM9 (La Jagua Vía y las demás estaciones. La Fuente: El autor

Ilustración 21 b, presenta los niveles de amonio en las diferentes estaciones excluyendo las muestras de los días 5 de marzo de 2011 y 23 de diciembre de 2010, presentando niveles similares de amonio en la zona.

- **Nitratos**

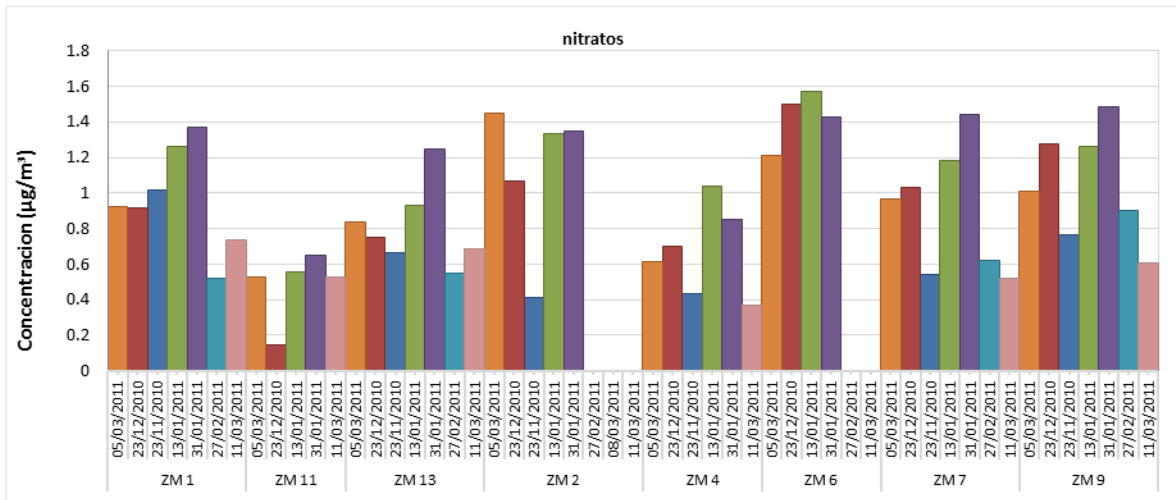
Ilustración 22 Coeficiente de correlación nitratos

	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13		ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM13
ZM1	1.00	0.89	0.94	0.83	0.89	1.00	ZM1	1.00	0.82	0.86	0.75	0.79
ZM4	0.89	1.00	0.94	0.83	0.66	0.89	ZM4	0.82	1.00	0.96	0.89	0.89
ZM7	0.94	0.94	1.00	0.94	0.77	0.94	ZM7	0.86	0.96	1.00	0.96	0.93
ZM9	0.83	0.83	0.94	1.00	0.60	0.83	ZM9	0.75	0.89	0.96	1.00	0.86
ZM11	0.89	0.66	0.77	0.60	1.00	0.89	ZM13	0.79	0.89	0.93	0.86	1.00
ZM13	1.00	0.89	0.94	0.83	0.89	1.00						

Fuente: El autor

Los nitratos presentan altas correlaciones para todas las estaciones, con excepción de ZM11. Esto sugiere que existe una fuente común de este componente afectando las estaciones de la zona, pero no la estación de fondo, indicando que no es un componente transportado desde largas distancias. La observación de las concentraciones diarias confirma el comportamiento similar de los niveles de nitratos en la zona y la diferencia que existe con respecto a la estación ZM11.

Ilustración 23 Niveles diarios de nitratos



Fuente: El autor

• **Plomo**

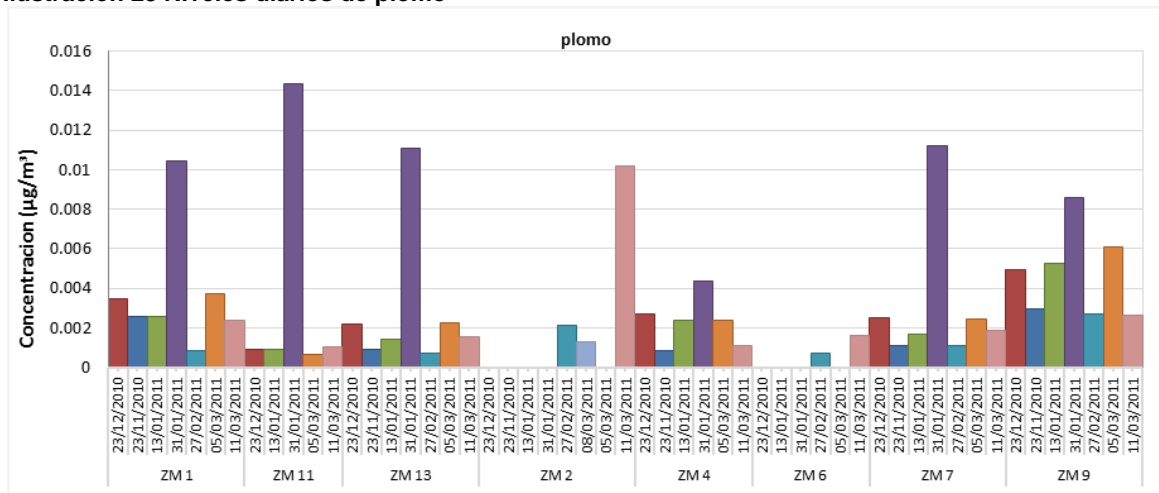
Ilustración 24 Coeficientes de correlación plomo

	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13		ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM13
ZM1	1.00	0.83	0.89	0.60	0.43	0.94	ZM1	1.00	0.86	0.86	0.75	0.89
ZM4	0.83	1.00	0.83	0.43	0.60	0.71	ZM4	0.86	1.00	0.89	0.61	0.82
ZM7	0.89	0.83	1.00	0.31	0.54	0.94	ZM7	0.86	0.89	1.00	0.50	0.96
ZM9	0.60	0.43	0.31	1.00	-0.03	0.43	ZM9	0.75	0.61	0.50	1.00	0.57
ZM11	0.43	0.60	0.54	-0.03	1.00	0.49	ZM13	0.89	0.82	0.96	0.57	1.00
ZM13	0.94	0.71	0.94	0.43	0.49	1.00						

Fuente: El autor

Para el plomo, se presentan altas correlaciones entre las estaciones ZM1, ZM4, ZM7 y ZM13. La estación ZM9 presenta un comportamiento que podría sugerir una fuente adicional afectando esta estación. La estación ZM11 no presenta una correlación significativa con ninguna otra estación, por lo cual la fuente de plomo podría estar afectando las estaciones de la zona pero no la estación de fondo.

Ilustración 25 Niveles diarios de plomo



Fuente: El autor

• **Sulfatos**

Ilustración 26 Coeficientes de correlación sulfatos

	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13		ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM13
ZM1	1.00	0.54	0.83	0.54	0.66	0.77	ZM1	1.00	0.57	0.89	0.54	0.86
ZM4	0.54	1.00	0.83	1.00	0.77	0.89	ZM4	0.57	1.00	0.82	0.96	0.86
ZM7	0.83	0.83	1.00	0.83	0.60	0.94	ZM7	0.89	0.82	1.00	0.79	0.96
ZM9	0.54	1.00	0.83	1.00	0.77	0.89	ZM9	0.54	0.96	0.79	1.00	0.82
ZM11	0.66	0.77	0.60	0.77	1.00	0.77	ZM13	0.86	0.86	0.96	0.82	1.00
ZM13	0.77	0.89	0.94	0.89	0.77	1.00						

Fuente: El autor

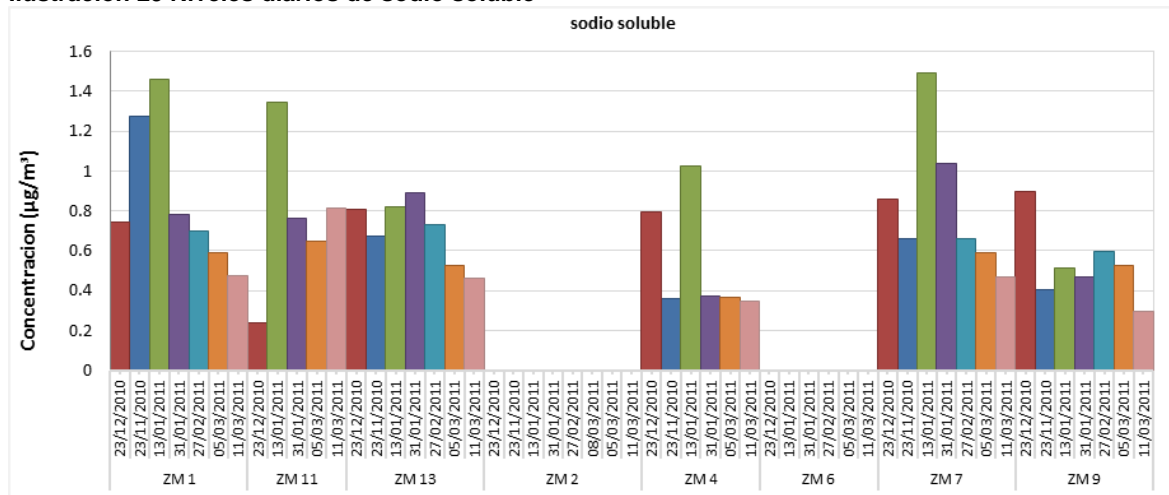
Los sulfatos presentan, en general, una buena correlación entre todas las estaciones, con excepción de la estación ZM11. Sin embargo, se observan concentraciones similares para todas las estaciones, incluyendo la estación de fondo, a pesar de las grandes diferencias existentes en los niveles de material particulado entre las estaciones (Ilustración 27). Teniendo en cuenta que los sulfatos suelen asociarse a material particulado secundario, que pueden viajar grandes distancias, la contribución de sulfatos al material particulado de la zona puede corresponder a masas de aire con partículas secundarias provenientes de lugares alejados.

pueden provenir de fuentes lejanas y afectan de forma similar a toda la zona. Los coeficientes de variación que se presentan en gris claro en la Ilustración 28 corresponden a valores calculados con muy pocas concentraciones debido a la presencia de muestras con concentraciones por debajo del límite de detección.

El coeficiente de variación de los nitratos se encuentra entre los más bajos, sin embargo los niveles diarios de este componente y los coeficientes de correlación señalaron una menor afectación de la estación de fondo ZM11 (Minguillo) con respecto a las demás estaciones de la zona, que podría sugerir una afectación de una fuente dentro de la zona minera. Entre los precursores gaseosos de los nitratos de origen antropogénico se encuentran la combustión de los motores de los vehículos y la quema de biomasa (Querol, 2006).

El sodio soluble presentó un coeficiente de variación de 29%, los coeficientes de correlación no evidenciaron la relación entre estaciones para este componente, sin embargo los niveles diarios (Ilustración 29) confirman lo indicado por el bajo coeficiente de variación, observándose niveles similares de este componente en la zona, a pesar de las diferencias en los niveles de material particulado en las diferentes estaciones. Se registró una mayor concentración de sodio soluble para el 13 de enero en la mayoría de las estaciones.

Ilustración 29 Niveles diarios de sodio soluble

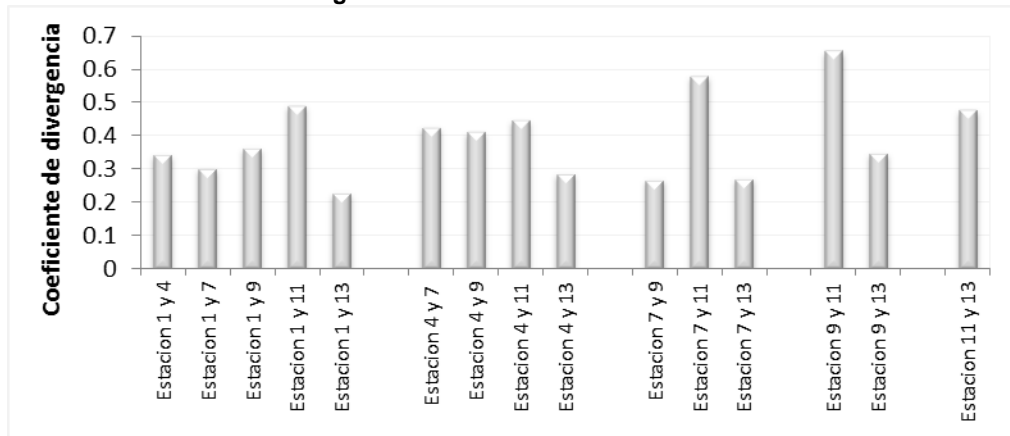


Fuente: El autor

Los elementos relacionados con el material geológico (hierro, titanio, calcio) se encuentran entre los mayores coeficientes de variación reafirmando las diferencias en la afectación de dichas fuentes a las diferentes estaciones.

4.6.3 Cálculo de coeficientes de divergencia

Ilustración 30 Coeficientes de divergencia



Fuente: El autor

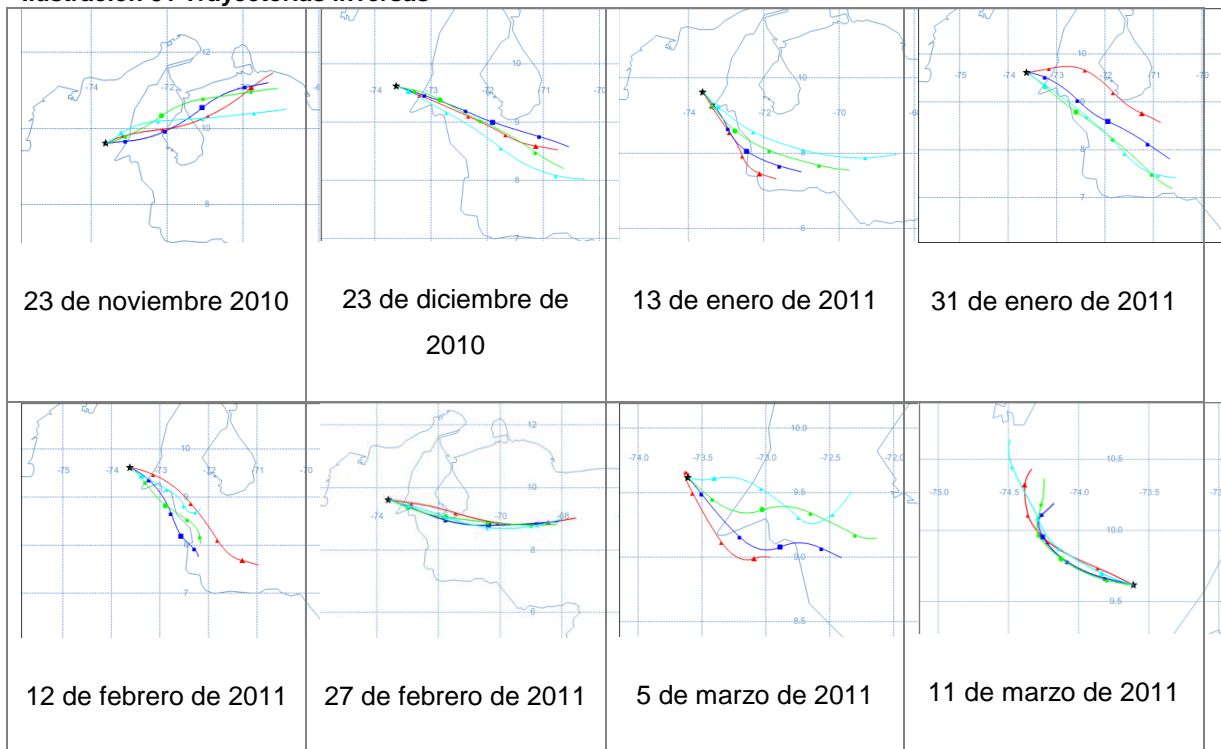
Según los coeficientes de divergencia calculados en las diferentes estaciones estudiadas, no se encontraron pares de estaciones con alto nivel de homogeneidad según el criterio de COD inferior a 0.2 (Cheung *et al.*, 2011, citando a Wilson *et al.*, 1995, Sarnat *et al.*, 2010 citando a Krudysz *et al.*, 2008), lo cual indica que cada fuente tiene influencia de fuentes locales particulares. Sin embargo, se encontraron algunos sitios que presentaron coeficientes menores a 0.3, criterio señalado por Han *et al.* 2010 como indicador para los sitios con concentraciones elementales comparables. Las estaciones que presentaron mayor similitud en sus concentraciones de acuerdo con sus COD fueron la estación ZM1 (La Loma Centro) con ZM13 (El Hatillo), con un COD de 0.23; ZM7 (Plan Bonito) con ZM9 (La Jagua Vía), con un COD de 0.27; y ZM7 (Plan Bonito) con ZM13 (El Hatillo), con un COD de 0.27.

4.6.4 Condiciones meteorológicas y transporte regional

Las condiciones de transporte regional (Ilustración 31) reflejan posibles trayectorias desde el noreste y sureste, presentando condiciones diferentes el día 11 de marzo (vientos desde el noroeste). Las velocidades y direcciones de viento para los días de monitoreo se presentan en la Ilustración 32. Se observan diferencias entre las magnitudes de las velocidades y sus direcciones entre los diferentes días. El 23 de noviembre y 23 de diciembre predominaron las velocidades bajas (<1.5 m/s), el 13 y 31 de enero se presentaron condiciones similares en cuanto a velocidad y dirección del viento. El 27 de febrero predominaron vientos del noreste con velocidades superiores a 3 m/s.

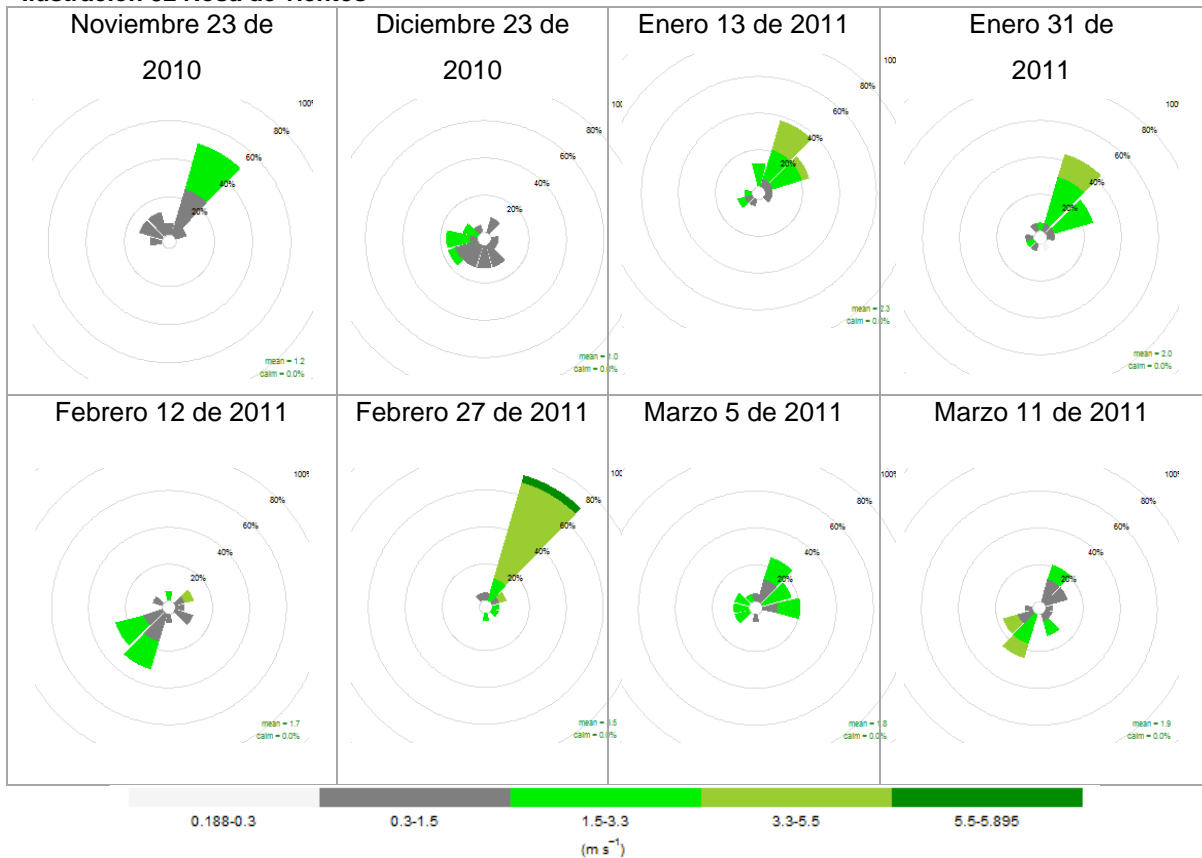
Como consecuencia de la variabilidad de las condiciones meteorológicas registradas para los días de monitoreo, es posible que se presenten diferencias en la contribución de las diferentes fuentes a los receptores y, por consiguiente, en la composición química de los filtros analizados.

