

# Universidad de El Salvador

Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Escuela de Física



Trabajo de graduación

## *“Determinación de contaminación por metales pesados en suelos de la zona rural del bajo Lempa por medio de Fluorescencia de Rayos X”*

Presentado por

**Br. Raúl Antonio Henríquez Ortiz**

Asesores

**Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto**

**Ing. Luis Ramón Portillo Trujillo**

Para optar al grado de

**Licenciado en Física**

Ciudad Universitaria, Septiembre de 2013.



# Aprobación de Asesores

---

Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto

---

Ing. Luis Ramón Portillo Trujillo



# **Autoridades Universitarias**

## **Rector**

Ing. Mario Roberto Nieto Lovo

## **Secretaria General**

Dra. Ana Leticia Zavaleta de Amaya

## **Fiscal General**

Lic. Francisco Cruz Letona

## **Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática**

MSc. Martín Enrique Guerra Cáceres

## **Director de la Escuela de Física**

MSc. Víctor Cortez Laureano Lara



# Agradecimientos

## **A Dios.**

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

## **A mi madre.**

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, por estar pendiente siempre de mi, pero más que nada, por su amor.

## **A mi padre.**

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracteriza y que me ha infundado siempre, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien y por su amor.

## **A Jennifer.**

Por haberme aconsejado en todo momento, por estar siempre a mi lado, por todo su apoyo y amor incondicional.

## **A mis amigos.**

Jennifer, Jaime, Irving, Aída, Vanesa, Álvaro y a todos a aquellos que de alguna u otra manera me han ayudado en el transcurso del desarrollo de este trabajo de graduación.

## **A mis asesores.**

Dr. Rafael Gómez Escoto por sus consejos, por su asesoría, por su orientación y tiempo que me ayudaron en el desarrollo de este trabajo de graduación. También le agradezco al Ing. Ramón Portillo Trujillo por su asesoría y por haberme permitido utilizar el equipo del Centro de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares (CIAN).

## **Al Jurado.**

A los licenciados: Raúl Alfonso Alvarenga, Oscar Armando Amaya y Víctor Cortez Laurano por tomarse el

tiempo para hacerle observaciones y recomendaciones al trabajo de graduación.

**A mis maestros.**

Dr. Rudamas, Lic. Américo padre e hijo, Lic. Alvarenga, Lic. Marcos, Lic. Franklin, Msc. Castillo, Msc. Victor y a todos aquellos que marcaron cada etapa de mi camino en la Universidad.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Índice general</b>	<b>III</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>V</b>
<b>Índice de cuadros</b>	<b>IX</b>
<b>Resumen</b>	<b>XI</b>
<b>Introducción</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Fundamento teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Presencia de elementos pesados en los suelos . . . . .	1
1.1.1. Movilización y contaminación de los metales pesados en los suelos . . . . .	3
1.2. Interacción de los Rayos X con la materia . . . . .	4
1.3. Radiación de característica . . . . .	6
1.4. Fluorescencia de Rayos X en un espécimen . . . . .	7
1.4.1. Efectos de absorción y reforzamiento . . . . .	11
1.5. Métodos de análisis cuantitativos . . . . .	13
1.5.1. Método de los parámetros fundamentales . . . . .	14
1.6. Principios básicos del muestreo en suelos . . . . .	15
1.6.1. Extracción de muestras . . . . .	16
1.7. Muestra representativa de suelo . . . . .	18
1.7.1. Método para obtener una muestra representativa del suelo . . . . .	18

1.8. Métodos de interpolación espacial . . . . .	19
1.8.1. Método de interpolación espacial de los Vecinos naturales . . . . .	20
<b>2. Metodología</b>	<b>23</b>
2.1. Extracción y recolección de las muestras . . . . .	23
2.2. Tratamiento y preparación de las muestras . . . . .	25
2.3. Montaje experimental . . . . .	27
2.4. Análisis cualitativo de las muestras . . . . .	29
2.5. Análisis cuantitativo de las muestras . . . . .	33
<b>3. Discusión y análisis de resultados</b>	<b>37</b>
3.1. Concentraciones de Cd, Cu y Pb . . . . .	37
3.2. Mapas de las distribuciones espaciales de las concentraciones . . . . .	42
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>51</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	51
4.2. Recomendaciones . . . . .	53
<b>Anexos</b>	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>

# Índice de figuras

1.	La zona de estudio se encuentra ubicada en el municipio de Jiquilisco, Usulután, El Salvador.	xii
2.	Concentraciones de Cd en suelos del Bajo lempa, El Salvador, Agosto de 2011 (Tomado de D. VanDervort, 2012).	xiv
3.	Concentraciones de Cr en suelos del bajo Lempa, El Salvador, Agosto de 2011 (Tomado de D. VanDervort, 2012).	xv
1.1.	Ilustración de la atenuación de un haz de rayos X por un material de espesor infinitesimal.	5
1.2.	Rayos X primarios interactúan con un átomo y son absorbidos tanto por un electrón de la capa K y uno de la capa L, como consecuencia los electrones son expulsados y son emitidos los rayos característicos de la capa K y L.	6
1.3.	Geometría para la derivación de la intensidad de fluorescencia primaria de rayos X en un espécimen.	8
1.4.	Efectos de absorción debida al átomo de Cr, la cual ocasiona un fenómeno de reforzamiento de la señal esperada.	12
1.5.	División general de los métodos aplicados a la cuantificación en los análisis de FRX [24].	13
1.6.	Ilustración del muestreo aleatorio (tomado y modificado de [26]).	17
1.7.	Ilustración del muestreo aleatorio estratificado (tomado y modificado de [26]).	18
1.8.	El diagrama de Voronoi (líneas solidas) y la triangulación de Delaunay (líneas punteadas) (tomado de [32]).	20
1.9.	Método geométrico para computar el valor de $x$ . El área de color en el área de solapamiento corresponde a $x_1$ . (tomado de [32]).	21
2.1.	En esta figura se muestra la zona de estudio y los puntos GPS donde se extrajeron cada una de las muestras de suelo.	24

2.2. Las 65 muestras de tierra que fueron extraídas en la zona de estudio fueron almacenadas en bolsas herméticas y debidamente identificadas con un código de identificación que empezaba con la letra S o las letras SP (dependiendo si la muestra procede de la zona de cultivo o residencial respectivamente). . . . .	25
2.3. Mortero usado para moler las muestras de tierra. . . . .	26
2.4. Tamiz usado para la creación de todas las pastillas. . . . .	26
2.5. En esta figura se puede observar 4 de las 65 pastillas que fueron elaboradas para el análisis de FRX. . . . .	27
2.6. En esta foto se observa el detector y la fuente de excitación, ambos utilizados en el montaje experimental para la obtención de los espectros de FRX. . . . .	28
2.7. Espectro de energía de la fuente anular Am 241, el pico máximo alrededor de los 25 KeV fue usado para la excitación de las muestras. . . . .	28
2.8. Espectro de líneas características de FRX de una de las pastillas hechas con uno de los suelos de cultivos. . . . .	29
2.9. Líneas: $K_{\alpha}$ (líneas verdes) y $L_{\alpha}$ (líneas amarillas) en uno de los espectros analizados. . . . .	30
2.10. Espectro de la muestra S 56 y las respectivas líneas $K_{\alpha}$ (flechas negras) y $L_{\alpha}$ (flechas verdes) de energía de los elementos detectados con la deconvolución (línea roja) . . . . .	31
2.11. Espectro de la muestra SP 21 y las respectivas líneas $K_{\alpha}$ (flechas azules) y $L_{\alpha}$ (flechas negras) de energía de los elementos detectados con la deconvolución (línea roja) . . . . .	32
2.12. Procedimiento que se siguió para la cuantificación de los metales pesados (procedimiento descrito en [26]). . . . .	34
2.13. Espectro de fluorescencia de FRX de una pastilla que fue hecha con el suelo estándar SOIL 7. . . . .	35
3.1. En esta gráfica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Cd, que fueron obtenidos en esta investigación. . . . .	38
3.2. En esta gráfica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Cu. . . . .	39
3.3. En esta gráfica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Pb. . . . .	39
3.4. En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial. . . . .	41
3.5. En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial. . . . .	41