Ilustración 31 Trayectorias inversas



Fuente: Elaboración propia a partir de modelo HYSPLIT

Ilustración 32 Rosa de vientos



Fuente: Elaboración propia mediante Openair

4.7 ANÁLISIS DE FACTORES

El análisis de factores realizado incluyó los datos de las estaciones ZM1 (La Loma Centro), ZM4 (Las Palmitas), ZM7 (Plan Bonito), ZM9 (La Jagua Vía) y ZM13 (El Hatillo). La estación ZM11 (Minguillo) no fue incluida, debido a sus diferencias con las demás estaciones al ser la estación de fondo. Se incluyeron únicamente componentes mayoritarios, debido al número limitado de muestras con las que cuenta este estudio y teniendo en cuenta que el análisis de factores requiere que el número de muestras exceda el número de variables incluidas y presenta mejores resultados entre mayor sea la diferencia entre estas.

El análisis realizado permite explicar el 83.2% de la varianza de los datos mediante cinco factores. (Tabla 14) El primero de ellos presenta altas cargas de

titanio, manganeso, hierro y material no identificado, por lo cual puede asociarse a material geológico.

Tabla 14 Cargas de los factores extraídos

Componente	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Factor5
Titanio	0.954	0.188	0.105	0.159	
Manganeso	0.92	0.114		0.27	
Cloruros		0.103			0.987
Potasio soluble		0.402	0.219		
Sodio soluble		0.806			0.162
Amonio			0.986	-0.107	
Nitratos	0.378	0.848		0.293	
Sulfatos	0.217	0.474	0.756	-0.147	-0.172
Hierro	0.968	0.149	0.109		
Carbono elemental	0.287		-0.152	0.7	-0.108
Materia orgánica	0.269			0.782	0.348
No identificado	0.905	0.147		0.26	
Varianza acumulada explicada	32.3%	47.8%	61.6%	73.3%	83.2%
Valores propios	3.87	1.86	1.65	1.4	1.18

Fuente: El autor

El segundo factor presenta altas cargas de sodio soluble y nitratos, sin embargo, las concentraciones de nitratos en las estaciones de la zona presentan niveles un poco mayores con respecto a la estación de fondo mientras que las concentraciones de sodio soluble presentan niveles similares a la estación de fondo indicando una fuente de nitratos afectando la zona minera y un origen común para el sodio soluble. Lo anterior evidencia los orígenes diferentes de los dos componentes de este factor, lo cual puede deberse a confusión de fuentes causada por las limitaciones del análisis de factores en cuanto al número de muestras y de componentes considerados.

El tercer factor presenta cargas altas de amonio y sulfatos que puede considerarse como aporte de contaminantes secundarios. El cuarto factor

Se observa que las muestras incluidas en el análisis conforman cuatro grupos, de acuerdo con las contribuciones de los diferentes factores a sus concentraciones. Cada grupo formado contiene muestras de diferentes estaciones y en cada uno predominan días diferentes.

El grupo A contiene principalmente muestras de los días 23 de diciembre de 2010 y 11 de marzo de 2011, incluyendo 5 de las siete muestras de la estación ZM4 (Las Palmitas).

El grupo B contiene principalmente muestras de los días 23 de noviembre de 2010, 27 de febrero de 2011, 13 de enero de 2011 y 31 de enero de 2011 e incluye muestras de las estaciones ZM1 (La Loma Centro), ZM7 (Plan Bonito) y ZM13 (El Hatillo), en su mayoría. En estas fechas, se presentaron altas velocidades provenientes del noreste.

El grupo C presenta concentraciones del día 5 de marzo de las estaciones ZM1, ZM7 y ZM13, y una muestra de ZM1 del 23 de diciembre de 2010.

El grupo D contiene concentraciones principalmente del 12 de febrero e incluye cuatro de las ocho muestras de la estación ZM9 (La Jagua Vía).

Los grupos conformados presentan relación con las condiciones meteorológicas de los días de monitoreo para las estaciones ZM1 (La Loma Centro), ZM7 (Plan Bonito), ZM13 (El Hatillo), indicando similitud entre las contribuciones de las diferentes fuentes (factores) cuando se presentan condiciones meteorológicas similares. Por otra parte la estación ZM4 (Las Palmitas) presentó la mayoría de sus muestras en el grupo A (5 muestras en el grupo A y 2 en el grupo C) y ZM9 (La Jagua Vía) registró la mitad de sus muestras en el grupo C (4 muestras en el grupo C y tres en el A) señalando similitud en las contribuciones de las fuentes en las diferentes muestras de cada una de ellas e independencia de las condiciones del viento.

El análisis de factores realizado presenta limitaciones en cuanto al número de muestras y de componentes incluidos; entre las limitaciones de este tipo de

análisis como se señaló en el numeral 2.5.4 se encuentran la influencia de la selección de variables en los resultados, la errónea interpretación de trazadores que representan más de una fuente de emisión, los perfiles de fuente mezclados debido a fuentes covariantes que pueden no ser eficientemente separadas y la falta de sentido físico de algunos factores.

Idealmente el análisis de factores debería ser aplicado a muestras de una estación, sin embargo considerando las limitaciones en cuanto al número de muestras por estación y con el objetivo de encontrar si las características del material particulado de las diferentes estaciones de la zona carbonífera del Cesar permiten ser explicadas por un conjunto de factores que representen las diferentes fuentes de emisión que afectan la zona, el análisis de factores fue aplicado considerando toda la zona como un solo receptor.

Considerando las limitaciones previamente mencionadas, el análisis de factores realizado es solo indicativo de las posibles fuentes que afectan la zona. El análisis permitió confirmar el impacto de material geológico (evidenciado por titanio, manganeso, hierro y material no identificado), fuentes de combustión (carbono orgánico y elemental) y contaminantes secundarios (sulfato, amonio). Estos resultados se confirman con los hallazgos obtenidos por medio de los demás análisis estadísticos realizados, que señalan el aporte de estas mismas fuentes aunque con diferencias en la afectación generada sobre las distintas estaciones estudiadas.

Las estaciones ZM1 (La Loma Centro) y ZM13 (El Hatillo) presentan características similares con algunas diferencias como la posible afectación por cloruros en la estación ZM1 (La Loma Centro) producida por quema de basuras (condicionada a la dirección del viento que puede conducir el material particulado generado por la quema de basuras en la vía que de La Loma conduce a El Hatillo) y la posible afectación de ZM13 (El Hatillo) por quema de biomasa en la planta extractora de aceite de palma. Sin embargo, la contribución porcentual de estos dos componentes al material particulado de estas estaciones no es significativo (cercana al 1%). Las mayores contribuciones al material particulado

de estas estaciones son: el material no identificado (contribución de aproximadamente 50%) que podría ser un indicador del aporte de material geológico por su buena correlación con el hierro (contribución de aproximadamente 5%), la materia orgánica (aproximadamente 25%), sulfatos (aproximadamente 8.5%) correspondientes a aerosoles secundarios provenientes de fuentes lejanas y carbono elemental (aproximadamente 4%) indicador de combustión.

La estación ZM4 (Las Palmitas) presenta menor afectación por material geológico que las demás estaciones de la zona. Se observó mayor influencia de fuentes de combustión probablemente relacionada con su cercanía a la vía nacional que conduce hacia Valledupar evidenciada en una contribución de aproximadamente 33% de materia orgánica y 8% de carbono elemental.

La estación ZM9 (La Jagua Vía) presenta una importante afectación por material geológico con contribución de óxidos de hierro de 4.4% y material no identificado (relacionado con el hierro) de 62%. Presentó los mayores niveles de concentración de materia orgánica y carbono elemental asociados con combustión (emisiones de vehículos), aunque en contribución porcentual no corresponden a los mayores valores (19 % de materia orgánica y 4.4 % de carbono elemental). La cercanía de esta estación a la vía nacional hacia Valledupar y la acumulación de polvo que se observa en esta vía explican la afectación de esta estación por material resuspendido y emisiones vehiculares.

La estación ZM7 (Plan Bonito) presenta una gran afectación por material geológico con contribución a las concentraciones de material particulado de hierro de 6% y material no identificado de 66%. La materia orgánica contribuye con aproximadamente 13%, los sulfatos contribuyen con cerca del 5% (correspondientes a aerosoles secundarios provenientes de fuentes lejanas) y el carbono elemental con aproximadamente 4% (indicador de combustión).

En la Tabla 15 se presenta el resumen de los porcentajes de contribución de los principales constituyentes del material particulado en las diferentes estaciones de la zona.

Tabla 15 Principales constituyentes del material particulado (contribuciones en %)

Componente / estación	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13
Cobre	0.02	1.24	0.02	0.43	0.04	0.08
Cloruros	1.06	0.35	0.17	0.31	0.65	0.63
Potasio soluble	0.59	0.59	0.27	0.32	0.55	0.93
Amonio	2.06	1.79	0.95	0.46	5.23	1.97
Sodio soluble	1.83	1.66	1.16	0.74	4.11	1.87
Nitratos	2.02	1.97	1.23	1.32	2.55	2.09
Hierro	5.11	1.88	6.02	4.45	1.19	4.81
Carbono elemental	3.67	8.07	4.00	4.36	2.55	4.77
Sulfatos	8.41	8.86	5.37	4.04	22.74	9.30
Materia orgánica	25.99	32.97	13.69	19.11	20.66	22.15
No identificado	48.04	39.70	65.99	61.86	39.07	50.23

Fuente: El autor

Los niveles de algunos componentes del material particulado en la zona carbonífera del Cesar fueron comparados con los valores reportados en el estudio Elementos técnicos del plan decenal de descontaminación de Bogotá (Universidad de los Andes, 2009) en el cual se reportan concentraciones de los diferentes componentes del material particulado en tres zonas de la ciudad (zona industrial, zona con alto tráfico vehicular y zona residencial). Los niveles de sodio soluble se encontraron superiores en todas las estaciones de la zona carbonífera con respecto a los niveles de Bogotá, confirmando el impacto de aerosol marino en toda la zona de estudio. También se confirma un impacto de fuentes de sulfato y de amonio que se refleja en concentraciones en la zona carbonífera superiores con respecto a las de Bogotá. La influencia de fuentes de hierro al material particulado de la zona de estudio se refleja en las altas concentraciones de este componente en las estaciones ZM7 (Plan Bonito), ZM9 (La Jagua Vía), ZM13 (El Hatillo) y ZM1 (La Loma Centro). La comparación de los niveles de componentes del PM₁₀ en Bogotá y en la zona carbonífera del Cesar se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16 Comparación de niveles de componentes del material particulado en Bogotá y la zona carbonífera del Cesar

Componente		Bogotá (µg/m³)			Zona carbonífera del Cesar (µg/m³)					
		Industrial	Tráfico	Residencial	ZM1	ZM4	ZM7	ZM9	ZM11	ZM13
Cloruro	(Cl-)	0.660	0.110	0.350	0.517	0.145	0.139	0.270	0.127	0.247
Sulfato	(SO4=)	1.780	0.920	1.640	4.044	3.181	4.223	3.353	4.448	3.799
Nitrato	(NO3-)	1.070	0.730	1.500	1.015	0.798	1.010	1.142	0.500	0.922
Sodio	(Na+)	0.070	0.030	0.070	0.892	0.650	0.886	0.613	0.794	0.764
Amonio	(NH4+)	0.230	0.150	0.450	0.985	0.629	0.774	0.383	1.025	0.799
Potasio	(K+)	0.110	0.060	0.110	0.287	0.217	0.211	0.271	0.111	0.413
Bario	(Ba)	0.050	0.040	0.040	0.006	0.006	0.015	0.019	0.002	0.005
Calcio	(Ca)	3.520	0.930	0.800	0.355	0.250	0.322	1.846	0.063	0.258
Cromo	(Cr)	0.020	0.070	0.010	0.001		0.004	0.003	0.000	0.002
Cobre	(Cu)	0.020	0.040	0.090	0.009	0.450	0.015	0.408	0.007	0.029
Hierro	(Fe)	1.930	0.770	0.730	2.672	0.814	4.977	4.117	0.239	2.373
Manganeso	(Mn)	0.030	0.004	0.010	0.023	0.011	0.050	0.056	0.007	0.025
Níquel	(Ni)	0.040	0.020	0.001			0.001	0.001	0.001	
Plomo	(Pb)	0.670	0.040	0.300	0.004	0.003	0.004	0.005	0.004	0.003
Estroncio	(Sr)			0.005	0.001	0.002	0.007	0.008	0.001	0.004
Zinc	(Zn)	0.260	0.020	0.150	0.012	0.009	0.013	0.030	0.005	0.009

Fuente: Elaboración propia a partir de datos de Universidad de los Andes, 2009.

CONCLUSIONES

Se encontraron diferencias en la composición química del material particulado de las estaciones analizadas, que señalan la diferencia en el aporte de las diferentes fuentes que contribuyen al material particulado presente en el aire ambiente de la zona.

Los análisis de caracterización química realizados en el material particulado presentaron porcentajes de reconstrucción másica promedio que variaron entre 35 y 64% para las diferentes estaciones de la zona, lo cual evidencia la importancia de las contribuciones de las especies no cuantificadas.

El porcentaje másico reconstruido fue inversamente proporcional a la concentración promedio de material particulado de las estaciones y a la concentración promedio de hierro, encontrando porcentajes de reconstrucción similares para (i) ZM7 (Plan Bonito) y ZM9 (La Jagua Vía) (concentraciones altas de PM10 y menor porcentaje reconstruido), (ii) ZM1 (La Loma Centro) y ZM13 (El Hatillo) y (iii) ZM11 (Minguillo) y ZM4 (Las Palmitas) (concentraciones bajas de PM10 y mayor porcentaje reconstruido), lo cual evidencia la relación del hierro con los componentes no identificados (dentro de los cuales se encuentran el silicio, el aluminio y su oxígeno asociado) y la mayor de contribución del material geológico a las estaciones de mayores concentraciones. Sin embargo, el comportamiento de la estación ZM4 (Las Palmitas) fue diferente de las demás estaciones de la zona, puesto que, a pesar de presentar concentraciones superiores en aproximadamente $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a la estación de fondo ZM11, presentó un porcentaje de reconstrucción muy similar.

Los niveles de materia orgánica y carbono elemental en los diferentes filtros analizados en las diferentes estaciones de la zona minera fueron superiores a los niveles de la estación de fondo, evidenciando la influencia de fuentes de combustión al aire ambiente de la zona carbonífera del Cesar que afectan en mayor medida a ZM9 (La Jagua Vía) y ZM4 (Las Palmitas). Esta última registra la

mayor contribución porcentual de materia orgánica y carbono elemental al material particulado con 33% y 8% respectivamente.

La estación ZM13 (El Hatillo) presentó niveles de potasio soluble mayores que las demás estaciones. Este componente del material particulado suele ser empleado como trazador de quema de biomasa y sus niveles en esta estación podrían estar relacionados con emisiones de la chimenea de una industria extractora de aceite de palma ubicada al noreste de la estación, la cual usa raquis de palma como combustible.

Las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM9 (La Jagua Vía) presentaron niveles de cobre superiores a los registrados por las demás estaciones de la zona. La cercanía de estas dos estaciones y su ubicación cerca de la vía nacional hacia Valledupar sugiere una fuente común de este elemento que podría estar relacionada con emisiones de frenos de vehículos.

Se presentó un comportamiento similar de los componentes titanio, hierro y manganeso en todas las muestras analizadas en cada una de las estaciones lo cual confirma el impacto de una fuente común de estos elementos (material geológico) en cada una de ellas.

Los sulfatos, amonio, nitratos y sodio soluble fueron los componentes mayoritarios que presentaron la menor variación en las diferentes estaciones analizadas. Los sulfatos y el amonio presentaron niveles similares en todas las estaciones incluyendo la estación de fondo por lo cual su contribución al material particulado de la zona puede corresponder a masas de aire con partículas secundarias provenientes de lugares alejados. Los nitratos presentan un comportamiento similar para todas las estaciones excluyendo la estación de fondo lo cual sugiere afectación de una fuente común de este componente.

El análisis de factores realizado es solo indicativo de las posibles fuentes que afectan la zona debido a las limitaciones en cuanto al número de muestras y componentes considerados. Este análisis permitió confirmar el impacto de material geológico (evidenciado por titanio, manganeso, hierro y material no

identificado), fuentes de combustión (carbono orgánico y elemental) y contaminantes secundarios (sulfato, amonio). Estos resultados se confirman con los hallazgos obtenidos por medio de los demás análisis estadísticos realizados, que señalan el aporte de estas mismas fuentes aunque con diferencias en la afectación generada sobre las distintas estaciones estudiadas.

Las estaciones ZM1 (La Loma Centro), ZM7 (Plan Bonito), ZM13 (El Hatillo) presentaron similitud entre las contribuciones de las diferentes fuentes (factores) cuando se presentan condiciones meteorológicas similares. Por otra parte, las estaciones ZM4 (Las Palmitas) y ZM9 (La Jagua Vía) presentaron similitud en las contribuciones de las fuentes en las diferentes muestras de cada una de ellas e independencia de las condiciones del viento.

RECOMENDACIONES

Para futuras campañas de caracterización química del material particulado se recomienda realizar monitoreos simultáneos empleando filtros de cuarzo y filtros de teflón, lo cual permitiría obtener mejores resultados en la técnica XRF y poder realizar la determinación de silicio y aluminio.

Se recomienda centrar los esfuerzos en la caracterización química en un menor número de estaciones pero con mayor número de muestras por sitio, para poder obtener mejores resultados en la aplicación de técnicas multivariadas u otros tipos de modelos de receptor. Las estaciones que se sugiere caracterizar para próximas campañas incluyen ZM1 (La Loma Centro), ZM9 (La Jagua Vía) y ZM7 (Plan Bonito) considerando la creciente población de los centros poblados La Loma y La Jagua, las diferencias en la composición de estas dos estaciones y la gran afectación que presenta la estación ZM7 (Plan Bonito).