3.6. En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial. . . . . 42

3.7. Mapa de concentraciones de Cd en las zonas residenciales y de cultivos. . . . . 44

3.8. Mapa de concentraciones de Cu en las zonas residenciales y de cultivos. . . . . 45

3.9. Mapa de concentraciones de Cd en las zonas residenciales y de cultivos. . . . . 46

3.10. Concentraciones de Cd en la zona residencial . . . . . 47

3.11. Concentraciones de Cu en la zona residencial . . . . . 48

3.12. Concentraciones de Pb en la zona residencial . . . . . 49

3.13. Mapas de concentraciones de Cd, Cu y Pb en las zonas residenciales (puntos rosados) y de cultivos (puntos negros). . . . . 50



# Índice de cuadros

1.1. Valores de concentraciones para suelos sin contaminación y suelos contaminados (valores obtenidos de [14]) . . . . .	2
2.1. Promedios resultantes de la estadística del proceso cualitativo en 10 espectros de FRX tomados aleatoriamente de las 65 muestras. . . . .	32
2.2. Elementos que fueron declarados en los espectros de energía, entre los cuales se encuentran los de interés para este trabajo. Algunos fueron declarados con la línea característica $K_{\alpha}$ y otros con $L_{\alpha}$ . . . . .	33
3.1. Valores máximos de concentraciones en suelos de zonas agrícolas y residenciales recomendadas por la CCME. . . . .	37
3.2. Resultados de concentraciones en obtenidas de la cuantificación de las 65 muestras de suelo. . . . .	38
3.3. Resultados de concentraciones en obtenidas por D. VanDervort y D. López [11]. . . . .	40
4.1. Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea $K_{\alpha}$ de Cu para 10 muestras escogidas al azar. . . . .	55
4.2. Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea $L_{\alpha}$ de Cd para 10 muestras escogidas al azar. . . . .	56
4.3. Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea $L_{\alpha}$ de Pb para 10 muestras escogidas al azar. . . . .	56
4.4. Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea $K_{\alpha}$ de Cr para 10 muestras escogidas al azar. . . . .	57
4.5. Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea $K_{\alpha}$ de As para 10 muestras escogidas al azar. . . . .	57



# Resumen

Como consecuencia de una elevada prevalencia de la Enfermedad Renal Crónica (ERC) y Enfermedad Renal Terminal (ERT) observada en la zona rural del bajo Lempa, se ha sugerido que en los suelos de esa zona posiblemente exista algún tipo de contaminación con elementos nefrotóxicos [1].

Algunos de los candidatos como elementos nefrotóxicos son los metales pesados. Más de 45 elementos naturales son considerados como metales pesados, sin embargo solo 7 principalmente son considerados como nefrotóxicos, éstos son: Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Uranio (U), Cromo (Cr), Cobre (Cu) y Arsénico (As) [2]. En diferentes publicaciones ya se ha relacionado ERC y ERT con estos nefrotóxicos [2,3,4]. Es por esta razón, la necesidad de conocer los niveles de las concentraciones de estos metales pesados en la zona y así determinar si existe algún tipo de contaminación.

En este trabajo se investigaron las concentraciones de los metales pesados Cd, Cr, As, Cu y Pb. Para ello, se analizaron por Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRXED) 65 muestras de suelo, de las cuales 34 fueron extraídas de zonas donde se cultivan: Maíz, frijoles, Ajonjolí, Caña de azúcar, hortalizas, etc. Las otras 31 muestras son de la zona residencial del caserío Ciudad Romero y el barrio El Zamorán, municipio de Jiquilisco, departamento de Usulután, El Salvador (véase figura 1).

Una vez recolectadas las 65 muestras de suelos se siguió con el tratamiento de las muestras. Primero, las muestras fueron secadas en una estufa, luego fueron trituradas y se hicieron pasar por un tamiz con poros de diámetros de  $63\mu m$ . Por último se pesaron 2.0 g por cada muestra de suelo para poder elaborar 65 pastillas haciendo uso de una prensa hidráulica (esto se hizo para cada una de las muestras extraídas).

Cuando las pastillas estuvieron listas, se procedió a medir los espectros de FRX por medio de la excitación con una fuente primaria de Rayos X de Americio 241 (Am 241). De esta manera, se obtuvieron 65 espectros de FRX, los cuales sirvieron para realizar el cálculo de las concentraciones de los metales pesados por medio del método de los Parámetros fundamentales. En todos los espectros, cualitativamente fueron detectados los elementos: Cd, Cr, Mn, As, Zn, Co, Hg, Sr, Zr, Cu y Pb. Sin embargo en el proceso de cuantifi-

cación, solo fueron tomados encuentra los elementos: Cd, Cu y Pb (debido a que As y Cr no se consiguieron cuantificar, por razones que se explicarán en el capítulo final de este documento).

La cuantificación de los metales pesados Cd, Cu y Pb en los 65 espectros arrojó concentraciones máximas de: 0.63, 56.23 y 3.87 mg/kg, respectivamente, en la zonas de los cultivos. Para las zonas residenciales fueron obtenidas las concentraciones máximas de: 0.53, 52.13 y 3.38 mg/kg, respectivamente.

Finalmente, se elaboraron tres mapas (para los metales pesados Cd, Cu y Pb) de interpolación espacial de las concentraciones para poder tener un mejor panorama de la distribución espacial de las concentraciones obtenidas en la zona de estudio (véase figura 1).

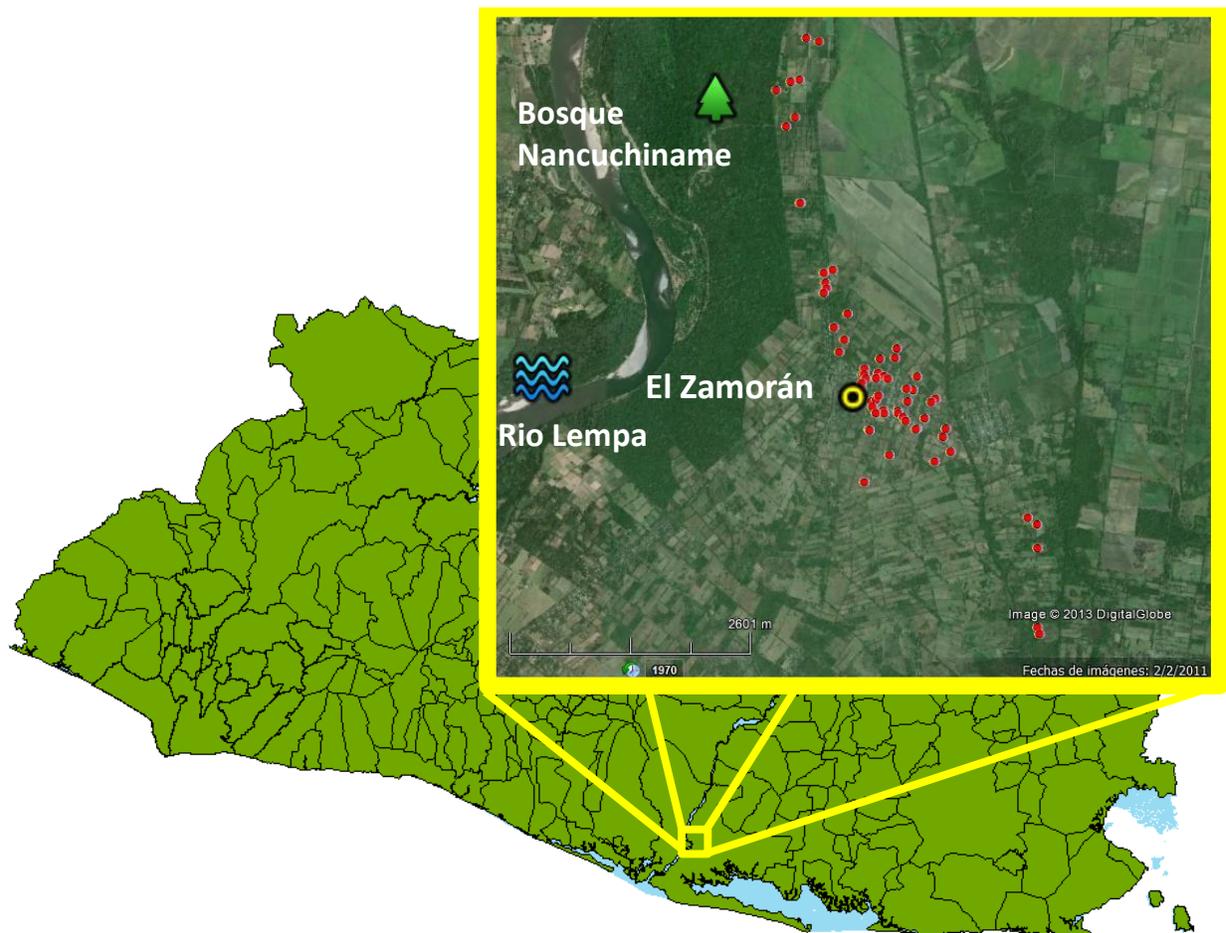


Figura 1: La zona de estudio se encuentra ubicada en el municipio de Jiquilisco, Usulután, El Salvador.

# Introducción

La incidencia y prevalencia de la insuficiencia renal crónica han tenido un incremento constante en las últimas tres décadas en El Salvador, principalmente en la zona costera, llegando a constituirse en un problema creciente de salud pública. En consecuencia, la identificación de factores de riesgo asociados a ella es esencial con la finalidad de prevenir y mitigar los efectos en la salud de la población [4]. En la actualidad se reconoce que algunos contaminantes ambientales como el Cd, Pb, Cr, As y Cu tienen un papel importante en la génesis de la ERC. Estudios epidemiológicos han demostrado la fuerte asociación entre la exposición a estos metales y la presencia de daño renal crónico [2,3,4,5,6].

En la zona del bajo Lempa en los últimos años, se ha observado una creciente prevalencia de la ERC y ERT, la cual ya se está investigando [1,7,8]. En El Salvador particularmente, ERC ahora es considerada como la primera causa de muerte en adultos (en hospitales) [1]. Es así como el Ministerio de Salud estableció el proyecto 'NEFROSALVA' de salud renal comunitario. Los reportes de este proyecto no reflejan una relación de esta enfermedad con factores de riesgo tradicionales, tales como las enfermedades crónicas: Diabetes, Anemia, Hipertensión e incluso el sobrepeso [9], lo que ha llevado a pensar que los suelos y el agua de esta zona en específico, podrían estar contaminados con sustancias nefrotóxicas, y éstas podrían estar dando origen a una nueva nefropatía relacionada con la actividad laboral agrícola [9].

Debido a que la zona del bajo Lempa fue históricamente un lugar donde se cultivó algodón principalmente en la década de los 50's y 60's, se presume que los suelos quedaron altamente contaminados con elementos tóxicos provenientes de los pesticidas. El problema con muchos de estos pesticidas es que algunos de ellos pueden contener metales pesados, también nefrotóxicos, en forma de aditivos o simplemente como contaminantes de los productos agroquímicos que se comercializan (o comercializaban) en el país. En estudios realizados por el Ministerio de Salud (MINSAL) se ha reportado que muchos pacientes de ERC que habitan en la zona del bajo Lempa, estuvieron en contacto directo o indirecto durante años a pesticidas, tales como: el Paraquat, Glyphosate, 2,4-Diclorophenoxyacetic, entre otros [1].

En una investigación reciente que se hizo en 2011 por D. VanDervort y D. López [11]. Se analizaron muestras

de suelos de la zona del bajo Lempa, el análisis de las muestras fue hecho a través de la técnica de absorción atómica para la determinación de concentraciones de los metales: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Cr. Reportándose niveles relativamente altos de Cd en las muestras de suelos de cultivos de maíz, frijol y caña de azúcar (véase la figura 2). También fue encontrado Cr en concentraciones relativamente altas en las muestras de suelos de cultivos de caña de azúcar (véase la figura 3).

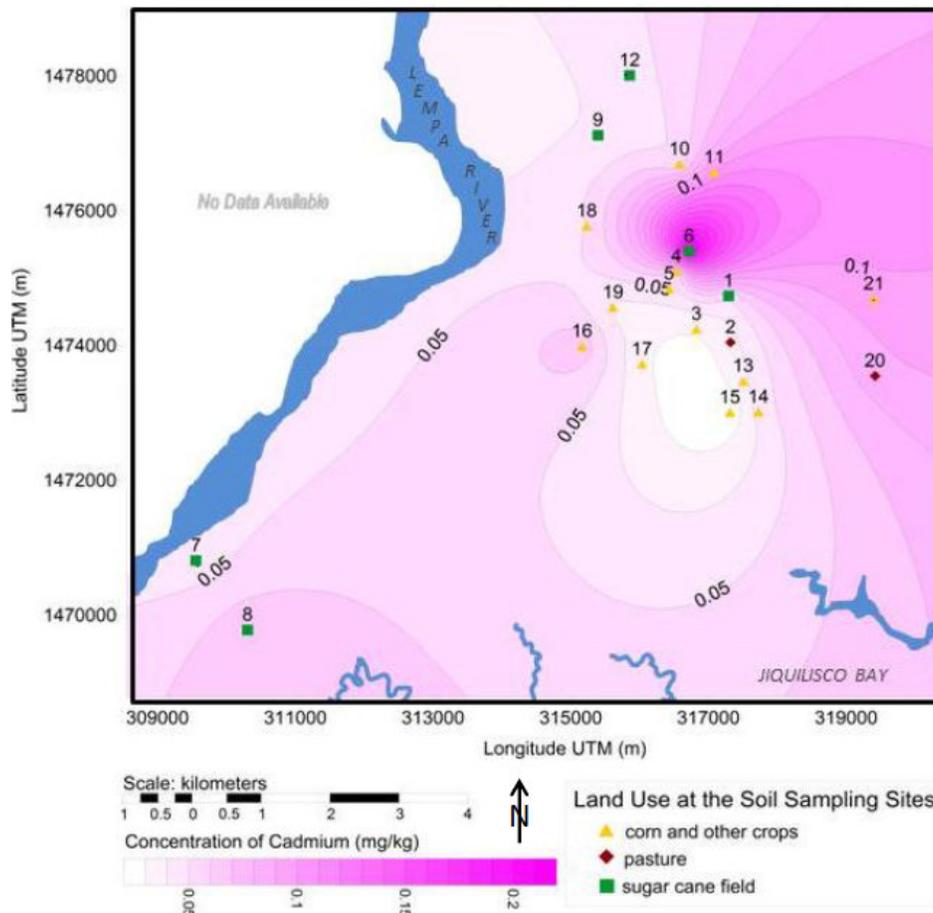


Figura 2: Concentraciones de Cd en suelos del Bajo lempa, El Salvador, Agosto de 2011 (Tomado de D. VanDervort, 2012).

En otra investigación realizada por Nelly A. de López *et al.* [12] en la bahía de Jiquilisco. Se buscó cuantificar el contenido de 10 plaguicidas en suelos, sedimentos, agua y camarones, tanto en la época lluviosa como en la época seca, en estanques de camarón y sus zonas circundantes. También fueron buscados los restos de plaguicidas de lenta descomposición que se utilizaron en el pasado en los cultivos de algodón y que actualmente ya están prohibidos en el País. Estos plaguicidas fueron reportados en un estudio realizado en 1995 en la misma zona de la bahía de Jiquilisco [13].

En las aguas circundantes a los estanques se observaron, en el periodo de época seca, concentraciones

entre 0,085 y 0,182 ng/ml (ppb) de HEOD (Dieldrin), en todas las muestras. En la época lluviosa no fue observado ninguno de los plaguicidas analizados. En los sedimentos muestreados en las zonas circundantes a los estanques fueron encontrados DDE (diclorodifenildicloroetileno), Heptaclor y DDT (paradclodifeniltricloroetano), sin embargo los dos últimos en concentraciones abajo de los límites de cuantificación respectivos. En el tejido de camarón de las muestras obtenidas en los estanques objetos de estudio no se detectó presencia de ningún pesticida.