Se recomienda realizar la caracterización de los componentes orgánicos presentes en el material particulado.

BIBLIOGRAFÍA

Angulo, L., Huertas, J., Restrepo, G. 2011. Caracterización de partículas suspendidas (PST) y partículas respirables (PM10) producidas en áreas de explotación carbonífera a cielo abierto. *Información Tecnológica*, 22(4), 23-34.

Beuck, H., Quass, U., Klemm, O., Kuhlbusch, T.A.J. 2011. Assessment of sea salt and mineral dust contribution to PM10 in NW Germany using tracer models and positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 45, 5813-5821.

Bem, H., Gallorini, M., Rizzio, E.m Krzeminska, M. 2003. Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy. *Environment International*, 29, 423-428

Brook, R., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., Luepker, R., Mittleman, M., Samet, J., Smith, S., Tager, I. 2004. Air pollution and cardiovascular disease: A statement for healthcare professionals from the expert panel on population and prevention science of the American Heart Association. *Circulation*, 109, 2655-2671.

Carslaw, D., Ropkins, K. 2012 openair --- an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*. Volume 27-28, 52-61.

Carslaw, D., Ropkins, K. openair: Open-source tools for the analysis of air pollution data. R package version NA.

Celis, J., Morales, J., Zaror, C. Inzunza, J. 2004. A study of the particulate matter PM10 composition in the atmosphere of Chillán, Chile. *Chemosphere*, 54, 541-550.

Chavent, M., Guégan, H., Kuentz, V., Patouille B., Saracco, J. 2007. Apportionment of air pollution by source at a French urban site. *Case Studies in Business, Industry and Government Statistics (CS-BIGS)* ,1(2), 119-129.

Cheng, Z.L., Lam, K.S., Cham, L.Y. Wang, T., Cheng, K.K., 2000. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmospheric Environment*, 34, 2771-2783.

Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M., Ning, Z., Schauer, J., Sioutas, C. 2011. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment*, 45, 2651-2662.

Chow, J. 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Air & Waste Management Association*, 45, 320-382

Chow, J., Watson, J., Crow, D., Lowenthal, D., Merrifield, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34.

Chow, J., Watson, J., Kohl, S., Gonzi, M., Chen, L. (2002). Measurements and validation for the twelve month particulate matter study in Hong Kong. Desert Research Institute.

Colorado Department of Public Health and Environment. 2006. Technical Note: Summary of Chemical Speciation Results from Select Garfield County PM10 Particulate Samples July 2005 and January 2006.

Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2012. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Dubey, B., Pal A., Singh, G. 2012. Trace metal composition of airborne particulate matter in the coal mining and non-mining areas of Dhanbad Region, Jharkhand, India. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 238-246.

DuBois, D., K. Graham, A. Nikolich, E. Peters, A. DeLeon, J. Xu, 2004: Geospatial Analysis for the Causes of Haze Assessment. ESRI International User Conference 2004, San Diego, CA, Agosto de 2004.

Ghose, M., Majee, S. 2007. Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area. *Environment Monitoring and Assessment*, 130, 17-25.

Godish, T. 1997. *Air Quality*. Boca Raton. CRC Press

Hagler, G., Bergin, M., Salmon, L., Yu, J., Wan, E., Zheng, M., Kiand, C., Zhang, Y., Schauer, J. 2007. Local and regional anthropogenic influence on PM_{2.5} elements in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 41, 5994-6004.

Han, B., Kong, S., Bai, Z., Du, G., Bi, T., Li, X., Shi, G., Hu, Y. 2010. Characterization of elemental species in PM_{2.5} samples collected in four cities of Northeast China. *Water Air Soil Pollut*, 109, 15-28.

Hauke, J., Kossowski, T. 2011. Comparison of values of Pearson's and Spearman's correlation coefficients on the same sets of data. *Quaestiones Geographicae*, 30, 87-93.

Hernández, O. 1998. *Análisis estadístico multivariable*. Universidad de Costa Rica.

Hinds, W. 2004. *Aerosol properties*. En: Ruzer, L., and Harley, N. *Aerosol Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects*. CRC Press.

Ho, K.F., Lee, S.C. Chow, J., Watson, J. 2003. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37, 1023-1032.

Hopke, P. 2009. *Theory and application of atmospheric source apportionment*. En: Legge, A. *Developments in Environmental Science*. Elsevier Ltd.

Hueglin C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H. 2005. Chemical characterisation of Pm2.5, PM10, and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39, 637-651.

Huertas, J., Huertas, M., Solís, D. 2012. Characterization of airborne particles in an open pit mining region. *Science of the Total Environment*, 423, 39-48.

Jones, T., Blackmore, P., Leach, M., Bérubé, K., Sexton, K., Richards, R. 2001. Characterisation of airborne particles collected within and proximal to an opencast coalmine: South Wales, UK. *Environment Monitoring and Assessment*, 75, 293-312

Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N. 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42, 6542-6550.

Krudysz, M., Dutton, J., Brinkman, G., Hannigan, M., Fine, P., Sioutas, C., Froines, J. 2009. Intra-community spatial variation of size-fractionated organic compounds in Long Beach, California. *Air Quality, Atmosphere, and Health*, 2, 69-88.

Li, G., Lei, W., Bei, N., Molina, L. (2012). Contribution of garbage burning to chloride and PM_{2.5} in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12, 13667-13869.

Louie, P., Chow, J., Chen, A., Watson, J., Leung, G., Sin, D. 2005. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations. *Science of the Total Environment*, 338, 267-281.

Mason, B. 1960. *Principles of Geochemistry*. Second Edition. London. John Wiley & Sons Inc.

Maxwell-Meier, R., Weber, R., Song, C., Orsini, D., Ma, Y. 2004. Inorganic composition of fine particles in mixed mineral dust-pollution plumes observed from airborne measurements during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research*, 109.

Marcazzan, G., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. 2001. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.

Meskhidze, N., Chameides, W., Nenes, A. 2005. Dust and pollution: A recipe for enhances ocean fertilization?. *Journal of Geophysical Research*, 110, D03301.

Merefield, G., Rees, G., Stone, I., Roberts, J., Parkes, C., Jones, J. 1992. Mineralogical characterization of atmospheric dust within and adjacent to opencast coal sites in South Wales. *Annual Conference of Ussher Society*, 67-69.

Murphy, B., Morrison, R. 2007. *Introduction to environmental forensics*. Elsevier academic press.

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. 2011. Resolución 335 “Por la cual se deroga la Resolución No.1732 del 8 de septiembre de 2010 y se reclasifican las áreas-fuente de contaminación de la zona carbonífera del Cesar y se dictan otras disposiciones”

Nishikawa, M., Matsui, I., Batdorj, D., Jugder, D., Mori, Shimizu, A., Sugimoto, N., Takahashi, K. 2011. Chemical composition of urban airborne particulate matter in Ulaanbaatar. *Atmospheric Environment*, 45, 5710-5715.

Pant, P., Harrison, R. 2012. Critical review of receptor modelling for particulate matter: A case study of India. *Atmospheric Environment*, 49, 1-12.

Pless-Mulloli, T., King, A., Howel, D. Stone, I., Merefield, J. 2000. PM10 levels in communities close to and away from opencast coal mining sites in Northeast England. *Atmospheric Environment*, 34, 3091-3101.

Putaud, J., Dingenen, R., Alastouey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyeris, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitzemberger,

R., Hüglin, c., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, Pitz, Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I. Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Sindler, G., Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F. 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44, 1308-1380.

R Development Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

Querol, X. 2006. Aerosoles atmosféricos. Características y efectos en el balance climático y en la calidad del aire. Congreso Nacional del Medio Ambiente, Madrid, 27 de noviembre a 1 de diciembre.

Rawat, N.S. 1982. A study of physicochemical characteristics of respirable dust in an Indian Coal Mine. *Science of the Total Environment*, 23, 47-54.

Rolph, G.D., 2012. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Saarikoski, S. 2008. Chemical mass closure and source-specific composition of atmospheric particles. *Finish Meteorological Institute Contributions*, 74

Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R. 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6281-6295.

Sarnat, J., Moise, T., Shpund, J., Liu, Y., Pachon, J. Qasrawi, R., Abdeen, Z., Brenner, S., Nassar, D., Rami, S., Shauer, J. 2010. Assessing the spatial and temporal variability of fine particulate matter components in Israel, Jordanian, and Palistinian cities. *Atmospheric Environment* 44, 2383-2392.

Seinfeld, J., Pandis, S. 2006. Atmospheric Chemistry and Physics. Second Edition. New Jersey. John Wiley & Sons Inc.

Sinha, S., and Banerjee, S. P. 1996. Respirable Dust Characterization in an Indian Open-Cast Coal Mine. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 11: 7, 771-776

Thorpe, A., Harrison, R. 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. Science of the Total Environment, 400, 270 - 282.

Turpin, B, Lim, H. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. Aerosol Science and Technology, 35, 602-610.

Universidad de los Andes, Alcaldia Mayor de Bogotá, Secretaria Distrital de Ambiente. 2009. Elementos Técnicos del Plan Decenal de Descontaminación de Bogotá Parte 1: Caracterización del material particulado y modelos receptores. Bogotá.

USEPA. 1998. Particulate matter (PM_{2.5}) speciation guidance document.

Xu, J., DuBois, D., Pitchford, M., Green, M., Etyemezian, V. 2006. Attribution of sulfate aerosols in Federal Class I areas of the western United States based on trajectory regression analysis.

Yusup, Y., Alkarkhi, A., 2011. Cluster analysis of inorganic elements in particulate matter in the air environment of an equatorial urban coastal location. Chemistry and Ecology, 27, 273-286.

Vargas, F., Rojas, N., Pachón, J., Russell, A. (2012) PM₁₀ characterization and source apportionment at two residential areas in Bogota. Atmospheric Pollution Research, 3, 72-80.

Viana, M., Kuhlbusch, T., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R., Hopke, P., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A., Hueglin, C., Bloemen, H.,

Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science*, 39, 827-849.

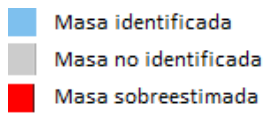
Watson, J., Zhu, T., Chow, J., Engelbrecht, J., Fujita, E., Wilson, W. 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, 49, 1093-1136.

ANEXOS

Anexo A. Alternativas de reconstrucción másica

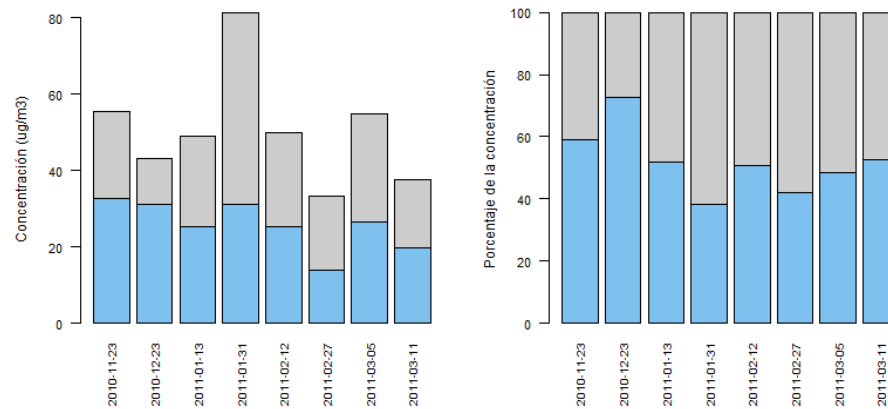
Para cada alternativa de cálculo se presenta un gráfico que muestra la concentración que fue identificada a través de los análisis realizados y la concentración que no fue explicada por los análisis. Además se presenta para cada uno de los días de monitoreo el porcentaje de la concentración identificado y el porcentaje no identificado de las concentraciones.

Ilustración 34 Convenciones



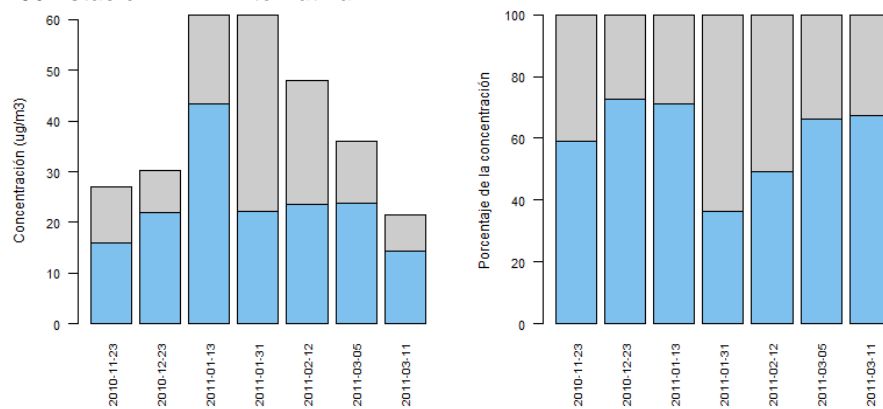
- **Alternativa 1**

Ilustración 35 Estación ZM1 - Alternativa 1



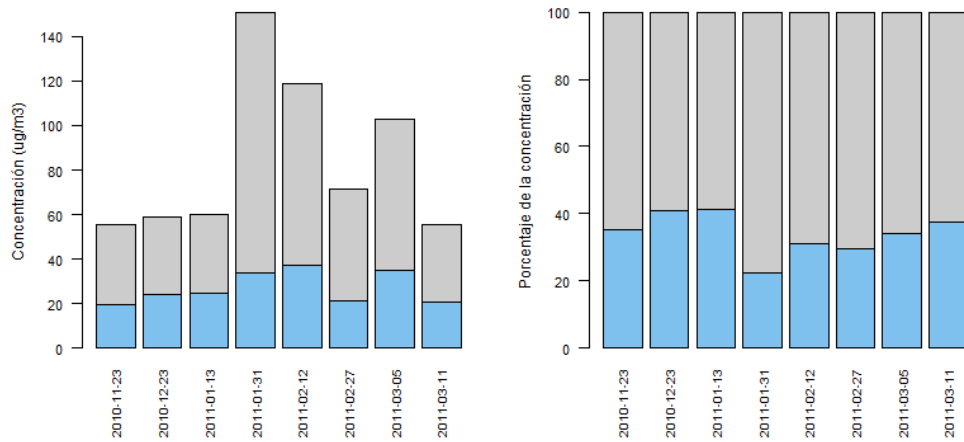
Fuente: El autor

Ilustración 36 Estación ZM4 - Alternativa 1



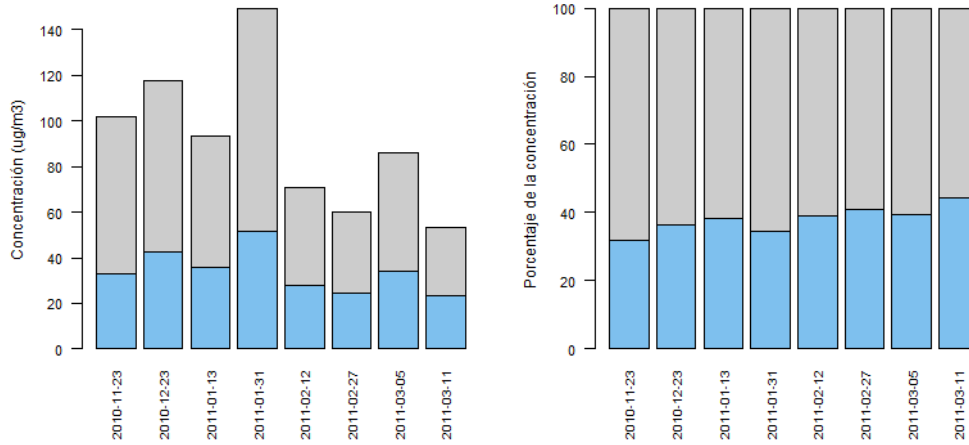
Fuente: El autor

Ilustración 37 Estación ZM7 - Alternativa 1



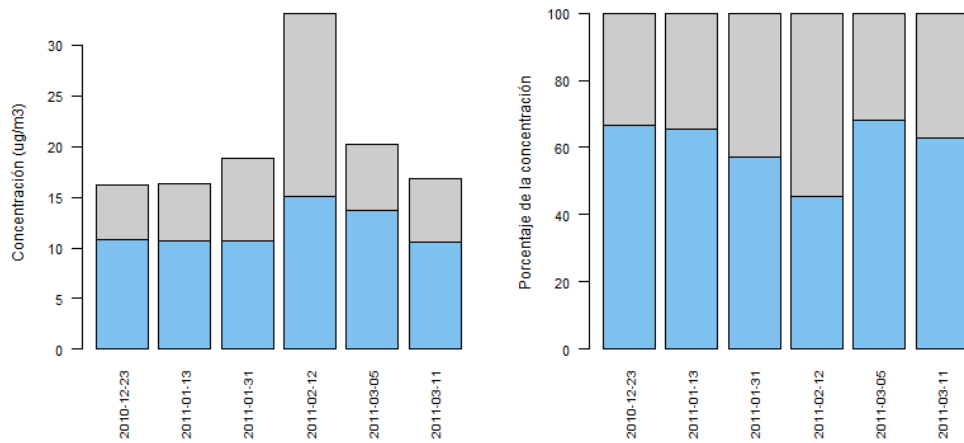
Fuente: El autor

Ilustración 38 Estación ZM9 - Alternativa 1



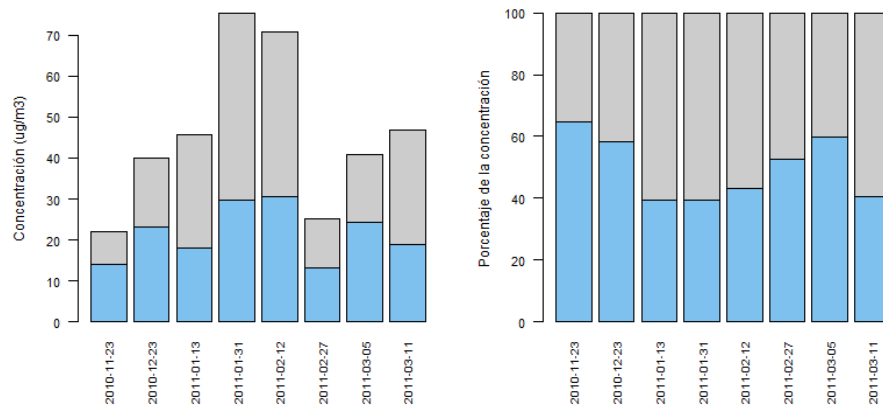
Fuente: El autor

Ilustración 39 Estación ZM11 - Alternativa 1



Fuente: El autor

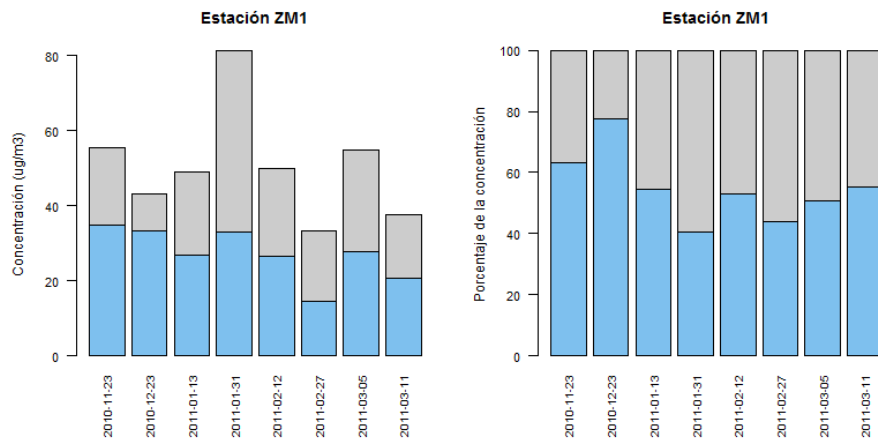
Ilustración 40 Estación ZM13 - Alternativa 1