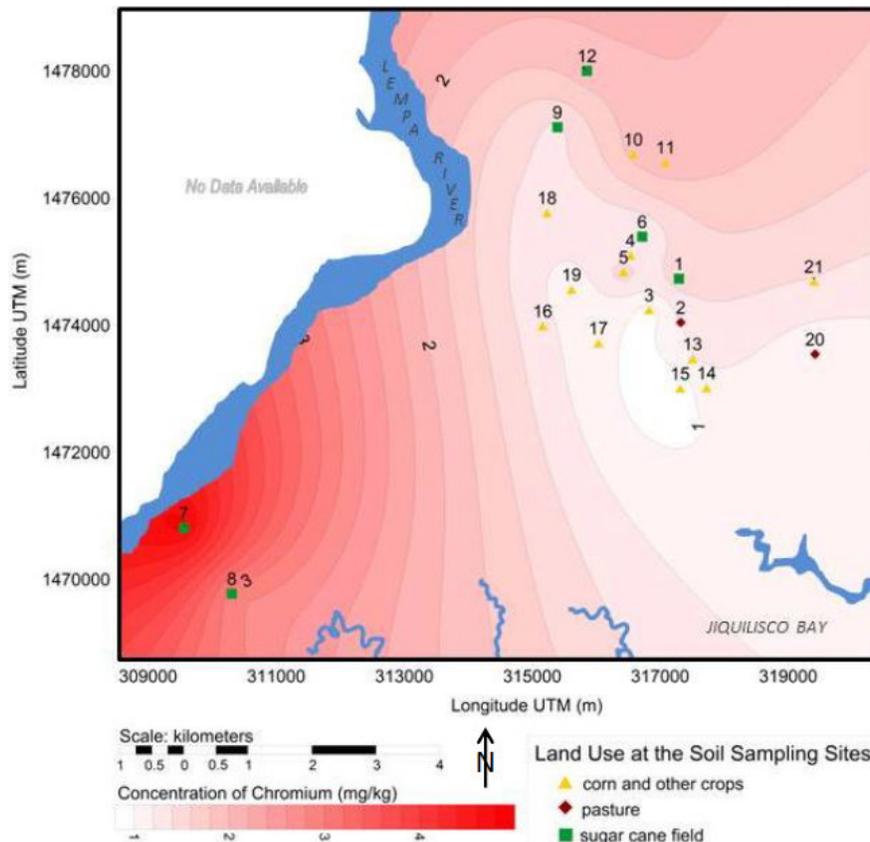


Figura 3: Concentraciones de Cr en suelos del bajo Lempa, El Salvador, Agosto de 2011 (Tomado de D. VanDervort, 2012).

En la zona del bajo Lempa no se han hecho más estudios relacionados con la contaminación del suelo o del agua, sin embargo se han hecho muchos estudios transversales de tipo médico-estadísticos. En estos estudios se han reportado diferentes factores que podrían influir en el desarrollo de la patología de ERC observada, entre estos se encuentran: los factores funcionales, ocupacionales y laborales, tales como la utilización y el tiempo de uso de plaguicidas, el contacto con metales pesados nefrotóxicos, el calor, la exposición al sol, la reducida ingesta de agua, etc. [1].

La peligrosidad de los metales pesados radica, en que, arriba de ciertas concentraciones mínimas, no son química y ni biológicamente degradables y pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años.

Además, su concentración en los seres vivos es acumulativa, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados con metales pesados puede provocar una intoxicación [10].

La contaminación por metales pesados en los suelos puede producir riesgos y peligros para los seres humanos y para el ecosistema, directa o indirectamente. Esta contaminación podría afectar a los seres humanos a través de la cadena alimenticia (suelo-planta-humano o suelo-planta-animal-humano), ingerir agua contaminada, etc. Es por esa razón que los suelos requieren de su caracterización y de su remediación (en caso hubiera una contaminación). Esta caracterización arrojaría una idea específica y objetiva de los metales pesados que contaminan estos suelos, y así se podría evitar los correspondientes efectos en la salud que conllevan las concentraciones inadecuadas de estos contaminantes.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo determinar la presencia y concentración de elementos pesados que son potencialmente nefrotóxicos (Pb, Cd, Cr, As y Cu) por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRXED), en muestras de suelos recolectadas en comunidades y zonas de cultivo en el bajo Lempa, en el municipio de Jiquilisco, Usulután, El Salvador. También se pretende proporcionar información acerca de los niveles de concentración de algunos metales pesados en esta zona. Esta información pretende ser útil para una investigación más extensa a futuro, orientada a determinar la existencia de alguna relación de causa y efecto entre los metales pesados y la recientemente reconocida como ERC de las comunidades agrícolas [9].

El presente documento se ha dividido en cuatro capítulos principalmente. En el primer capítulo se estudia el Fundamento teórico, en el segundo capítulo la metodología, en el tercero se muestra el análisis y discusión de los resultados y finalmente las conclusiones y recomendaciones.

# Capítulo 1

## Fundamento teórico

En este capítulo se expone el fundamento teórico de este trabajo. El capítulo está dividido en 7 partes principalmente. En la primera parte se da una explicación de la contaminación de metales pesados en suelos, en la segunda parte se estudia la interacción de los Rayos X con la materia, en la tercera parte se abordan los aspectos de la radiación característica, en la cuarta se describe la Fluorescencia de Rayos X (FRX), en la quinta se estudian los métodos para la cuantificación de metales pesados, en la sexta se muestra un resumen de los métodos de recolección de muestras y en la última parte se expone sobre los métodos de interpolación espacial.

### 1.1. Presencia de elementos pesados en los suelos

Los metales pesados son convencionalmente definidos como elementos con propiedades metálicas y que tienen un número atómico mayor a 20. Estos elementos se encuentran presentes en el suelo como componentes naturales o como consecuencia de las actividades antropogénicas [14].

Todos los metales pesados participan en varios procesos desde que son incorporados en el suelo, principalmente por actividades antropogénicas. Éstos se pueden incorporar al ciclo del agua o acumularse en tejidos vegetales o sufrir diversas transformaciones químicas por medio de los procesos: de absorción, solubilización, precipitación y cambios del estado de oxidación [15].

Las actividades geológicas naturales, como desgastes de cerros y volcanes, constituyen una fuente de aportaciones importante de metales pesados al suelo. En el suelo, los metales pesados, pueden estar presentes como iones libres o disponibles, compuestos de sales metálicas solubles o bien, compuestos insolubles o parcialmente solubilizables como óxidos, carbonatos e hidróxidos. La movilidad relativa de los metales pesados en los suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse de

los perfiles del suelo hacia las agua subterráneas y difiere de si su origen es natural o antropogénico [14].

Desde el punto de vista biológico, se distinguen dos grandes grupos de metales pesados en los suelos, aquellos metales pesados que no presentan una función biológica conocida y los que son considerados como oligoelementos o micronutrientes [14]. Los oligoelementos o micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades, o cantidades traza, por las plantas y animales; todos ellos son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. En general cuando los metales pesados considerados como oligoelementos llegan a superar cierto umbral de concentración en los suelos, éstos se vuelven tóxicos [15].

<b>Elemento</b>	<b>Rango normal [mg/kg]</b>	<b>Valores anómalos [mg/kg]</b>
As	< 5 - 40	> 2500
Cd	< 1 - 2	> 30
Cu	< 2 - 60	> 2000
Mo	< 1 - 5	> 10-100
Ni	< 1 - 5	> 10-100
Pb	< 10 - 150	> 1000
Se	< 1 - 2	> 500
Zn	< 25 - 200	> 1000

Cuadro 1.1: Valores de concentraciones para suelos sin contaminación y suelos contaminados (valores obtenidos de [14])

En la mayoría de los suelos, existen pequeñas cantidades de Cu, As, Pb, Cr, etc. Estos elementos en concentraciones normales favorecen el crecimiento de las plantas, principalmente en sus estadios tempranos, por lo que la aplicación por vía de fertilizantes o abonos químicos es cada día una práctica importante que se lleva a cabo en todas las zonas agrícolas del mundo. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Mo, Mn, Ni, Se y Zn, entre otros, todos ellos son componentes naturales de los suelos (véase cuadro 1.1), ya que su procedencia está relacionada con la composición del material original [14].

Existen algunos metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva a producir diferentes disfunciones en el funcionamiento de sus organismos, tal como la insuficiencia renal [4]. Éstos elementos Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos, elementos tales como el Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl [16].

### 1.1.1. Movilización y contaminación de los metales pesados en los suelos

Los factores que influyen en la movilización de los metales pesados en el suelo están íntimamente relacionados con las características del suelo: pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de intercambio (catiónico y/o aniónico), presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, entre otras. La naturaleza de la contaminación, el origen de los metales y sus diferentes formas de deposición y condiciones medio ambientales producen acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad en los suelos. A continuación se explican algunas de sus influencias [17].

- **El pH**

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en un pH ácido, exceptuando los metales: As, Mo, Se y Cr. Directa o indirectamente, el pH afecta varios mecanismos de la retención del metal en los suelos. El pH es un parámetro muy importante que influye enormemente en los procesos de absorción, precipitación y disolución, la formación de complejos y reacciones de oxido-reducción [14].

- **La textura**

La textura de los suelos afecta la movilización de los metales pesados, por ejemplo, la arcilla tiende a absorber los metales pesados, que quedan retenidos en sus posiciones de cambio.

- **La materia orgánica**

La formación de complejos por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que intervienen en la capacidad de solubilidad y asimilabilidad de metales pesados por las plantas; la toxicidad de los metales pesados aumenta en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, facilitando con ello, su solubilidad, disponibilidad y dispersión [17].

- **Capacidad de cambio**

Está en función del contenido de arcilla y materia orgánica, fundamentalmente; en general cuando sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo de fijar metales. El poder de absorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, se retienen con menor fuerza.

- **El potencial redox (disponibilidad de electrones) del suelo**

Indica si los metales están en estado oxidado o reducido. Las condiciones de reducción en el suelo, se deben a la ausencia de oxígeno (anaerobio) ya que su utilización es mucho mayor a la contenida en el suelo. Esto puede ser de manera biológica o química. La oxidación en el suelo se da principalmente en suelos drenados aerobios.

En general, los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: la primera, quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa del suelo u ocupando sitios de intercambio; segunda, específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo; tercera, asociados con la materia orgánica del suelo y cuarta, precipitados como sólidos puros o mixtos. Por otra parte, pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las diferentes cadenas alimenticias; pueden pasar a la atmósfera por volatilización y pueden ser movilizados a las aguas superficiales o subterráneas [17].

Para elucidar el comportamiento de los metales pesados en los suelos y prevenir riesgos tóxicos potenciales se requiere la evaluación de la disponibilidad y movilidad de los mismos. La toxicidad de los metales depende no sólo de su concentración, sino también de su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema [16].

Los metales pesados contribuyen fuertemente a la contaminación ambiental, la cantidad de metales disponibles en el suelo está en función del pH, el contenido de arcillas, contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico y otras propiedades que las hacen únicas en términos de manejo de la contaminación.

Por ejemplo el Pb, es un contaminante ambiental altamente tóxico, su presencia en el ambiente se debe principalmente a las actividades antropogénicas como la industria, la agricultura, la minería y la fundición. También el uso de fertilizantes ha venido a causar un incremento de algunos compuestos en los suelos, que en ocasiones han llegado a cambiar las características del suelo, algunos de estos fertilizantes son: los nitrogenados que incluyen los nitratos de amonio ( $NH_4NO_3$ ) y de sodio ( $NaNO_3$ ); la urea ( $(NH_2)_2CO$ ); el fosfato de amonio ( $NH_4H_2PO_4$ ); los polifosfatos amónicos, entre otros [18].

## 1.2. Interacción de los Rayos X con la materia

Cuando un haz de Rayos X pasa a través de una material, algunos de los fotones sufren algunas interacciones con los átomos que componen el material. Las interacciones que pueden ser detectadas son: fluorescencia de Rayos X, dispersión incoherente, dispersión coherente, fotoelectrones y la transmisión de un haz atenuado de Rayos X [19].

La fracción de fotones que es transmitido a través de una placa infinitesimal de grosor  $dx$  sin interactuar con la materia es  $I_0(E) + dI(E)$ . Por otro lado, la fracción de fotones que sí interactúan con la placa es proporcional, tanto a los Rayos X incidentes (con una intensidad  $I_0(E)$ ) como a la masa por unidad de área de la placa. La figura (1.1) ilustra la atenuación de un haz de Rayos X de intensidad  $I_0(E)$  que incide perpendicularmente sobre la superficie de una placa hecha de un material con densidad  $\rho$  y un espesor infinitesimal

$dx$  [20].

$$-dI(E) = \mu(E)I_E\rho dx \quad (1.1)$$

La constante de proporcionalidad  $\mu(E)$  es el coeficiente másico de atenuación. Este es característico del material de la placa. Para una pieza de material de espesor finito, la integración de la ecuación (1.1), proporciona la intensidad de los fotones transmitidos a través del material.

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)\rho x} \quad (1.2)$$

Esta última expresión se conoce como la ley de Beer-Lambert. El coeficiente másico de atenuación  $\mu(E)$  puede ser descrito como la suma de tres componentes principales:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{inc}(E) \quad (1.3)$$

Donde  $\tau(E)$  es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrico,  $\sigma_{coh}(E)$  es el coeficiente másico total de dispersión coherente y  $\sigma_{inc}(E)$  es el coeficiente másico total de dispersión incoherente para una energía  $E$ .

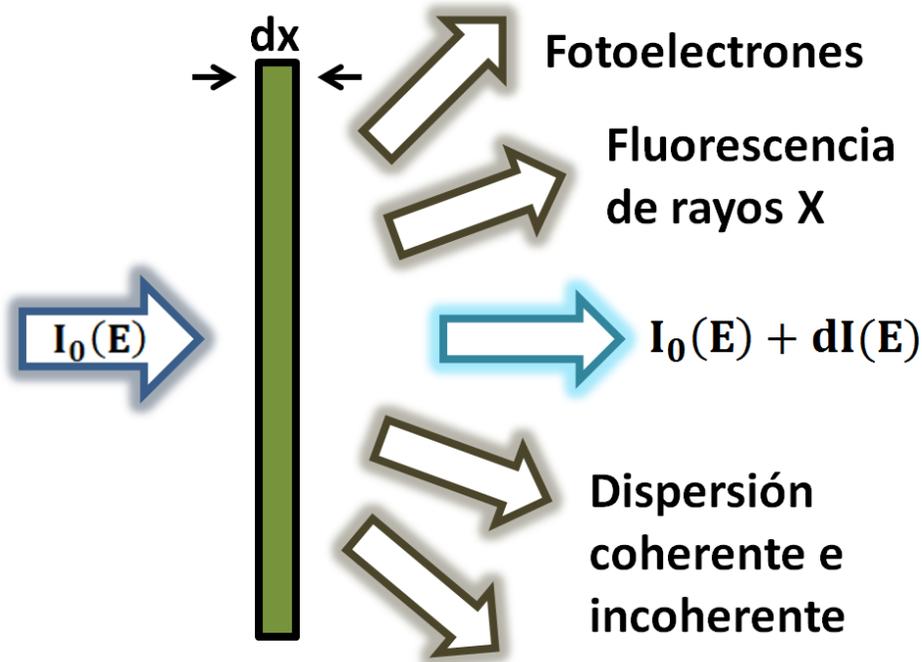


Figura 1.1: Ilustración de la atenuación de un haz de rayos X por un material de espesor infinitesimal.

Puesto que el coeficiente de absorción fotoeléctrico incluye la probabilidad de ionización de todas las capas en el átomo, puede ser básicamente resumido como una suma de probabilidad de ionización por cada capa. Es decir:

$$\tau = \tau_K + (\tau_{LI} + \tau_{LII} + \tau_{LIII}) + (\tau_{MI} + \tau_{MII} + \tau_{MIII} + \tau_{MIV} + \tau_{MV}) + .. \quad (1.4)$$

Donde cada término expresa el coeficiente de absorción fotoeléctrico para un subnivel particular del átomo. Si la energía del fotón incidente es menor que la requerida para ionizar una capa dada, entonces el término

para esa capa será cero. Así, habrá discontinuidades abruptas en  $\tau$  como función de la energía donde la energía del fotón sea menor que la energía de enlace  $\Phi$  de una capa particular.