Fuente: El autor

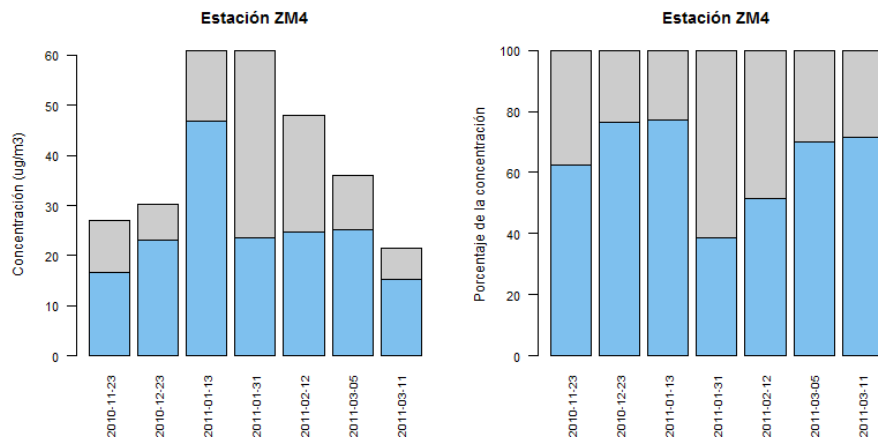
- Alternativa 2**

Ilustración 41 Estación ZM1 - Alternativa 2



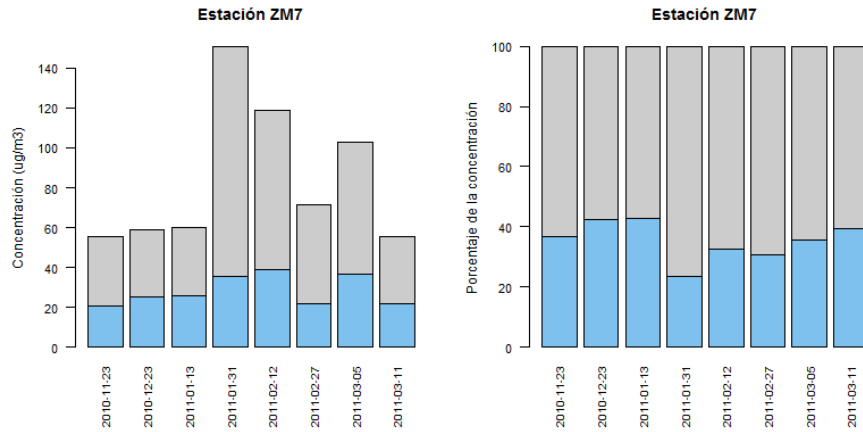
Fuente: El autor

Ilustración 42 Estación ZM4 - Alternativa 2



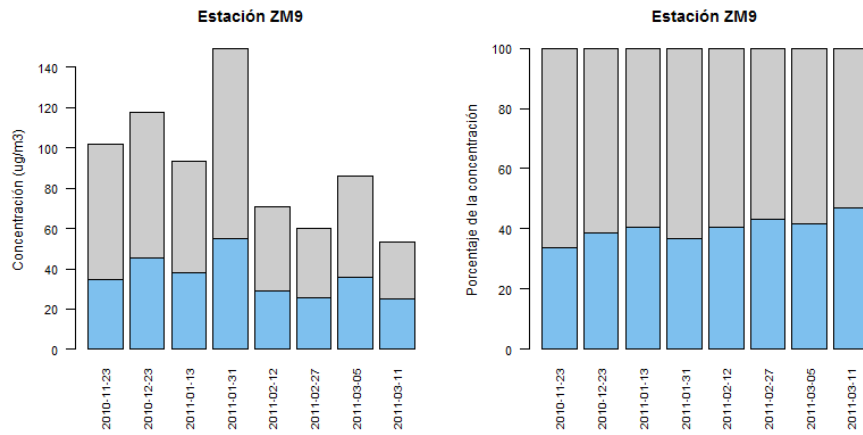
Fuente: El autor

Ilustración 43 Estación ZM7 - Alternativa 2



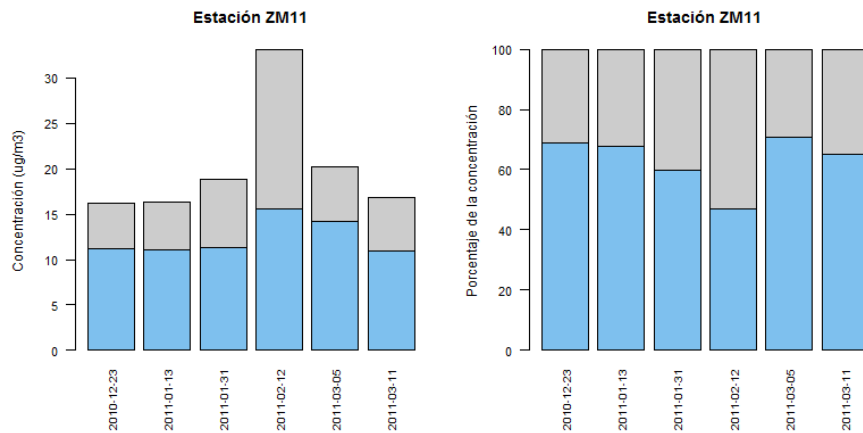
Fuente: El autor

Ilustración 44 Estación ZM9 - Alternativa 2



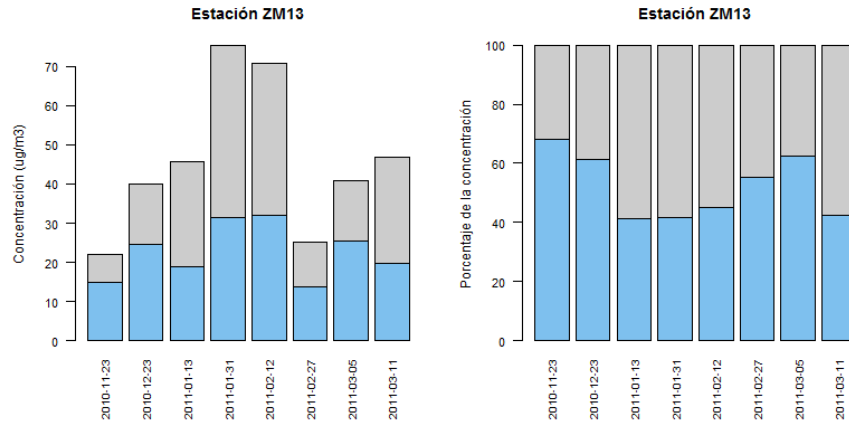
Fuente: El autor

Ilustración 45 Estación ZM11 - Alternativa 2



Fuente: El autor

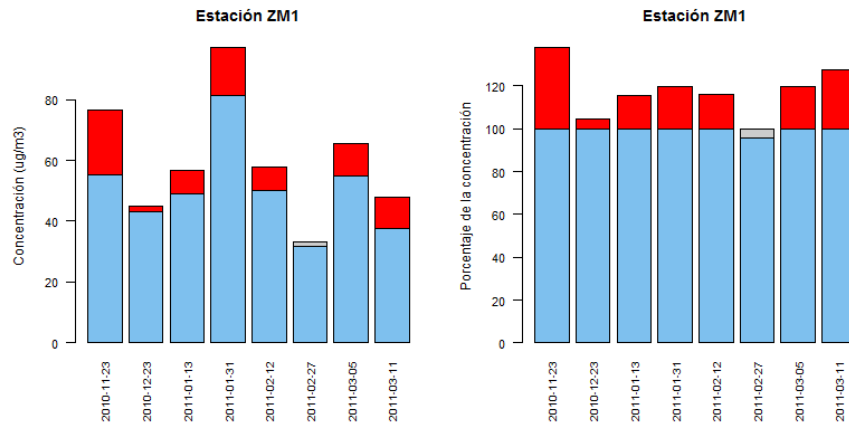
Ilustración 46 Estación ZM13 - Alternativa 2



Fuente: El autor

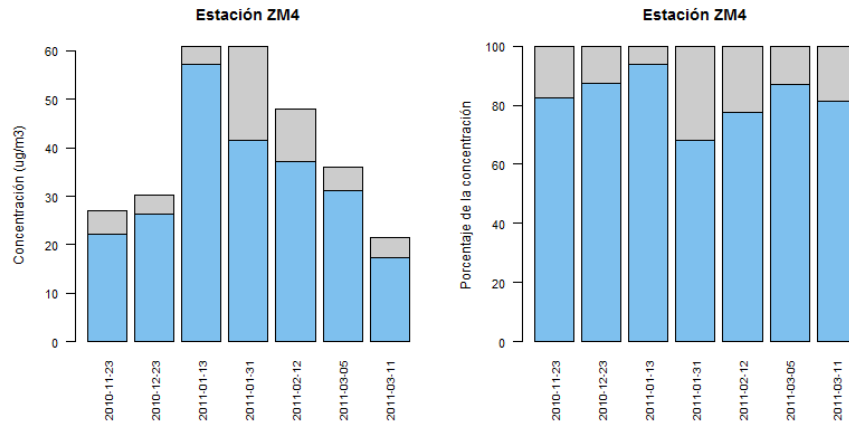
- Alternativa 3**

Ilustración 47 Estación ZM1 - Alternativa 3



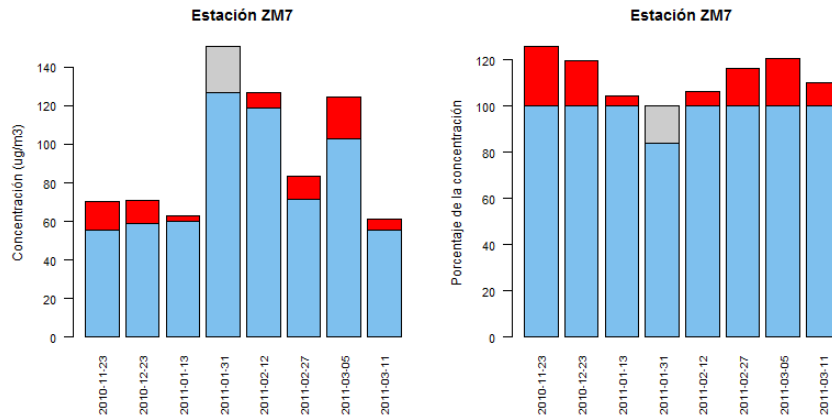
Fuente: El autor

Ilustración 48 Estación ZM4 - Alternativa 3



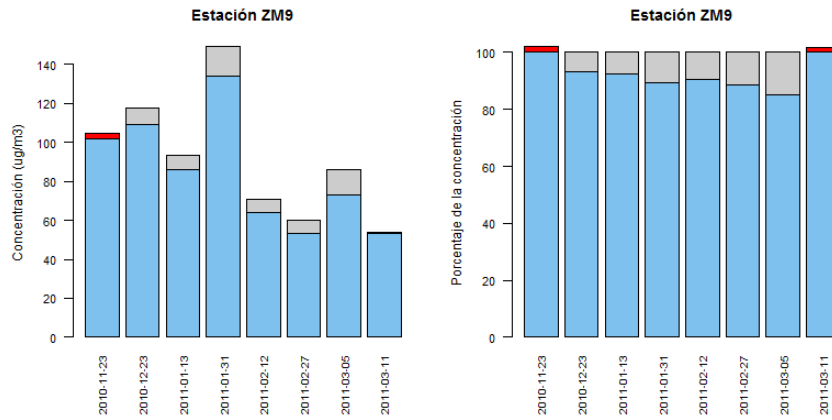
Fuente: El autor

Ilustración 49 Estación ZM7 - Alternativa 3



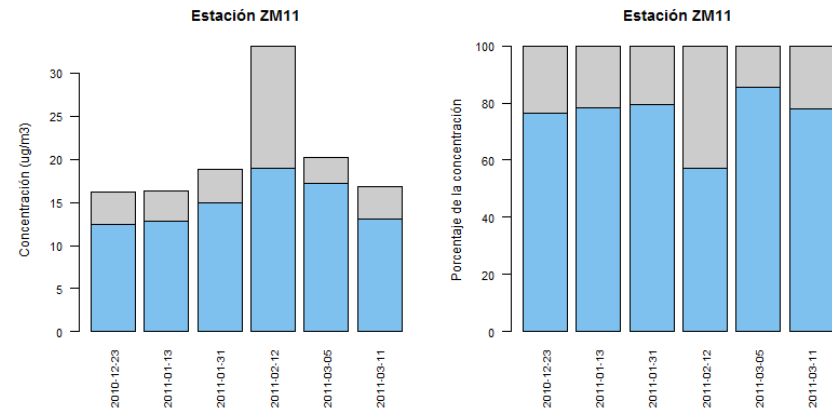
Fuente: El autor

Ilustración 50 Estación ZM9 - Alternativa 3



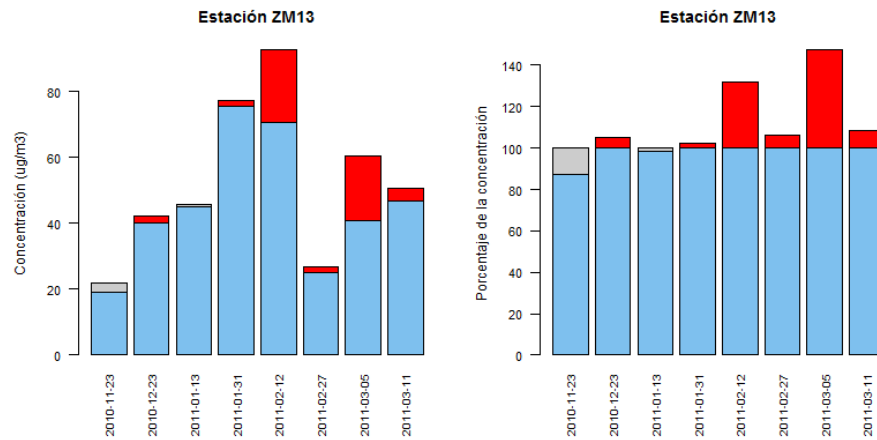
Fuente: El autor

Ilustración 51 Estación ZM11 - Alternativa 3



Fuente: El autor

Ilustración 52 Estación ZM13 - Alternativa 3



Fuente: El autor

Anexo B. Perfiles de las estaciones

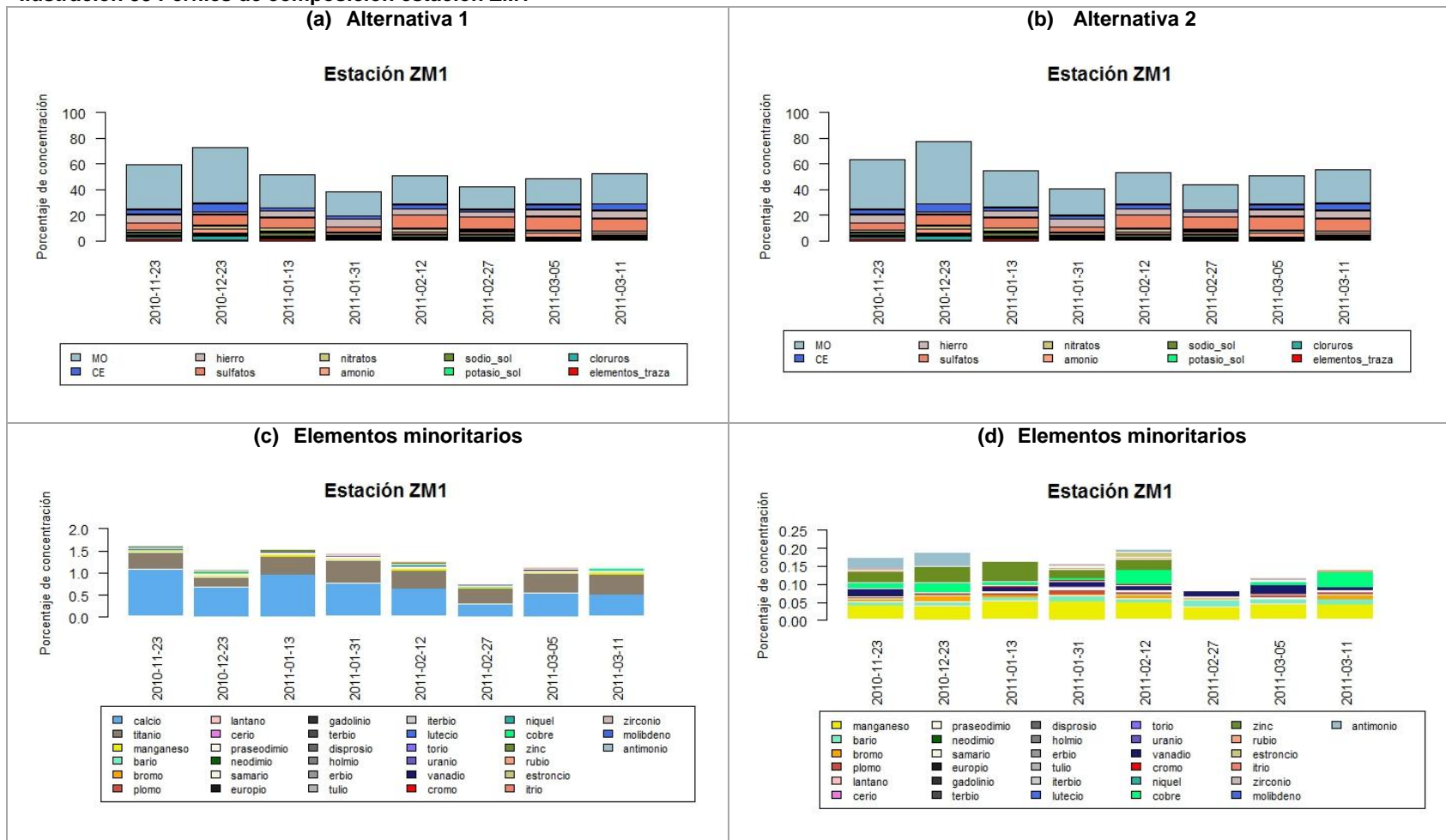
A continuación se presentan los perfiles de las estaciones para cada uno de los días analizados. Los resultados se presentan en cuatro gráficos, siendo los dos primeros (a) y (b) las representaciones del porcentaje de concentración de los diferentes componentes obtenidos mediante las alternativas de reconstrucción 1 y 2. Los componentes minoritarios fueron agrupados en una categoría denominada elementos traza. Las gráficas (c) y (d) detallan la distribución porcentual de estos componentes en las concentraciones.