Cuando el material está compuesto de una mezcla homogénea de elementos puros, el coeficiente másico de atenuación resultante puede ser calculado a partir de:

$$\mu = \sum_j W_j \mu_j \quad (1.5)$$

Donde  $\mu_j$  es el coeficiente másico de atenuación del elemento  $j$  presente en el material en una fracción en peso  $W_j$ . Se hace una sumatoria sobre todos los elementos del material, de modo que:

$$\sum_j W_j = 1$$

### 1.3. Radiación de característica

La emisión de fluorescencia de de Rayos X es el proceso por el cual los átomos de un elemento dado irradian energía, previamente absorbida de un haz de Rayos X primario en su estado fundamental, estos Rayos X remueven electrones de las capas más internas del átomo (véase figura 1.2).

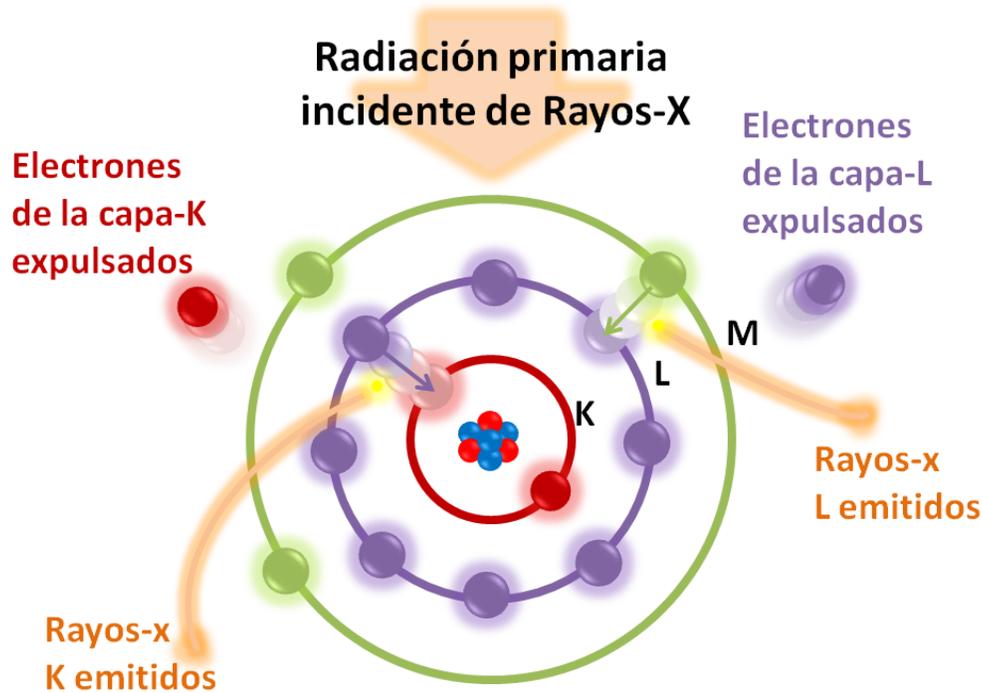


Figura 1.2: Rayos X primarios interactúan con un átomo y son absorbidos tanto por un electrón de la capa K y uno de la capa L, como consecuencia los electrones son expulsados y son emitidos los rayos característicos de la capa K y L.

La absorción de Rayos X primarios produce átomos excitados que son inestables y que después de un tiempo regresan a su estado fundamental por transiciones de electrones desde los niveles más altos de energía (capas más externas) a niveles de menor energía donde se encuentran las vacantes (capas más internas). Estas transiciones de los electrones, producen la correspondiente emisión de Rayos X fluorescentes debido a la diferencia de energía de los niveles intervinientes. Esta radiación es característica para cada nivel energético de cada átomo (radiación característica) [21].

En la figura (1.2), se muestra un modelo idealizado de un átomo aislado que es irradiado con Rayos X. El átomo absorbe las energías que remueven a los electrones que pertenecen a las capas más internas K y L del átomo. Las vacantes dejadas por estos electrones representan una situación inestable para el átomo, consecuentemente, electrones provenientes de las capa más externas (capa L y M respectivamente), son transferidos por recombinación a la capa K y L para llenar las vacantes. Entonces las diferencias de energías  $E_K - E_L$  y  $E_L - E_M$  son emitidas en forma de radiación característica (líneas  $K_\alpha$  y  $L_\alpha$ ) [22].

## 1.4. Fluorescencia de Rayos X en un espécimen

La intensidad de los Rayos X característicos provenientes de un espécimen provee la señal analítica para el análisis cualitativo y cuantitativo de los metales pesados de interés (dentro de la muestra), sin embargo, ésta, se ve distorsionada por diferentes fenómenos, es por eso que estos fenómenos deben tomarse en cuenta. La dispersión coherente e incoherente del espectro de excitación, generalmente origina contribuciones de fondo, las cuales tienden a interferir con el análisis de los rayos X característicos [19].

Una derivación útil que ilustra las interacciones fundamentales involucradas en la generación de radiación fluorescente característica en un espécimen, puede ser deducida en términos de un elemento diferencial dentro del espécimen, ángulos sólidos y considerando una fuente de Rayos X primaria puntual (para simplificar el problema) [23].

En la figura (1.3), se ilustra la geometría que relaciona: la fuente de excitación, el espécimen y el detector, el número de fotones de rayos X por segundo emitidos por la fuente de excitación en los intervalos de energías  $E_0$  a  $E_0 + dE_0$ , los ángulos sólidos diferenciales  $d\Omega_1$  y  $d\Omega_2$ . Entonces, se define como  $I_0(E)dE_0d\Omega_1$ , a la cantidad de fotones que interactúan con la superficie del espécimen, con un ángulo de incidencia  $\phi'$ .

A partir de las variables que se muestran en la figura (1.3), se deducen las diferentes intensidades haciendo uso de la ley de Beer-Lambert para cada uno de los intervalos de interacción con el espécimen. Para que los Rayos X primarios alcancen el elemento de espesor diferencial  $dx$ , localizado a una distancia  $x$  al interior de la superficie del espécimen, debe pasar a través de un espesor efectivo  $xcsc\phi'$ . Como resultado

de la absorción a lo largo de esta longitud, la proporción de fotones que alcanzarán el elemento diferencial de volumen, se reduce a

$$I_1 = I_0(E_0)dE_0d\Omega_1 e^{-\mu(E_0)\rho x csc\phi'} \quad (1.6)$$

Donde  $\mu(E_0)$  es el coeficiente másico total de atenuación en ( $cm^2/grm$ ) del espécimen de densidad  $\rho$ , a la energía  $E_0$ .

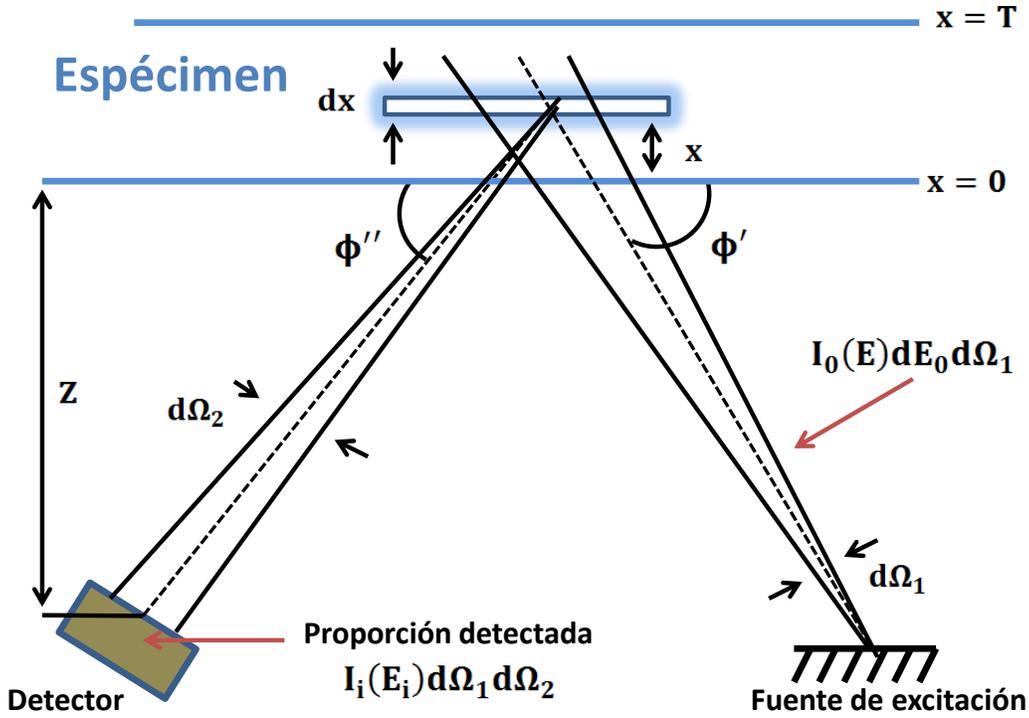


Figura 1.3: Geometría para la derivación de la intensidad de fluorescencia primaria de rayos X en un espécimen.