Tabla 17 Elementos minoritarios

Calcio	Tulio
Titanio	Terbio
Manganeso	Lutecio
Bario	Torio
Bromo	Uranio
Plomo	Vanadio
Lantano	Cromo
Cerio	Níquel
Praseodimio	Cobre
Neodimio	Zinc
Samario	Rubidio
Europio	Estroncio
Gadolinio	Itrio
Terbio	Zirconio
Disprosio	Molibdeno
Holmio	Antimonio
Erbio	

• Estación ZM1

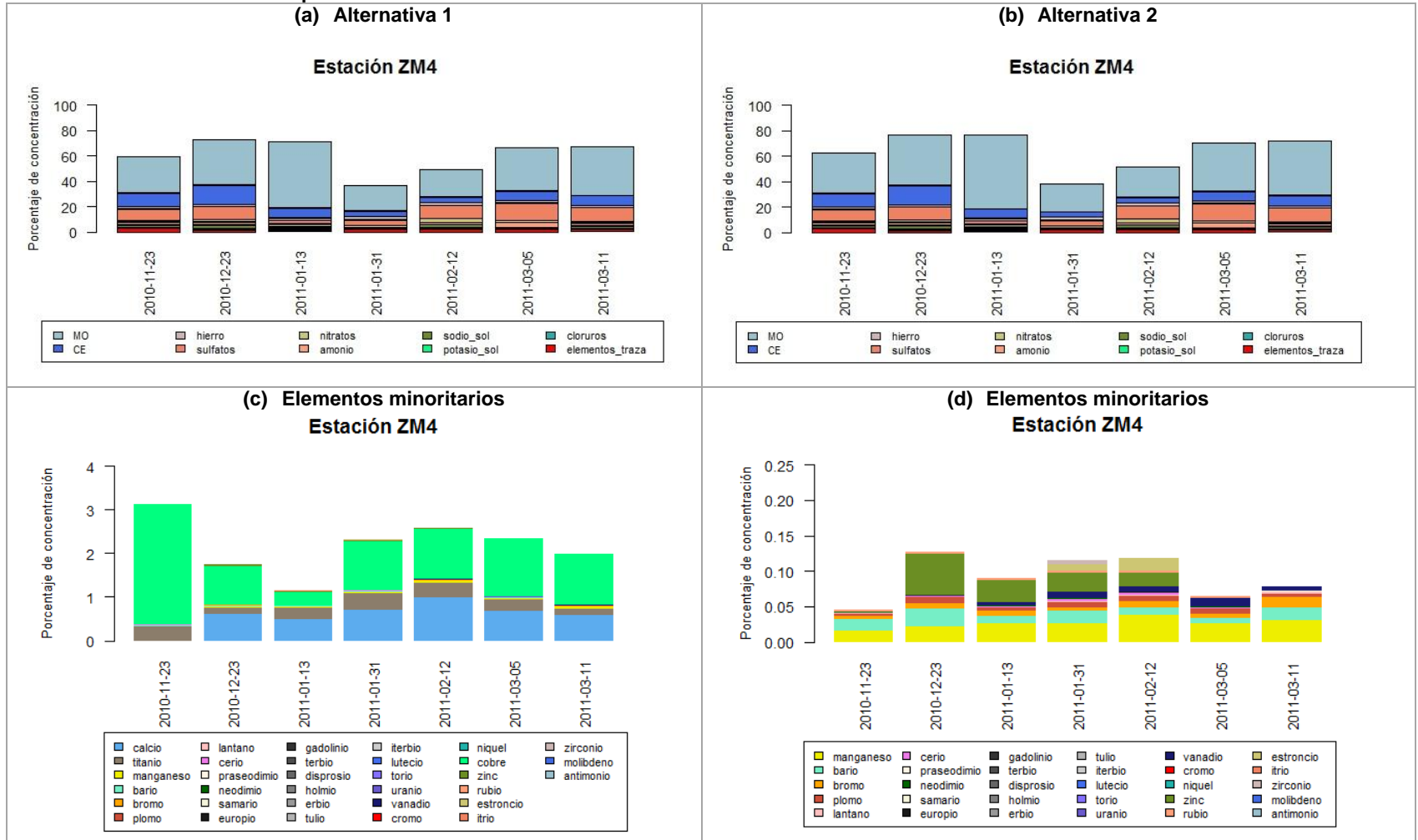
Ilustración 53 Perfiles de composición estación ZM1



Fuente: El autor

Estación ZM4

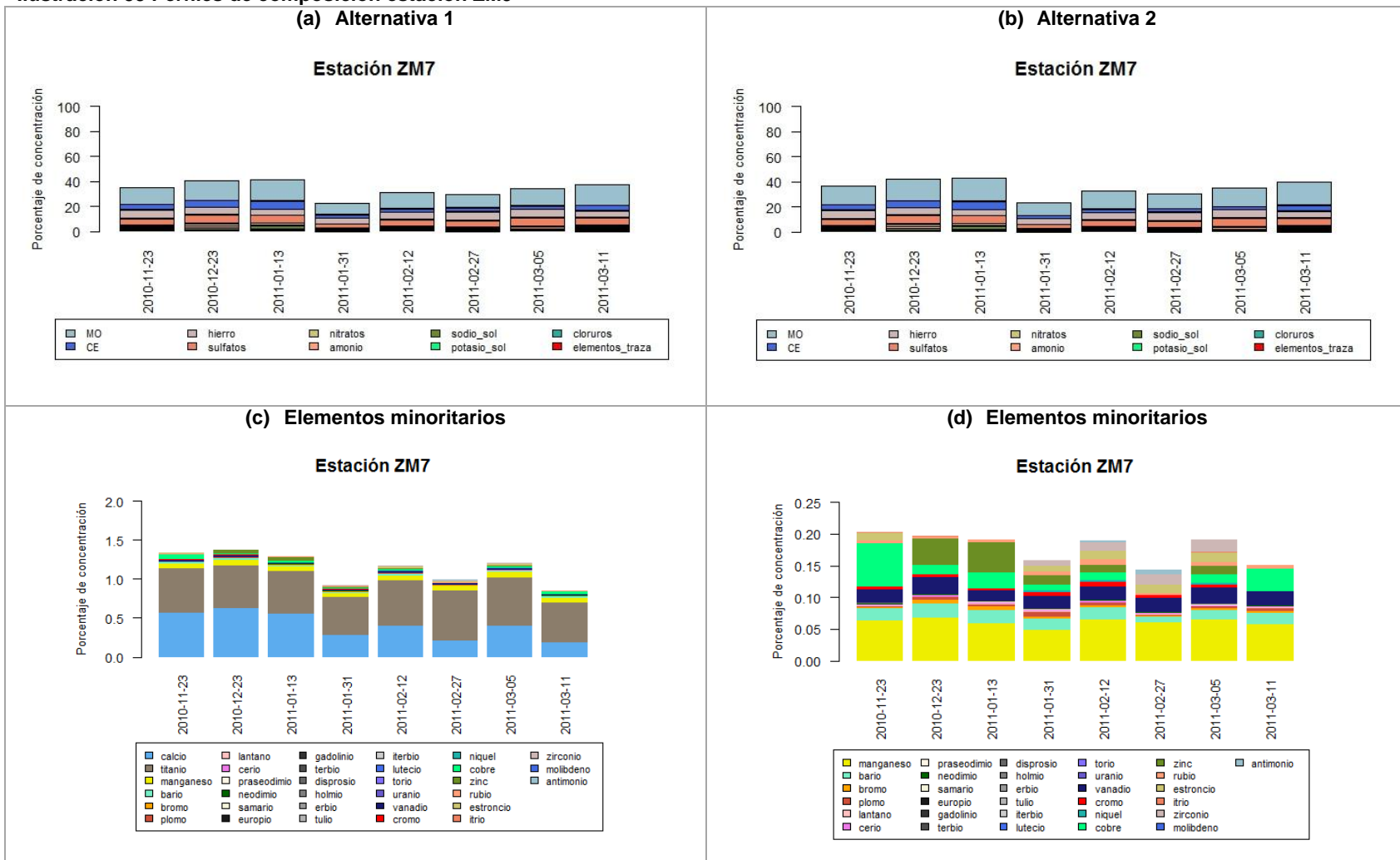
Ilustración 54 Perfiles de composición estación ZM4



Fuente: El autor

• Estación ZM7

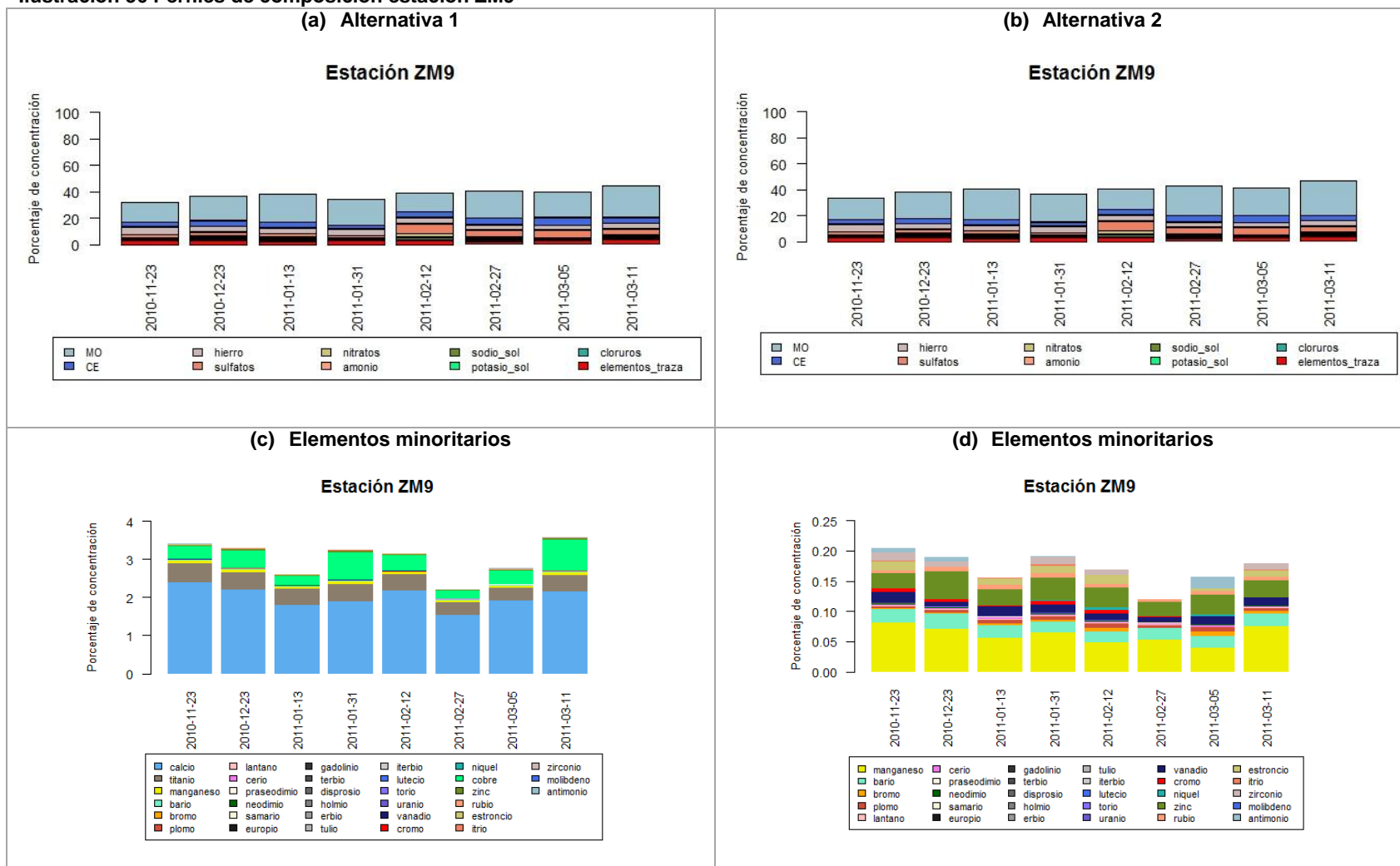
Ilustración 55 Perfiles de composición estación ZM9



Fuente: El autor

• Estación ZM9

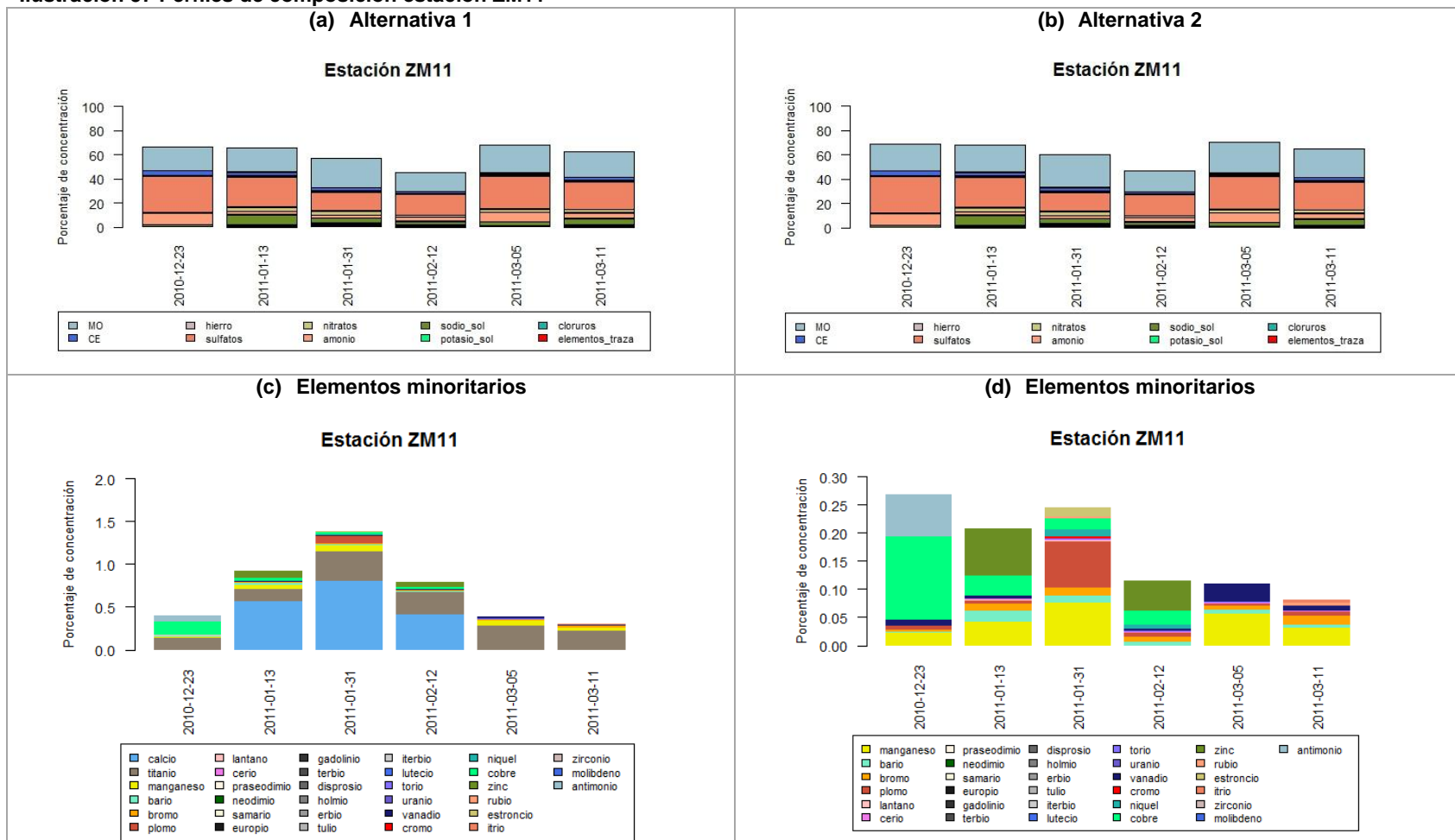
Ilustración 56 Perfiles de composición estación ZM9



Fuente: El autor

• Estación ZM11

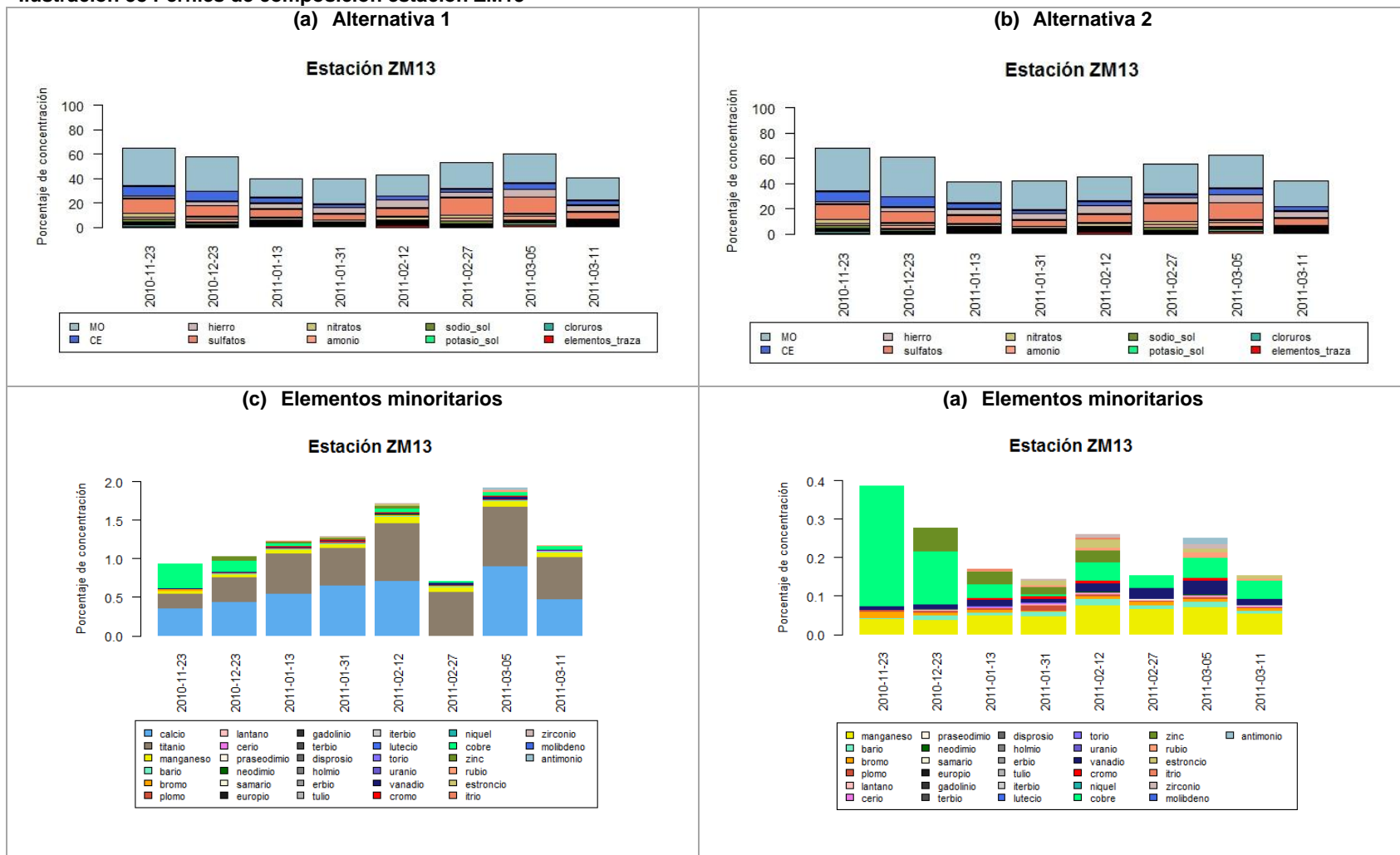
Ilustración 57 Perfiles de composición estación ZM11



Fuente: El autor

• Estación ZM13

Ilustración 58 Perfiles de composición estación ZM13



Fuente: El autor

Anexo C. Matrices de correlación entre componentes

A continuación se presentan las matrices de correlación entre componentes. Los coeficientes de correlación significativos a un nivel de 0.05 se presentan en celdas sombreados en gris. Además los coeficientes mayores a 0.9 se presentan sombreados en azul.

Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar

Estación ZM4	CO	hierro	CE	sulfatos	calcio	potasio	nitratos	azufre	sodio sol	cloruros	titanio	cobre	amonio	potasio sol	cloro	manganeso	zinc	vanadio	rubio	bromo	bario	lantano	cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disprosio	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio			
CO	1.00	0.46	0.36	0.00		0.39	0.50	0.29	0.46	0.18	0.61	0.46	0.04	0.46	0.04	0.55					0.41	0.22	0.09	0.52	0.52	0.43	0.45	0.38	0.60	0.42	0.52	0.45	0.35	0.45		0.44	0.45	0.49			
hierro	0.46	1.00	0.11	0.21		0.96	0.79	0.68	0.61	0.43	0.96	0.36	0.07	0.43	0.32	0.82					0.22	0.41	0.63	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.97	0.99	0.98	0.98	0.98		0.64	0.98	0.95		
CE	0.36	0.11	1.00	0.29		0.32	0.14	0.14	0.29	0.46	0.04	0.14	0.18	0.36	0.36	0.27					0.22	0.41	0.79	0.07	0.07	0.07	0.22	0.02	0.09	0.13	0.07	0.02	0.20	0.02		0.02	0.02	0.07			
sulfatos	0.00	0.21	0.29	1.00		0.14	0.29	0.57	0.32	0.21	0.00	0.25	0.79	0.32	0.32	0.38					0.04	0.20	0.23	0.27	0.27	0.27	0.18	0.04	0.14	0.16	0.00	0.27	0.04	0.11	0.04		0.53	0.04	0.07		
calcio																																									
potasio	0.39	0.96	0.32	0.14		1.00	0.68	0.64	0.46	0.32	0.93	0.32	0.21	0.50	0.25	0.82					0.30	0.27	0.77	0.94	0.94	0.94	0.99	0.95	0.95	0.93	0.97	0.94	0.95	0.98	0.95		0.51	0.95	0.88		
nitratos	0.50	0.79	0.14	0.29		0.68	1.00	0.39	0.96	0.71	0.75	0.04	0.04	0.61	0.64	0.87					0.56	0.49	0.34	0.83	0.83	0.83	0.74	0.76	0.77	0.82	0.72	0.83	0.76	0.73	0.76		0.69	0.76	0.84		
azufre	0.29	0.68	0.14	0.57		0.64	0.39	1.00	0.29	0.11	0.57	0.54	0.54	0.36	0.11	0.49					0.15	0.22	0.32	0.65	0.65	0.65	0.67	0.58	0.63	0.60	0.57	0.65	0.58	0.62	0.58		0.29	0.58	0.47		
sodio sol	0.46	0.61	0.29	0.32		0.46	0.96	0.29	1.00	0.75	0.57	0.14	0.07	0.57	0.68	0.76					0.56	0.45	0.13	0.67	0.67	0.67	0.54	0.58	0.59	0.65	0.51	0.67	0.58	0.53	0.58		0.64	0.58	0.69		
cloruros	0.18	0.43	0.46	0.21		0.32	0.71	0.11	0.75	1.00	0.46	0.00	0.21	0.29	0.96	0.38					0.37	0.38	0.16	0.41	0.41	0.41	0.38	0.51	0.49	0.44	0.46	0.41	0.51	0.44	0.51		0.09	0.51	0.54		
titanio	0.61	0.96	0.04	0.00		0.93	0.75	0.57	0.57	0.46	1.00	0.21	0.21	0.39	0.36	0.76					0.26	0.47	0.54	0.95	0.95	0.95	0.95	0.98	0.95	0.98	0.97	0.95	0.98	0.95	0.98		0.56	0.98	0.95		
cobre	0.46	0.36	0.14	0.25		0.32	0.04	0.54	0.14	0.00	0.21	1.00	0.36	0.43	0.07	0.11					0.70	0.11	0.16	0.29	0.29	0.29	0.34	0.35	0.41	0.22	0.33	0.29	0.35	0.40	0.35		0.09	0.35	0.26		
amonio	0.04	0.07	0.18	0.79		0.21	0.04	0.54	0.07	0.21	0.21	0.36	1.00	0.11	0.39	0.11					0.48	0.27	0.32	0.04	0.04	0.04	0.14	0.20	0.13	0.11	0.28	0.04	0.20	0.20	0.20		0.20	0.20	0.19		
potasio sol	0.46	0.43	0.36	0.32		0.50	0.61	0.36	0.57	0.29	0.39	0.43	0.11	1.00	0.25	0.82					0.85	0.29	0.49	0.45	0.45	0.45	0.47	0.35	0.36	0.44	0.39	0.45	0.35	0.40	0.35		0.22	0.35	0.32		
cloro	0.04	0.32	0.36	0.32		0.25	0.64	0.11	0.68	0.96	0.36	0.07	0.39	0.25	1.00	0.33					0.44	0.41	0.11	0.31	0.31	0.31	0.29	0.42	0.40	0.33	0.39	0.31	0.42	0.36	0.42		0.04	0.42	0.47		
manganeso	0.55	0.82	0.27	0.38		0.82	0.87	0.49	0.76	0.38	0.76	0.11	0.11	0.82	0.33	1.00					0.68	0.22	0.69	0.85	0.85	0.85	0.83	0.75	0.77	0.83	0.76	0.85	0.75	0.78	0.75		0.67	0.75	0.77		
zinc																																									
vanadio																																									
rubio																																									
bromo	0.41	0.22	0.22	0.04		0.30	0.56	0.15	0.56	0.37	0.26	0.70	0.48	0.85	0.44	0.68					1.00	0.02	0.37	0.26	0.26	0.26	0.26	0.21	0.19	0.28	0.25	0.26	0.21	0.23	0.21		0.17	0.21	0.25		
bario	0.22	0.41	0.41	0.20		0.27	0.49	0.22	0.45	0.38	0.47	0.11	0.27	0.29	0.41	0.22					0.02	1.00	0.07	0.46	0.46	0.46	0.35	0.50	0.46	0.50	0.43	0.46	0.50	0.39	0.50		0.65	0.50	0.65		
lantano	0.09	0.63	0.79	0.23		0.77	0.34	0.32	0.13	0.16	0.54	0.16	0.32	0.49	0.11	0.69					0.37	0.07	1.00	0.62	0.62	0.62	0.71	0.57	0.61	0.58	0.65	0.62	0.57	0.69	0.57		0.44	0.57	0.52		
cerio	0.52	0.99	0.07	0.27		0.94	0.83	0.65	0.67	0.41	0.95	0.29	0.04	0.45	0.31	0.85					0.26	0.46	0.62	1.00	1.00	1.00	0.97	0.96	0.97	0.99	0.94	1.00	0.96	0.95	0.96		0.72	0.96	0.96		
praseodimio	0.52	0.99	0.07	0.27		0.94	0.83	0.65	0.67	0.41	0.95	0.29	0.04	0.45	0.31	0.85					0.26	0.46	0.62	1.00	1.00	1.00	0.97	0.96	0.97	0.99	0.94	1.00	0.96	0.95	0.96		0.72	0.96	0.96		
neodimio	0.52	0.99	0.07	0.27		0.94	0.83	0.65	0.67	0.41	0.95	0.29	0.04	0.45	0.31	0.85					0.26	0.46	0.62	1.00	1.00	1.00	0.97	0.96	0.97	0.99	0.94	1.00	0.96	0.95	0.96		0.72	0.96	0.96		
samario	0.43	0.99	0.22	0.18		0.99	0.74	0.67	0.54	0.38	0.95	0.34	0.14	0.47	0.29	0.83					0.26	0.35	0.71	0.97	0.97	0.97	1.00	0.97	0.98	0.96	0.98	0.97	0.99	0.97		0.58	0.97	0.93			
europio	0.45	0.98	0.02	0.04		0.95	0.76	0.58	0.58	0.51	0.98	0.35	0.20	0.35	0.42	0.75					0.21	0.50	0.57	0.96	0.96	0.96	0.97	1.00	0.99	0.97	0.99	0.96	1.00	0.98	1.00		0.56	1.00	0.97		
gadolinio	0.38	0.99	0.09	0.14		0.95	0.77	0.63	0.59	0.49	0.95	0.41	0.13	0.36	0.40	0.77					0.19	0.46	0.61	0.97	0.97	0.97	0.98	0.99	1.00	0.96	0.98	0.97	0.99	0.96	1.00	0.99	0.99		0.60	0.99	0.96
terbio	0.60	0.98	0.00	0.16		0.93	0.82	0.60	0.65	0.44	0.98	0.22	0.11	0.44	0.33	0.83					0.28	0.50	0.58	0.99	0.99	0.99	0.96	0.97	0.96	1.00	0.95	0.99	0.97	0.94	0.97		0.69	0.97	0.97		
disprosio	0.42	0.97	0.13	0.00		0.97	0.72	0.57	0.51	0.46	0.97	0.33	0.28	0.39	0.39	0.76					0.25	0.43	0.65	0.94	0.94	0.94	0.98	0.99	0.98	0.95	1.00	0.94	0.99	0.99	0.99		0.50	0.99	0.94		
holmio	0.52	0.99	0.07	0.27		0.94	0.83	0.65	0.67	0.41	0.95	0.29	0.04	0.45	0.31	0.85					0.26	0.46	0.62	1.00	1.00	1.00	0.97	0.96	0.97	0.99	0.94	1.00	0.96	0.95	0.96		0.72	0.96	0.96		
erbio	0.45	0.98	0.02	0.04		0.95	0.76	0.58	0.58	0.51	0.98	0.35	0.20	0.35	0.42	0.75					0.21	0.50	0.57	0.96	0.96	0.96	0.97	1.00	0.99	0.97	0.99	0.96	1.00	0.98	1.00		0.56	1.00	0.97		
tulio	0.35	0.98	0.20	0.11		0.98	0.73	0.62	0.53	0.44	0.95	0.40	0.20	0.40	0.36	0.78					0.23	0.39	0.69	0.95	0.95	0.95	0.99	0.98	0.99	0.94	0.99	0.95	0.98	1.00	0.98		0.54	0.98	0.93		
iterbio	0.45	0.98	0.02	0.04		0.95	0.76	0.58	0.58	0.51	0.98	0.35	0.20	0.35	0.42	0.75					0.21	0.50	0.57	0.96	0.96	0.96	0.97	1.00	0.99	0.97	0.99	0.96	1.00	0.98	1.00		0.56	1.00	0.97		
lutecio																																									
plomo	0.44	0.64	0.02	0.53		0.51	0.69	0.29	0.64	0.09	0.56	0.09	0.20	0.22	0.04	0.67					0.17	0.65	0.44	0.72	0.72	0.72	0.58	0.56	0.60	0.69	0.50	0.72	0.56	0.54	0.56		1.00	0.56	0.71		
torio	0.45	0.98	0.02	0.04		0.95	0.76	0.58	0.58	0.51	0.98	0.35	0.20	0.35	0.42	0.75					0.21	0.50	0.57	0.96	0.96	0.96	0.97	1.00	0.99	0.97	0.99	0.96	1.00	0.98	1.00		0.56	1.00	0.97		
uranio	0.49	0.95	0.07	0.07		0.88	0.84	0.47	0.69	0.54	0.95	0.26	0.19	0.32	0.47	0.77					0.25	0.65	0.52	0.96	0.96	0.96	0.93	0.97	0.96	0.97	0.94	0.96	0.97	0.93	0.97		0.71	0.97	1.00		

Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar

Estación ZM7	CO	hierro	CE	sulfatos	calcio	potasio	nitratos	azufre	sodio sol	cloruros	titanio	cobre	amonio	potasio sol	cloro	manganeso	zinc	vanadio	rubio	bromo	bario	lantano	cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disproσιο	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio		
CO	1.00	0.48	0.38	0.86	0.76	0.69	0.69	0.76	0.31	0.29	0.67		0.69	0.79	0.05	0.65		0.64	0.79	0.79	0.79	0.89	0.82	0.79	0.82	0.82	0.79	0.82	0.82	0.66	0.79	0.70	0.79	0.63	0.70	0.79	0.68			
hierro	0.48	1.00	0.12	0.60	0.69	0.83	0.48	0.74	0.07	0.64	0.86		0.38	0.64	0.29	0.90		0.86	0.79	0.23	0.62	0.68	0.87	0.87	0.76	0.87	0.87	0.87	0.76	0.87	0.87	0.93	0.87	0.93	0.45	0.87	0.90			
CE	0.38	0.12	1.00	0.43	0.57	0.26	0.71	0.12	0.79	0.05	0.25		0.07	0.19	0.10	0.16		0.06	0.00	0.82	0.63	0.43	0.21	0.22	0.37	0.21	0.22	0.21	0.21	0.37	0.33	0.22	-0.01	0.22	0.10	0.61	0.22	0.16		
sulfatos	0.86	0.60	0.43	1.00	0.86	0.79	0.71	0.93	0.26	0.24	0.80		0.79	0.67	0.19	0.80		0.81	0.61	0.65	0.80	0.79	0.78	0.76	0.94	0.78	0.76	0.78	0.78	0.94	0.79	0.76	0.73	0.76	0.78	0.66	0.76	0.83		
calcio	0.76	0.69	0.57	0.86	1.00	0.81	0.88	0.74	0.57	0.48	0.83		0.52	0.74	0.19	0.85		0.70	0.68	0.77	0.95	0.87	0.87	0.85	0.88	0.87	0.85	0.87	0.87	0.88	0.89	0.85	0.74	0.85	0.78	0.77	0.85	0.84		
potasio	0.69	0.83	0.26	0.79	0.81	1.00	0.79	0.86	0.43	0.55	0.99		0.36	0.52	0.29	0.93		0.82	0.79	0.58	0.75	0.87	0.87	0.87	0.94	0.87	0.87	0.87	0.87	0.94	0.93	0.87	0.93	0.87	0.93	0.58	0.87	0.90		
nitratos	0.69	0.48	0.71	0.71	0.88	0.79	1.00	0.60	0.83	0.29	0.78		0.29	0.50	0.24	0.74		0.51	0.56	0.87	0.83	0.82	0.70	0.68	0.79	0.70	0.68	0.70	0.70	0.79	0.74	0.68	0.63	0.68	0.66	0.77	0.68	0.70		
azufre	0.76	0.74	0.12	0.93	0.74	0.86	0.60	1.00	0.10	0.26	0.87		0.74	0.57	0.17	0.89		0.88	0.67	0.42	0.63	0.73	0.78	0.76	0.94	0.78	0.76	0.78	0.78	0.94	0.79	0.76	0.86	0.76	0.88	0.49	0.76	0.89		
sodio sol	0.31	0.07	0.79	0.26	0.57	0.43	0.83	0.10	1.00	0.21	0.40		0.21	0.10	0.48	0.34		-0.02	0.23	0.75	0.54	0.51	0.29	0.27	0.37	0.29	0.27	0.29	0.29	0.37	0.40	0.27	0.19	0.27	0.20	0.48	0.27	0.23		
cloruros	0.29	0.64	0.05	0.24	0.48	0.55	0.29	0.26	0.21	1.00	0.51		0.17	0.38	0.81	0.44		0.35	0.68	0.28	0.56	0.61	0.62	0.65	0.42	0.62	0.65	0.62	0.62	0.42	0.72	0.65	0.55	0.65	0.44	0.15	0.65	0.38		
titanio	0.67	0.86	0.25	0.80	0.83	0.99	0.78	0.87	0.40	0.51	1.00		0.41	0.55	0.23	0.96		0.86	0.76	0.55	0.76	0.84	0.87	0.88	0.95	0.87	0.88	0.87	0.87	0.95	0.94	0.88	0.94	0.88	0.96	0.61	0.88	0.94		
cobre																																								
amonio	0.69	0.38	0.07	0.79	0.52	0.36	0.29	0.74	0.21	0.17	0.41		1.00	0.69	0.64	0.51		0.67	0.37	0.29	0.46	0.41	0.54	0.49	0.60	0.54	0.49	0.54	0.54	0.60	0.37	0.49	0.47	0.49	0.54	0.52	0.49	0.62		
potasio sol	0.79	0.64	0.19	0.67	0.74	0.52	0.50	0.57	0.10	0.38	0.55		0.69	1.00	0.02	0.61		0.70	0.75	0.59	0.79	0.74	0.87	0.85	0.63	0.87	0.85	0.87	0.87	0.63	0.64	0.85	0.68	0.85	0.66	0.79	0.85	0.72		
cloro	0.05	0.29	0.10	0.19	0.19	0.29	0.24	0.17	0.48	0.81	0.23		0.64	0.02	1.00	0.14		-0.13	0.41	0.20	0.25	0.34	0.25	0.27	0.05	0.25	0.27	0.25	0.25	0.05	0.37	0.27	0.22	0.27	0.07	-0.07	0.27	0.01		
manganeso	0.65	0.90	0.16	0.80	0.85	0.93	0.74	0.89	0.34	0.44	0.96		0.51	0.61	0.14	1.00		0.85	0.75	0.46	0.72	0.78	0.87	0.85	0.92	0.87	0.85	0.87	0.87	0.92	0.90	0.85	0.94	0.85	0.96	0.57	0.85	0.97		
zinc																																								
vanadio	0.64	0.86	0.06	0.81	0.70	0.82	0.51	0.88	0.02	0.35	0.86		0.67	0.70	0.13	0.85		1.00	0.65	0.37	0.68	0.68	0.83	0.86	0.86	0.83	0.86	0.83	0.83	0.86	0.81	0.86	0.87	0.86	0.95	0.65	0.86	0.94		
rubio	0.79	0.79	0.00	0.61	0.68	0.79	0.56	0.67	0.23	0.68	0.76		0.37	0.75	0.41	0.75		0.65	1.00	0.52	0.70	0.89	0.92	0.90	0.74	0.92	0.90	0.92	0.92	0.74	0.78	0.90	0.89	0.90	0.74	0.48	0.90	0.73		
bromo	0.79	0.23	0.82	0.65	0.77	0.58	0.87	0.42	0.75	0.28	0.55		0.29	0.59	0.20	0.46		0.37	0.52	1.00	0.86	0.82	0.64	0.63	0.65	0.64	0.63	0.64	0.64	0.65	0.59	0.63	0.43	0.63	0.43	0.82	0.63	0.48		
bario	0.79	0.62	0.63	0.80	0.95	0.75	0.83	0.63	0.54	0.56	0.76		0.46	0.79	0.25	0.72		0.68	0.70	0.86	1.00	0.91	0.87	0.88	0.82	0.87	0.88	0.87	0.82	0.87	0.88	0.68	0.88	0.71	0.84	0.88	0.75			
lantano	0.89	0.68	0.43	0.79	0.87	0.87	0.82	0.73	0.51	0.61	0.84		0.41	0.74	0.34	0.78		0.68	0.89	0.82	0.91	1.00	0.93	0.92	0.88	0.93	0.92	0.93	0.93	0.88	0.88	0.92	0.83	0.92	0.76	0.71	0.92	0.77		
cerio	0.82	0.87	0.21	0.78	0.87	0.87	0.70	0.78	0.29	0.62	0.87		0.54	0.87	0.25	0.87		0.83	0.92	0.64	0.87	0.93	1.00	0.99	0.87	1.00	0.99	1.00	1.00	0.87	0.91	0.99	0.93	0.99	0.89	0.72	0.99	0.90		
praseodimio	0.79	0.87	0.22	0.76	0.85	0.87	0.68	0.76	0.27	0.65	0.88		0.49	0.85	0.27	0.85		0.86	0.90	0.63	0.88	0.92	0.99	1.00	0.87	0.99	1.00	0.99	0.99	0.87	0.92	1.00	0.92	1.00	0.89	0.73	1.00	0.89		
neodimio	0.82	0.76	0.37	0.94	0.88	0.94	0.79	0.94	0.37	0.42	0.95		0.60	0.63	0.05	0.92		0.86	0.74	0.65	0.82	0.88	0.87	0.87	1.00	0.87	0.87	0.87	0.87	1.00	0.91	0.87	0.88	0.87	0.90	0.66	0.87	0.92		
samario	0.82	0.87	0.21	0.78	0.87	0.87	0.70	0.78	0.29	0.62	0.87		0.54	0.87	0.25	0.87		0.83	0.92	0.64	0.87	0.93	1.00	0.99	0.87	1.00	0.99	1.00	1.00	0.87	0.91	0.99	0.93	0.99	0.89	0.72	0.99	0.90		
europio	0.79	0.87	0.22	0.76	0.85	0.87	0.68	0.76	0.27	0.65	0.88		0.49	0.85	0.27	0.85		0.86	0.90	0.63	0.88	0.92	0.99	1.00	0.87	0.99	1.00	0.99	0.99	0.87	0.92	1.00	0.92	1.00	0.89	0.73	1.00	0.89		
gadolinio	0.82	0.87	0.21	0.78	0.87	0.87	0.70	0.78	0.29	0.62	0.87		0.54	0.87	0.25	0.87		0.83	0.92	0.64	0.87	0.93	1.00	0.99	0.87	1.00	0.99	1.00	1.00	0.87	0.91	0.99	0.93	0.99	0.89	0.72	0.99	0.90		
terbio	0.82	0.87	0.21	0.78	0.87	0.87	0.70	0.78	0.29	0.62	0.87		0.54	0.87	0.25	0.87		0.83	0.92	0.64	0.87	0.93	1.00	0.99	0.87	1.00	0.99	1.00	1.00	0.87	0.91	0.99	0.93	0.99	0.89	0.72	0.99	0.90		
disproσιο	0.82	0.76	0.37	0.94	0.88	0.94	0.79	0.94	0.37	0.42	0.95		0.60	0.63	0.05	0.92		0.86	0.74	0.65	0.82	0.88	0.87	0.87	1.00	0.87	0.87	0.87	0.87	1.00	0.91	0.87	0.88	0.87	0.90	0.66	0.87	0.92		
holmio	0.66	0.87	0.33	0.79	0.89	0.93	0.74	0.79	0.40	0.72	0.94		0.37	0.64	0.37	0.90		0.81	0.78	0.59	0.87	0.88	0.91	0.92	0.91	0.91	0.92	0.91	0.91	1.00	0.92	0.88	0.92	0.89	0.61	0.92	0.88			
erbio	0.79	0.87	0.22	0.76	0.85	0.87	0.68	0.76	0.27	0.65	0.88		0.49	0.85	0.27	0.85		0.86	0.90	0.63	0.88	0.92	0.99	1.00	0.87	0.99	1.00	0.99	0.99	0.87	0.92	1.00	0.92	1.00	0.89	0.73	1.00	0.89		
tulio	0.70	0.93	0.01	0.73	0.74	0.93	0.63	0.86	0.19	0.55	0.94		0.47	0.68	0.22	0.94		0.87	0.89	0.43	0.68	0.83	0.93	0.92	0.88	0.93	0.92	0.93	0.93	0.88	0.88	0.92	1.00	0.92	0.96	0.55	0.92	0.93		
iterbio	0.79	0.87	0.22	0.76	0.85	0.87	0.68	0.76	0.27	0.65	0.88		0.49	0.85	0.27	0.85		0.86	0.90	0.63	0.88	0.92	0.99	1.00	0.87	0.99	1.00	0.99	0.99	0.87	0.92	1.00	0.92	1.00	0.89	0.73	1.00	0.89		
lutecio	0.63	0.93	0.10	0.78	0.78	0.93	0.66	0.88	0.20	0.44	0.96		0.54	0.66	0.07	0.96		0.95	0.74	0.43	0.71	0.76	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89	0.89	0.89	0.90	0.89	0.96	0.89	1.00	0.64	0.89	0.99			
plomo	0.70	0.45	0.61	0.66	0.77	0.58	0.77	0.49	0.48	0.15	0.61		0.52	0.79	0.07	0.57		0.65	0.48	0.82	0.84	0.71	0.72	0.73	0.66	0.72	0.73	0.72	0.72	0.66	0.61	0.73</								

Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar

Estación ZM9	CO	hierro	CE	sulfatos	calcio	potasio	nitratos	azufre	sodio sol	cloruros	titanio	cobre	amonio	potasio sol	cloro	manganeso	zinc	vanadio	rubio	bromo	bario	lantano	cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disprosio	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio		
CO	1.00	0.79	0.79	0.12	0.86	0.86	0.26	0.14	0.21	0.52	0.76	0.62	0.31	0.48	0.64	0.78	0.86	0.74	0.92		0.83	0.77	0.86	0.78	0.77	0.94	0.85	0.89	0.78	0.89	0.65	0.85	0.86	0.88	0.84	0.63	0.78	0.83		
hierro	0.79	1.00	0.67	0.00	0.98	0.98	0.33	0.14	0.24	0.67	0.95	0.64	0.00	0.33	0.79	0.92	0.88	0.96	0.90		0.92	0.91	0.89	0.87	0.93	0.88	0.93	0.86	0.90	0.86	0.87	0.93	0.92	0.92	0.93	0.50	0.90	0.95		
CE	0.79	0.67	1.00	0.38	0.76	0.76	0.48	0.36	0.29	0.57	0.67	0.40	0.50	0.40	0.60	0.48	0.88	0.59	0.83		0.83	0.75	0.80	0.82	0.75	0.88	0.78	0.90	0.63	0.90	0.63	0.78	0.83	0.80	0.81	0.73	0.63	0.81		
sulfatos	0.12	0.00	0.38	1.00	0.07	0.07	0.62	0.88	0.71	0.19	0.10	0.12	0.60	0.21	0.29	0.22	0.31	0.11	0.07		0.12	0.06	0.09	0.37	0.02	0.09	0.07	0.19	-0.08	0.19	0.22	0.07	0.11	0.05	0.14	0.50	-0.08	0.19		
calcio	0.86	0.98	0.76	0.07	1.00	1.00	0.43	0.17	0.12	0.60	0.98	0.69	0.10	0.40	0.76	0.92	0.93	0.90	0.96		0.97	0.91	0.89	0.93	0.93	0.94	0.96	0.93	0.90	0.93	0.87	0.96	0.96	0.95	0.95	0.58	0.90	0.97		
potasio	0.86	0.98	0.76	0.07	1.00	1.00	0.43	0.17	0.12	0.60	0.98	0.69	0.10	0.40	0.76	0.92	0.93	0.90	0.96		0.97	0.91	0.89	0.93	0.93	0.94	0.96	0.93	0.90	0.93	0.87	0.96	0.96	0.95	0.95	0.58	0.90	0.97		
nitratos	0.26	0.33	0.48	0.62	0.43	0.43	1.00	0.43	0.67	0.14	0.52	0.12	0.43	0.76	0.19	0.19	0.45	0.29	0.53		0.43	0.38	0.41	0.70	0.31	0.37	0.42	0.47	0.45	0.47	0.43	0.42	0.51	0.46	0.41	0.73	0.45	0.47		
azufre	0.14	0.14	0.36	0.88	0.17	0.17	0.43	1.00	0.48	0.05	0.19	0.26	0.24	0.05	0.07	0.05	0.36	0.04	0.10		0.20	0.03	0.06	0.36	0.10	0.10	0.07	0.15	-0.10	0.15	0.19	0.07	0.12	0.02	0.14	0.35	-0.10	0.22		
sodio sol	0.21	0.24	0.29	0.71	0.12	0.12	0.67	0.48	1.00	0.14	0.05	0.36	0.43	0.19	0.17	0.41	0.02	0.34	0.04		0.04	0.03	0.08	0.18	0.05	0.05	0.02	0.10	-0.05	0.10	0.05	-0.02	0.07	0.00	-0.01	0.25	-0.05	0.01		
cloruros	0.52	0.67	0.57	0.19	0.60	0.60	0.14	0.05	0.14	1.00	0.52	0.05	0.05	0.29	0.88	0.43	0.52	0.79	0.61		0.59	0.81	0.74	0.47	0.68	0.57	0.61	0.59	0.65	0.59	0.43	0.61	0.63	0.63	0.59	0.38	0.65	0.60		
titanio	0.76	0.95	0.67	0.10	0.98	0.98	0.52	0.19	0.05	0.52	1.00	0.67	0.00	0.43	0.74	0.92	0.86	0.86	0.92		0.95	0.89	0.82	0.93	0.90	0.87	0.92	0.86	0.90	0.86	0.87	0.92	0.94	0.92	0.90	0.53	0.90	0.93		
cobre	0.62	0.64	0.40	0.12	0.69	0.69	0.12	0.26	0.36	0.05	0.67	1.00	0.05	0.17	0.21	0.78	0.71	0.49	0.61		0.61	0.36	0.43	0.63	0.49	0.64	0.55	0.53	0.40	0.53	0.54	0.55	0.53	0.52	0.58	0.35	0.40	0.60		
amonio	0.31	0.00	0.50	0.60	0.10	0.10	0.43	0.24	0.43	0.05	0.00	0.05	1.00	0.43	0.29	0.19	0.38	0.01	0.23		0.10	0.00	0.37	0.33	0.07	0.30	0.22	0.37	0.10	0.37	0.22	0.22	0.19	0.24	0.28	0.70	0.10	0.25		
potasio sol	0.48	0.33	0.40	0.21	0.40	0.40	0.76	0.05	0.19	0.29	0.43	0.17	0.43	1.00	0.26	0.27	0.45	0.42	0.60		0.30	0.33	0.47	0.59	0.17	0.38	0.34	0.40	0.40	0.40	0.19	0.34	0.41	0.41	0.31	0.85	0.40	0.36		
cloro	0.64	0.79	0.60	0.29	0.76	0.76	0.19	0.07	0.17	0.88	0.74	0.21	0.29	0.26	1.00	0.70	0.60	0.81	0.75		0.78	0.91	0.70	0.60	0.79	0.69	0.72	0.68	0.75	0.68	0.52	0.72	0.77	0.73	0.67	0.28	0.75	0.69		
manganeso	0.78	0.92	0.48	0.22	0.92	0.92	0.19	0.05	0.41	0.43	0.92	0.78	0.19	0.27	0.70	1.00	0.76	0.84	0.84		0.85	0.78	0.71	0.76	0.81	0.81	0.83	0.74	0.81	0.74	0.75	0.83	0.82	0.80	0.32	0.81	0.82			
zinc	0.86	0.88	0.88	0.31	0.93	0.93	0.45	0.36	0.02	0.52	0.86	0.71	0.38	0.45	0.60	0.76	1.00	0.80	0.92		0.90	0.79	0.89	0.93	0.83	0.94	0.89	0.93	0.75	0.93	0.79	0.89	0.89	0.88	0.92	0.75	0.75	0.93		
vanadio	0.74	0.96	0.59	0.11	0.90	0.90	0.29	0.04	0.34	0.79	0.86	0.49	0.01	0.42	0.81	0.84	0.80	1.00	0.85		0.81	0.89	0.90	0.78	0.85	0.79	0.86	0.78	0.87	0.78	0.76	0.86	0.83	0.85	0.84	0.53	0.87	0.86		
rubio	0.92	0.90	0.83	0.07	0.96	0.96	0.53	0.10	0.04	0.61	0.92	0.61	0.23	0.60	0.75	0.84	0.92	0.85	1.00		0.93	0.89	0.90	0.94	0.85	0.95	0.92	0.93	0.87	0.93	0.76	0.92	0.95	0.94	0.90	0.72	0.87	0.92		
bromo																																								
bario	0.83	0.92	0.83	0.12	0.97	0.97	0.43	0.20	0.04	0.59	0.95	0.61	0.10	0.30	0.78	0.85	0.90	0.81	0.93		1.00	0.93	0.85	0.91	0.96	0.95	0.96	0.95	0.88	0.95	0.87	0.96	0.98	0.95	0.95	0.50	0.88	0.96		
lantano	0.77	0.91	0.75	0.06	0.91	0.91	0.38	0.03	0.03	0.81	0.89	0.36	0.00	0.33	0.91	0.78	0.79	0.89	0.89		0.93	1.00	0.89	0.82	0.95	0.87	0.93	0.90	0.93	0.90	0.81	0.93	0.95	0.94	0.91	0.45	0.93	0.91		
cerio	0.86	0.89	0.80	0.09	0.89	0.89	0.41	0.06	0.08	0.74	0.82	0.43	0.37	0.47	0.70	0.71	0.89	0.90	0.90		0.85	0.89	1.00	0.86	0.90	0.91	0.94	0.93	0.90	0.93	0.84	0.94	0.91	0.94	0.94	0.70	0.90	0.94		
praseodimio	0.78	0.87	0.82	0.37	0.93	0.93	0.70	0.36	0.18	0.47	0.93	0.63	0.33	0.59	0.60	0.76	0.93	0.78	0.94		0.91	0.82	0.86	1.00	0.83	0.89	0.90	0.91	0.83	0.91	0.84	0.90	0.93	0.90	0.90	0.77	0.83	0.94		
neodimio	0.77	0.93	0.75	0.02	0.93	0.93	0.31	0.10	0.05	0.68	0.90	0.49	0.07	0.17	0.79	0.81	0.83	0.85	0.85		0.96	0.95	0.90	0.83	1.00	0.91	0.98	0.93	0.93	0.92	0.98	0.96	0.96	0.97	0.40	0.93	0.96			
samario	0.94	0.88	0.88	0.09	0.94	0.94	0.37	0.10	0.05	0.57	0.87	0.64	0.30	0.38	0.69	0.81	0.94	0.79	0.95		0.95	0.87	0.91	0.89	0.91	1.00	0.95	0.98	0.85	0.98	0.82	0.95	0.96	0.96	0.96	0.62	0.85	0.95		
europio	0.85	0.93	0.78	0.07	0.96	0.96	0.42	0.07	0.02	0.61	0.92	0.55	0.22	0.34	0.72	0.83	0.89	0.86	0.92		0.96	0.93	0.94	0.90	0.98	0.95	1.00	0.97	0.96	0.97	0.94	1.00	0.98	0.99	0.99	0.54	0.96	0.99		
gadolinio	0.89	0.86	0.90	0.19	0.93	0.93	0.47	0.15	0.10	0.59	0.86	0.53	0.37	0.40	0.68	0.74	0.93	0.78	0.93		0.95	0.90	0.93	0.91	0.93	0.98	0.97	1.00	0.88	1.00	0.87	0.97	0.98	0.98	0.98	0.65	0.88	0.97		
terbio	0.78	0.90	0.63	0.08	0.90	0.90	0.45	0.10	0.05	0.85	0.90	0.40	0.10	0.40	0.75	0.81	0.75	0.87	0.87		0.88	0.93	0.90	0.83	0.93	0.85	0.96	0.88	1.00	0.88	0.90	0.96	0.94	0.96	0.92	0.47	1.00	0.92		
disprosio	0.89	0.86	0.90	0.19	0.93	0.93	0.47	0.15	0.10	0.59	0.86	0.53	0.37	0.40	0.68	0.74	0.93	0.78	0.93		0.95	0.90	0.93	0.91	0.93	0.98	0.97	1.00	0.88	1.00	0.87	0.97	0.98	0.98	0.98	0.65	0.88	0.97		
holmio	0.65	0.87	0.63	0.22	0.87	0.87	0.43	0.19	0.05	0.43	0.87	0.54	0.22	0.19	0.52	0.75	0.79	0.76	0.76		0.87	0.81	0.84	0.84	0.92	0.82	0.94	0.87	0.90	0.87	1.00	0.94	0.89	0.90	0.94	0.43	0.90	0.94		
erbio	0.85	0.93	0.78	0.07	0.96	0.96	0.42	0.07	0.02	0.61	0.92	0.55	0.22	0.34	0.72	0.83	0.89	0.86	0.92		0.96	0.93	0.94	0.90	0.98	0.95	1.00	0.97	0.96	0.97	0.94	1.00	0.98	0.99	0.99	0.54	0.96	0.99		
tulio	0.86	0.92	0.83	0.11	0.96	0.96	0.51	0.12	0.07	0.63	0.94	0.53	0.19	0.41	0.77	0.82	0.89	0.83	0.95		0.98	0.95	0.91	0.93	0.96	0.96	0.98	0.98	0.94	0.98	0.89	0.98	1.00	0.99	0.97	0.58	0.94	0.98		
iterbio	0.88	0.92	0.80	0.05	0.95	0.95	0.46	0.02	0.00	0.63	0.92	0.52	0.24	0.41	0.73	0.82	0.88	0.85	0.94		0.95	0.94	0.94	0.90	0.96	0.96	0.99	0.98	0.96	0.98	0.90	0.99	0.99	1.00	0.98	0.58	0.96	0.98		
lutecio	0.84	0.93	0.81	0.14	0.95	0.95	0.41	0.14	0.01	0.59	0.90	0.58	0.28	0.31	0.67	0.80	0.92	0.84	0.90		0.95	0.91	0.94	0.90	0.97	0.96	0.99	0.98	0.92											

Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar

Estación ZM11	CO	hierro	CE	sulfatos	calcio	potasio	nitratos	azufre	sodio sol	cloruros	titanio	cobre	amonio	potasio sol	cloro	manganeso	zinc	vanadio	rubio	bromo	bario	lantano	cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disprosio	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio		
CO	1.00	0.83	-0.32	0.43		0.94	0.60	0.89	0.20	0.60	0.94		0.26	0.83						0.62	0.32	0.53	0.82	0.93	0.93	0.82	0.84	0.88	0.82	0.77	0.82	0.93	0.84	0.77		0.29	0.82			
hierro	0.83	1.00	-0.26	-0.09		0.94	0.83	0.71	0.14	0.83	0.94		-0.09	0.60						0.77	0.41	0.41	0.88	0.93	0.84	0.88	0.93	0.97	0.88	0.93	0.88	0.93	0.96	0.88		0.64	0.88			
CE	-0.32	-0.26	1.00	0.20		-0.17	-0.03	-0.46	-0.06	-0.67	-0.17		-0.06	-0.35						-0.23	-0.07	-0.06	-0.03	-0.13	-0.16	-0.03	-0.13	-0.18	-0.03	-0.08	-0.03	-0.13	-0.12	-0.06		0.31	-0.03			
sulfatos	0.43	-0.09	0.20	1.00		0.20	-0.14	0.43	-0.03	-0.37	0.20		0.66	0.31						-0.28	-0.06	0.29	0.09	0.23	0.38	0.09	0.12	0.09	0.09	-0.06	0.09	0.23	0.00	0.06		-0.41	0.09			
potasio	0.94	0.94	-0.17	0.20		1.00	0.77	0.77	0.26	0.66	1.00		0.03	0.77						0.77	0.41	0.53	0.94	0.99	0.93	0.94	0.93	0.97	0.94	0.93	0.94	0.99	0.96	0.88		0.58	0.94			
nitratos	0.60	0.83	-0.03	-0.14		0.77	1.00	0.60	0.49	0.54	0.77		-0.49	0.31						0.62	0.81	0.74	0.88	0.84	0.81	0.88	0.93	0.88	0.88	0.93	0.88	0.84	0.72	0.97		0.64	0.88			
azufre	0.89	0.71	-0.46	0.43		0.77	0.60	1.00	0.14	0.60	0.77		0.26	0.54						0.31	0.46	0.62	0.64	0.81	0.90	0.64	0.81	0.79	0.64	0.62	0.64	0.81	0.60	0.74		-0.03	0.64			
sodio sol	0.20	0.14	-0.06	-0.03		0.26	0.49	0.14	1.00	-0.09	0.26		-0.71	0.37						0.46	0.78	0.79	0.52	0.32	0.35	0.52	0.32	0.26	0.52	0.46	0.52	0.32	0.12	0.44		0.29	0.52			
cloruros	0.60	0.83	-0.67	-0.37		0.66	0.54	0.60	-0.09	1.00	0.66		-0.03	0.43						0.62	0.17	0.09	0.52	0.61	0.52	0.52	0.64	0.71	0.52	0.62	0.52	0.61	0.72	0.56		0.35	0.52			
titanio	0.94	0.94	-0.17	0.20		1.00	0.77	0.77	0.26	0.66	1.00		0.03	0.77						0.77	0.41	0.53	0.94	0.99	0.93	0.94	0.93	0.97	0.94	0.93	0.94	0.99	0.96	0.88		0.58	0.94			
cobre																																								
amonio	0.26	-0.09	-0.06	0.66		0.03	-0.49	0.26	-0.71	-0.03	0.03		1.00	0.14						-0.37	-0.67	0.41	-0.27	-0.03	0.03	-0.27	-0.14	-0.09	-0.27	-0.34	-0.27	-0.03	0.00	-0.29		-0.49	-0.27			
potasio sol	0.83	0.60	-0.35	0.31		0.77	0.31	0.54	0.37	0.43	0.77		0.14	1.00						0.77	0.12	0.35	0.70	0.70	0.64	0.70	0.52	0.62	0.70	0.70	0.72	0.47		0.35	0.70					
cloro																																								
manganeso																																								
zinc																																								
vanadio																																								
rubio																																								
bromo	0.62	0.77	-0.23	-0.28		0.77	0.62	0.31	0.46	0.62	0.77		-0.37	0.77						1.00	0.31	0.32	0.82	0.70	0.55	0.82	0.63	0.72	0.82	0.83	0.82	0.70	0.84	0.64		0.80	0.82			
bario	0.32	0.41	-0.07	-0.06		0.41	0.81	0.46	0.78	0.17	0.41		-0.67	0.12						0.31	1.00	0.93	0.62	0.53	0.60	0.62	0.65	0.54	0.62	0.63	0.62	0.53	0.24	0.75		0.26	0.62			
lantano	0.53	0.41	-0.06	0.29		0.53	0.74	0.62	0.79	0.09	0.53		-0.41	0.35						0.32	0.93	1.00	0.69	0.64	0.75	0.69	0.69	0.59	0.69	0.64	0.69	0.64	0.31	0.76		0.16	0.69			
cerio	0.82	0.88	-0.03	0.09		0.94	0.88	0.64	0.52	0.52	0.94		-0.27	0.70						0.82	0.62	0.69	1.00	0.95	0.89	1.00	0.92	0.94	1.00	0.98	1.00	0.95	0.89	0.94		0.71	1.00			
praseodimio	0.93	0.93	-0.13	0.23		0.99	0.84	0.81	0.32	0.61	0.99		-0.03	0.70						0.70	0.53	0.64	0.95	1.00	0.97	0.95	0.97	0.99	0.95	0.94	0.95	1.00	0.91	0.94		0.54	0.95			
neodimio	0.93	0.84	-0.16	0.38		0.93	0.81	0.90	0.35	0.52	0.93		0.03	0.64						0.55	0.60	0.75	0.89	0.97	1.00	0.89	0.96	0.94	0.89	0.86	0.89	0.97	0.79	0.93		0.35	0.89			
samario	0.82	0.88	-0.03	0.09		0.94	0.88	0.64	0.52	0.52	0.94		-0.27	0.70						0.82	0.62	0.69	1.00	0.95	0.89	1.00	0.92	0.94	1.00	0.98	1.00	0.95	0.89	0.94		0.71	1.00			
europio	0.84	0.93	-0.13	0.12		0.93	0.93	0.81	0.32	0.64	0.93		-0.14	0.52						0.63	0.65	0.69	0.92	0.97	0.96	0.92	1.00	0.99	0.92	0.94	0.92	0.97	0.85	0.99		0.53	0.92			
gadolinio	0.88	0.97	-0.18	0.09		0.97	0.88	0.79	0.26	0.71	0.97		-0.09	0.62						0.72	0.54	0.59	0.94	0.99	0.94	0.94	0.99	1.00	0.94	0.95	0.94	0.99	0.92	0.95		0.58	0.94			
terbio	0.82	0.88	-0.03	0.09		0.94	0.88	0.64	0.52	0.52	0.94		-0.27	0.70						0.82	0.62	0.69	1.00	0.95	0.89	1.00	0.92	0.94	1.00	0.98	1.00	0.95	0.89	0.94		0.71	1.00			
disprosio	0.77	0.93	-0.08	-0.06		0.93	0.93	0.62	0.46	0.62	0.93		-0.34	0.62						0.83	0.63	0.64	0.98	0.94	0.86	0.98	0.94	0.95	0.98	1.00	0.98	0.94	0.90	0.95		0.75	0.98			
holmio	0.82	0.88	-0.03	0.09		0.94	0.88	0.64	0.52	0.52	0.94		-0.27	0.70						0.82	0.62	0.69	1.00	0.95	0.89	1.00	0.92	0.94	1.00	0.98	1.00	0.95	0.89	0.94		0.71	1.00			
erbio	0.93	0.93	-0.13	0.23		0.99	0.84	0.81	0.32	0.61	0.99		-0.03	0.70						0.70	0.53	0.64	0.95	1.00	0.97	0.95	0.97	0.99	0.95	0.94	0.95	1.00	0.91	0.94		0.54	0.95			
tulio	0.84	0.96	-0.12	0.00		0.96	0.72	0.60	0.12	0.72	0.96		0.00	0.72						0.84	0.24	0.31	0.89	0.91	0.79	0.89	0.85	0.92	0.89	0.90	0.89	0.91	1.00	0.80		0.73	0.89			
iterbio	0.77	0.88	-0.06	0.06		0.88	0.97	0.74	0.44	0.56	0.88		-0.29	0.47						0.64	0.75	0.76	0.94	0.94	0.93	0.94	0.99	0.95	0.94	0.95	0.94	0.94	0.80	1.00		0.58	0.94			
lutecio																																								
plomo	0.29	0.64	0.31	-0.41		0.58	0.64	-0.03	0.29	0.35	0.58		-0.49	0.35						0.80	0.26	0.16	0.71	0.54	0.35	0.71	0.53	0.58	0.71	0.75	0.71	0.54	0.73	0.58		1.00	0.71			
torio	0.82	0.88	-0.03	0.09		0.94	0.88	0.64	0.52	0.52	0.94		-0.27	0.70						0.82	0.62	0.69	1.00	0.95	0.89	1.00	0.92	0.94	1.00	0.98	1.00	0.95	0.89	0.94		0.71	1.00			
uranio																																								

Análisis de la variación espacial de los componentes del material particulado respirable en la zona carbonífera del departamento del Cesar

Estación ZM13	CO	hierro	CE	sulfatos	calcio	potasio	nitratos	azufre	sodio sol	cloruros	titanio	cobre	amonio	potasio sol	cloro	manganeso	zinc	vanadio	rubio	bromo	bario	lantano	cerio	praseodimio	neodimio	samario	europio	gadolinio	terbio	disproσιο	holmio	erbio	tulio	iterbio	lutecio	plomo	torio	uranio	
CO	1.00	0.81	0.83	0.45		0.60	0.81	0.19	0.52	0.05	0.69	-0.06	0.33	0.64	0.32	0.69		0.49		-0.24	0.95	0.71	0.77	0.82	0.75	0.72	0.84	0.78	0.75	0.77	0.77	0.88	0.75	0.72		0.98	0.77	0.75	
hierro	0.81	1.00	0.55	0.50		0.93	0.86	0.62	0.43	-0.19	0.98	-0.30	0.29	0.74	0.13	0.98		0.88		-0.06	0.90	0.91	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.97		0.88	0.99	0.99	
CE	0.83	0.55	1.00	0.45		0.38	0.76	-0.14	0.64	-0.19	0.38	0.16	0.29	0.36	0.29	0.38		0.28		0.04	0.79	0.58	0.55	0.57	0.49	0.47	0.58	0.53	0.47	0.46	0.46	0.68	0.49	0.50		0.73	0.55	0.49	
sulfatos	0.45	0.50	0.45	1.00		0.60	0.40	0.62	0.26	0.00	0.48	-0.05	0.86	0.24	-0.22	0.48		0.58		-0.06	0.65	0.55	0.57	0.48	0.51	0.56	0.47	0.55	0.49	0.46	0.46	0.61	0.51	0.38		0.37	0.57	0.51	
calcio																																							
potasio	0.60	0.93	0.38	0.60		1.00	0.81	0.79	0.40	-0.19	0.95	-0.37	0.29	0.74	0.11	0.95		0.97		0.08	0.75	0.93	0.96	0.93	0.96	0.98	0.87	0.95	0.95	0.93	0.93	0.90	0.96	0.92		0.66	0.96	0.96	
nitratos	0.81	0.86	0.76	0.40		0.81	1.00	0.31	0.71	-0.14	0.79	-0.17	0.05	0.79	0.49	0.79		0.70		0.17	0.83	0.92	0.88	0.89	0.87	0.85	0.82	0.84	0.83	0.82	0.82	0.90	0.87	0.87		0.81	0.88	0.87	
azufre	0.19	0.62	-0.14	0.62		0.79	0.31	1.00	0.05	0.07	0.74	-0.41	0.45	0.45	-0.18	0.74		0.80		-0.05	0.42	0.60	0.65	0.59	0.67	0.72	0.55	0.66	0.68	0.66	0.66	0.56	0.67	0.58		0.27	0.65	0.67	
sodio sol	0.52	0.43	0.64	0.26		0.40	0.71	0.05	1.00	0.14	0.40	-0.20	-0.14	0.36	0.59	0.40		0.20		0.24	0.54	0.69	0.43	0.48	0.48	0.42	0.41	0.37	0.42	0.41	0.41	0.54	0.48	0.53		0.44	0.43	0.48	
cloruros	0.05	-0.19	-0.19	0.00		-0.19	-0.14	0.07	0.14	1.00	-0.14	-0.17	-0.05	0.24	0.54	-0.14		-0.34		-0.40	-0.08	-0.09	-0.22	-0.12	-0.16	-0.19	-0.22	-0.23	-0.17	-0.11	-0.11	-0.12	-0.16	-0.25		-0.02	-0.22	-0.16	
titanio	0.69	0.98	0.38	0.48		0.95	0.79	0.74	0.40	-0.14	1.00	-0.42	0.24	0.71	0.10	1.00		0.91		-0.06	0.81	0.91	0.96	0.96	0.99	0.98	0.95	0.97	0.99	0.99	0.93	0.99	0.97		0.78	0.96	0.99		
cobre	-0.06	-0.30	0.16	-0.05		-0.37	-0.17	-0.41	-0.20	-0.17	-0.42	1.00	0.22	-0.24	-0.03	-0.42		-0.31		0.55	-0.11	-0.43	-0.28	-0.38	-0.38	-0.34	-0.25	-0.26	-0.36	-0.42	-0.42	-0.25	-0.38	-0.41		-0.12	-0.28	-0.38	
amonio	0.33	0.29	0.29	0.86		0.29	0.05	0.45	-0.14	-0.05	0.24	0.22	1.00	-0.05	-0.51	0.24		0.34		-0.19	0.49	0.16	0.31	0.22	0.23	0.29	0.31	0.35	0.26	0.23	0.23	0.37	0.23	0.10		0.27	0.31	0.23	
potasio sol	0.64	0.74	0.36	0.24		0.74	0.79	0.45	0.36	0.24	0.71	-0.24	-0.05	1.00	0.63	0.71		0.65		-0.05	0.59	0.74	0.76	0.80	0.76	0.75	0.66	0.73	0.73	0.76	0.76	0.73	0.76	0.70		0.68	0.76	0.76	
cloro	0.32	0.13	0.29	-0.22		0.11	0.49	-0.18	0.59	0.54	0.10	-0.03	-0.51	0.63	1.00	0.10		-0.08		0.14	0.13	0.31	0.14	0.23	0.18	0.12	0.07	0.08	0.11	0.15	0.15	0.20	0.18	0.18		0.27	0.14	0.18	
manganeso	0.69	0.98	0.38	0.48		0.95	0.79	0.74	0.40	-0.14	1.00	-0.42	0.24	0.71	0.10	1.00		0.91		-0.06	0.81	0.91	0.96	0.96	0.99	0.98	0.95	0.97	0.99	0.99	0.99	0.93	0.99	0.97		0.78	0.96	0.99	
zinc																																							
vanadio	0.49	0.88	0.28	0.58		0.97	0.70	0.80	0.20	-0.34	0.91	-0.31	0.34	0.65	-0.08	0.91		1.00		0.09	0.67	0.83	0.93	0.86	0.91	0.94	0.83	0.92	0.90	0.88	0.88	0.83	0.91	0.86		0.58	0.93	0.91	
rubio																																							
bromo	-0.24	-0.06	0.04	-0.06		0.08	0.17	-0.05	0.24	-0.40	-0.06	0.55	-0.19	-0.05	0.14	-0.06		0.09		1.00	-0.14	0.05	0.01	-0.12	-0.03	0.01	-0.10	-0.03	-0.06	-0.16	-0.16	-0.07	-0.03	0.01		-0.25	0.01	-0.03	
bario	0.95	0.90	0.79	0.65		0.75	0.83	0.42	0.54	-0.08	0.81	-0.11	0.49	0.59	0.13	0.81		0.67		-0.14	1.00	0.82	0.88	0.88	0.85	0.84	0.92	0.89	0.86	0.85	0.85	0.96	0.85	0.82		0.93	0.88	0.85	
lantano	0.71	0.91	0.58	0.55		0.93	0.92	0.60	0.69	-0.09	0.91	-0.43	0.16	0.74	0.31	0.91		0.83		0.05	0.82	1.00	0.93	0.94	0.95	0.94	0.86	0.90	0.91	0.91	0.91	0.93	0.95	0.94		0.73	0.93	0.95	
cerio	0.77	0.99	0.55	0.57		0.96	0.88	0.65	0.43	-0.22	0.96	-0.28	0.31	0.76	0.14	0.96		0.93		0.01	0.88	0.93	1.00	0.98	0.99	0.99	0.96	0.99	0.98	0.97	0.97	0.98	0.99	0.96		0.83	1.00	0.99	
praseodimio	0.82	0.99	0.57	0.48		0.93	0.89	0.59	0.48	-0.12	0.96	-0.38	0.22	0.80	0.23	0.96		0.86		-0.12	0.88	0.94	0.98	1.00	0.99	0.98	0.96	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.97		0.88	0.98	0.99	
neodimio	0.75	0.99	0.49	0.51		0.96	0.87	0.67	0.48	-0.16	0.99	-0.38	0.23	0.76	0.18	0.99		0.91		-0.03	0.85	0.95	0.99	1.00	0.99	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99	0.96	1.00	0.98		0.81	0.99	1.00		
samario	0.72	0.98	0.47	0.56		0.98	0.85	0.72	0.42	-0.19	0.98	-0.34	0.29	0.75	0.12	0.98		0.94		0.01	0.84	0.94	0.99	0.98	0.99	1.00	0.94	0.99	0.99	0.98	0.98	0.96	0.99	0.96		0.78	0.99	0.99	
europio	0.84	0.99	0.58	0.47		0.87	0.82	0.55	0.41	-0.22	0.95	-0.25	0.31	0.66	0.07	0.95		0.83		-0.10	0.92	0.86	0.96	0.96	0.96	0.94	1.00	0.98	0.98	0.97	0.97	0.96	0.96	0.95		0.91	0.96	0.96	
gadolinio	0.78	0.99	0.53	0.55		0.95	0.84	0.66	0.37	-0.23	0.97	-0.26	0.35	0.73	0.08	0.97		0.92		-0.03	0.89	0.90	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	1.00	0.99	0.98	0.98	0.97	0.98	0.95		0.85	0.99	0.98	
terbio	0.75	0.99	0.47	0.49		0.95	0.83	0.68	0.42	-0.17	0.99	-0.36	0.26	0.73	0.11	0.99		0.90		-0.06	0.86	0.91	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	1.00	0.99	0.99	0.96	0.99	0.98		0.83	0.98	0.99	
disproσιο	0.77	0.99	0.46	0.46		0.93	0.82	0.66	0.41	-0.11	0.99	-0.42	0.23	0.76	0.15	0.99		0.88		-0.16	0.85	0.91	0.97	0.99	0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	1.00	1.00	0.95	0.99	0.97		0.85	0.97	0.99	
holmio	0.77	0.99	0.46	0.46		0.93	0.82	0.66	0.41	-0.11	0.99	-0.42	0.23	0.76	0.15	0.99		0.88		-0.16	0.85	0.91	0.97	0.99	0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	1.00	1.00	0.95	0.99	0.97		0.85	0.97	0.99	
erbio	0.88	0.98	0.68	0.61		0.90	0.90	0.56	0.54	-0.12	0.93	-0.25	0.37	0.73	0.20	0.93		0.83		-0.07	0.96	0.93	0.98	0.98	0.96	0.96	0.97	0.96	0.95	0.95	1.00	0.96	0.93		0.90	0.98	0.96		
tulio	0.75	0.99	0.49	0.51		0.96	0.87	0.67	0.48	-0.16	0.99	-0.38	0.23	0.76	0.18	0.99		0.91		-0.03	0.85	0.95	0.99	0.99	1.00	0.99	0.96	0.98	0.99	0.99	0.96	1.00	0.98		0.81	0.99	1.00		
iterbio	0.72	0.97	0.50	0.38		0.92	0.87	0.58	0.53																														