En su paso a través del elemento diferencial de volumen, los Rayos X, viajan a través de un espesor  $dx csc\phi'$ . Por tanto, el número de interacciones fotoeléctricas por unidad de tiempo en este elemento, viene dada por:

$$I_2 = I_1 \tau(E_0) \rho dx csc\phi' \quad (1.7)$$

Donde  $\tau(E_0)$  es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica (en unidades  $cm^2/grm$ ) para una energía  $E_0$ . En un espécimen  $\tau(E_0)$  es el promedio de los coeficientes másicos de absorción fotoeléctrica de cada uno de los elementos que componen el espécimen, es decir:

$$\tau(E_0) = \sum_m W_m \tau_m(E_0) \quad (1.8)$$

Donde  $W_m$  y  $\tau_m(E_0)$  son la fracción del contenido y el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica del  $m$ -ésimo elemento que compone el espécimen, respectivamente. Debido a que únicamente la excitación del

m-ésimo elemento es la que interesa, el número de interacciones fotoeléctricas se reduce a

$$I_3 = \frac{W_i \tau_i(E_0)}{\tau(E_0)} I_2 = I_1 W_i \tau_i(E_0) \rho dx csc \phi' \quad (1.9)$$

El término  $\tau_i(E_0)$  en la ecuación (1.9) toma en cuenta la ionización de todas las capas atómicas del  $i$ -ésimo elemento, donde la energía de enlace del electrón  $\Phi$ , es menor que la energía de excitación del fotón  $E_0$ . Típicamente, solo los rayos X originados en las transiciones electrónicas hacia una de las capas del átomo, son monitoreados por los espectrómetros de fluorescencia. Si asumimos que únicamente los Rayos X de la serie  $K$  del elemento  $i$  están siendo medidos el número de ionizaciones en la capa  $K$ , se reduce a:

$$I_4 = \frac{\tau_{Ki}(E_0)}{\tau_i(E_0)} I_3 = I_1 W_i \tau_{Ki}(E_0) \rho dx csc \phi' \quad (1.10)$$

Donde  $\tau_{Ki}(E_0)$  es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrico, únicamente para la capa  $K$  del elemento  $i$ .

En la práctica, es difícil encontrar valores tabulados para  $\tau_{Ki}(E_0)$ , mientras que tablas de  $\tau_i(E_0)$ , se obtienen de la ecuación (1.8). Sin embargo, es importante estar consciente de su limitada precisión

$$\tau_{Ki}(E_0) = \frac{r_K - 1}{r_K} \tau_i(E_0) \quad (1.11)$$

Donde  $r_K$  representa la proporción de salto del borde  $K$  y se define como

$$r_K = \frac{\tau + (\theta_K)}{\tau - (\theta_K)} \quad (1.12)$$

Donde  $\tau + (\theta_K)$  y  $\tau - (\theta_K)$  son los coeficientes másicos de absorción fotoeléctrica, en las zonas de altas y bajas energías dentro de la capa  $K$ .

Inmediatamente después de una ionización, la vacante en la capa  $K$  es llenada por electrones de transición desde otras capas cuyas energías de enlace son más bajas. En algunas de estas transiciones son emitidos electrones Auger, mientras que en otras se emiten Rayos X característicos. La proporción de emisión de Rayos X del  $i$ -ésimo elemento es

$$I_5 = \omega_{Ki} I_4 \quad (1.13)$$

En general, únicamente una de las líneas de la serie  $K$  será medida. La energía de la línea monitoreada se denotará por  $E_i$ . Si la línea representa una fracción  $f$  de la proporción total de fotones de la serie  $K$ , entonces la proporción de fotones emitidos en la línea analizada será  $I_6 = f I_5$ . Esta proporción es emitida isotrópicamente en todas direcciones. Por ejemplo, dentro de un ángulo sólido de  $4\pi$  (radianes), la proporción de fotones emitidos en el diferencial de ángulo sólido  $d\Omega_2$ , a un ángulo  $\phi''$ , está dado por

$$I_7 = \frac{\omega_2}{4\pi} I_6 \quad (1.14)$$

Antes de emerger del espécimen, los Rayos X característicos puede sufrir diferentes absorciones en el trayecto  $xcsc\phi''$ , lo cual reduce la proporción de fotones emitidos a

$$I_8 = I_7 e^{-\mu(E_i)\rho(xcsc\phi'')} \quad (1.15)$$

Donde  $\mu(E_i)$  es el coeficiente másico total de atenuación.

Si la eficiencia del detector para registrar un fotón de energía  $E_i$  es  $\eta(E_i)$  entonces la proporción de fotones detectados serán:

$$I dx dE_0 = \eta(E_i) I_8 \quad (1.16)$$

Ésta es la contribución del elemento diferencial de volumen de  $x$  a  $x + dx$ , para la porción del espectro de excitación entre las energías  $E_0$  y  $E_0 + dE_0$ . La ecuación (1.16), debe ser integrada sobre el rango de  $x = 0$  a  $x = T$  (véase figura 1.3), para obtener la contribución total del espesor del espécimen, asumiendo que  $\phi''$  es aproximadamente constante (cuando  $Z$  es muy grande comparada con  $x$ ). La ecuación (1.14) también será integrada sobre el rango entero de energías en el espectro de excitación, capaces de ionizar la capa  $K$ . Este rango va desde  $\Phi_K$  hasta  $E_{max}$ . Sustituyendo la expresión explícita para  $I_8$  en la ecuación (1.3), y haciendo la doble interacción, se obtiene la proporción de fotones característicos detectados en los ángulos sólidos  $d\Omega_1$  y  $d\Omega_2$ .

$$I_i(E_i) d\Omega_1 d\Omega_2 = \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} \int_{x=0}^T I dx dE_0 \quad (1.17)$$

$$= d\Omega_1 \left( \frac{d\Omega_2}{4\pi} \right) \frac{\eta(E_i)}{\text{sen}\phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} Q_{if}(E_0) \left( \frac{1 - e^{-\rho T(\mu(E_0)\text{csc}\phi' + \mu(E_i)\text{csc}\phi'')}}{\mu(E_0)\text{csc}\phi' + \mu(E_i)\text{csc}\phi''} \right) I_0(E_0) dE_0 \quad (1.18)$$

Donde  $Q_{if}$  contiene todos los parámetros fundamentales asociados con los rayos X característicos del elemento fluorescente  $i$ .

$$Q_{if} = W_i \tau_{K_i}(E_0) \omega_{K_i} f = W_i \tau_i(E_0) \left( \frac{r_K - 1}{r_K} \right) \omega_{K_i} f \quad (1.19)$$

Nótese que la integral sobre el espectro de excitación, puede ser evaluada si la forma del espectro es conocido.

Para que la ecuación (1.16), sea rigurosamente correcta, ésta debe ser integrada sobre los ángulos sólidos  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  finitos. Sin embargo, estos refinamientos añaden complicaciones que dificultan la claridad en la comprensión de los factores fundamentales que afectan la medición de la intensidad de fluorescencia. Por simplicidad, la ecuación (1.18), puede ser escrita como:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \text{sen}\phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} Q_{if}(E_0) \left( 1 - e^{-\rho T(\mu(E_0)\text{csc}\phi' + \mu(E_i)\text{csc}\phi'')} \right) I_0(E_0) dE_0 \quad (1.20)$$

Donde estrictamente hablando, las unidades de  $I_i(E_i)$  y  $I_0(E_0) dE_0$  son fotones por segundo por radianes. La ecuación (1.20) estrictamente puede ser aplicada en los casos especiales donde se tienen ángulos sólidos infinitesimales.

En la aplicación de la ecuación (1.20), el análisis cuantitativo por el método de los parámetros fundamentales, es necesario hacer una asunción simplificadora adicional. Es una práctica común asumir que los términos en la ecuación (1.20), son aproximadamente constantes sobre todo el rango definido por la geometría

finita.

En conclusión, varios efectos importantes en FRX pueden ser deducidos de las ecuaciones (1.19) y (1.20).

En primer lugar, la intensidad fluorescente  $I_i$  es proporcional a:

1. La fracción en peso del elemento  $i$  en el espécimen.
2. El coeficiente másico de absorción fotoeléctrica.
3. El rendimiento de fluorescencia del elemento  $i$ .
4. La eficiencia del sistema de detección para la línea energética fluorescente.

En segundo lugar la intensidad de fluorescencia es modificada para los efectos de absorción primaria y secundaria en el espécimen mismo. La absorción primaria se define por el término  $\mu(E_0)csc\phi'$ , y reduce la efectividad de los rayos X desde la fuente de excitación. La absorción secundaria es definida por el término  $\mu(E_i)csc\phi''$  y reduce la intensidad de la línea de interés cuando abandona el espécimen. Nótese que  $\mu(E_0)$  y  $\mu(E_i)$  para el espécimen, son funciones de la composición del espécimen, a través de la relación:

$$\mu(E) = \sum_j W_j \mu_j(E) \quad (1.21)$$

La suma sobre  $j$ , incluye todos los elementos en el espécimen, tal que  $\sum_j W_j = 1$ . Así, la intensidad medida para el elemento  $i$ , no es únicamente función de la concentración de  $i$ , sino que también lo es de la concentración del resto de elementos que conforman el espécimen.

Si la fuente de excitación es monocromática, la ecuación (1.20), se simplifica a:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \text{sen}\phi'} Q_{if}(E_0) \left( \frac{1 - e^{-\rho T(\mu(E_0)csc\phi' + \mu(E_i)csc\phi'')}}{\mu(E_0)csc\phi' + \mu(E_i)csc\phi''} \right) I_0(E_0) E_0 \quad (1.22)$$

Si el espesor  $T$  del espécimen es infinito, entonces el término exponencial se aproxima a cero. Para este caso, la intensidad de la fluorescencia está dada por:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \text{sen}\phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} \frac{Q_{if}(E_0) I_0 dE_0}{\mu(E_0)csc\phi' + \mu(E_i)csc\phi''} \quad (1.23)$$

Y para una excitación monocromática:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \text{sen}\phi'} \frac{Q_{if}(E_0) I_0(E_0)}{\mu(E_0)csc\phi' + \mu(E_i)csc\phi''} \quad (1.24)$$

### 1.4.1. Efectos de absorción y reforzamiento

En un espécimen compuesto de  $m$  elementos, se conoce muy bien que la radiación de Rayos X primaria con energía  $E_0$  (radiación primaria de Rayos X) no es la única fuente de excitación capaz de provocar la

fluorescencia del m-ésimo elemento, debido a que todos aquellos elementos que no forman parte de la Matriz oscura y que son capaces de absorber los Rayos X primarios pueden excitar a través de la emisión de radiación secundaria o terciaria de Rayos X el m-ésimo elemento que compone al espécimen [22].

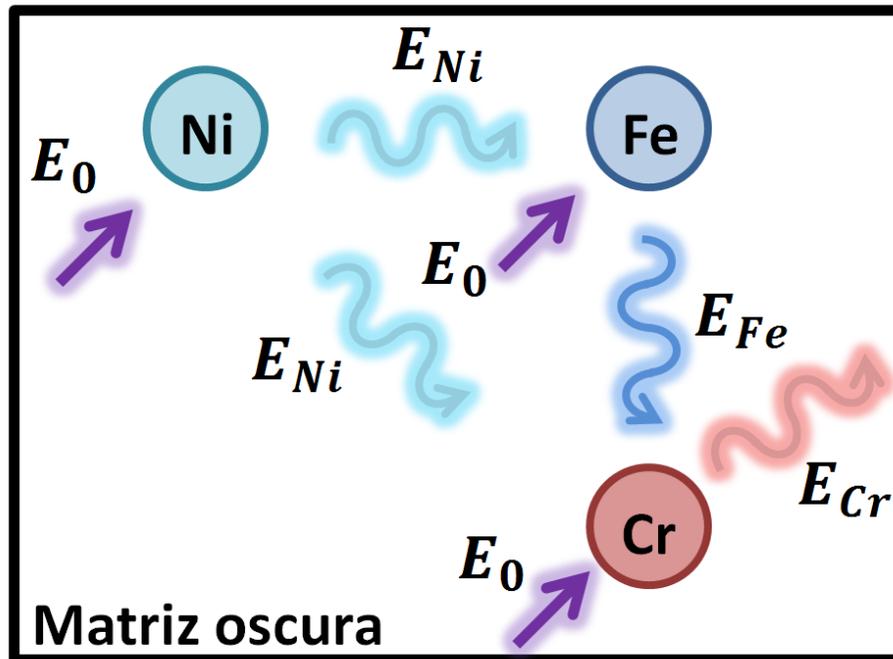


Figura 1.4: Efectos de absorción debida al átomo de Cr, la cual ocasiona un fenómeno de reforzamiento de la señal esperada.

Por ejemplo, si el elemento Cr es de nuestro interés en el análisis, es posible que otras fuentes de Rayos X (no primarias), tales como las energías  $E_{Ni}$  y  $E_{Fe}$  procedentes de los elementos Ni y Fe de la matriz puedan también excitar el átomo de Cr, esto es debido a que la línea  $K_{\alpha}$  del Ni y Fe es superior a la  $K_{\alpha}$  del Cr, entonces la señal de fluorescencia de la línea  $K_{\alpha}$  del Cr será reforzada, este fenómeno es conocido como efecto de reforzamiento de la señal y es provocado por los elementos que son fluorescentes dentro del espécimen (véase la figura 1.4).

Otro fenómeno que se puede observar en la figura (1.4), es cuando la radiación característica de la serie K (línea  $K_{\alpha}$ ) del Ni y Fe son absorbidas por el Cr y por esa razón la intensidad de la línea  $K_{\alpha}$  de Ni y Fe no es detectada y por lo tanto no se tiene información del Ni y Fe en ese espécimen, este fenómeno es conocido como el efecto de absorción de la señal. Estos efectos deben de tomarse en cuenta y ser corregidos en el proceso de cuantificación [20].

## 1.5. Métodos de análisis cuantitativos

Existen diferentes métodos para la cuantificación de metales pesados en espectros de FRX, en general todos requieren de una aplicación adecuada, tanto de métodos empíricos como teóricos. En los análisis cuantitativos, las medidas de las intensidades de FRX de cada uno de los elementos que componen el espécimen son convertidas en concentraciones [21].



Figura 1.5: División general de los métodos aplicados a la cuantificación en los análisis de FRX [24].

Sin embargo, estos procedimientos de cuantificación son muy complicados debido a que las intensidades de los elementos que componen el espécimen se ven afectados por: los efectos de matriz, el tipo de muestra (sólidos, líquidos, etc.), el método de preparación de la muestra, forma y grosor de la muestra, geometría del montaje experimental, distribución espectral de la fuente de excitación primaria y la eficiencia del detector [22].

Los métodos de cuantificación de FRX son divididos en tres grupos principalmente: los métodos de compensación, métodos de corrección y métodos de reducción de los efectos de matriz (véase la figura 1.5) [24]. En los métodos de corrección de matriz, muchas de las variables involucradas en el proceso de excitación son calculadas teóricamente. Estos métodos son los únicos que combinan tanto cálculos teóricos como medidas experimentales. Debido al incremento de la potencia de las computadoras en los últimos años, los métodos teóricos, tanto los de parámetros fundamentales como los de los coeficientes influyentes, se han convertido

en los más populares en el análisis de metales pesados por FRX [24].

Los métodos de reducción de los efectos de matriz, como su nombre lo dice, se enfocan en la reducción de los efectos de reforzamiento y absorción, esto se logra por medio de la preparación de muestras de grosor muy fino (películas delgadas) [24].

### 1.5.1. Método de los parámetros fundamentales

En 1995 J. Sherman [23], propuso una ecuación (1.25) para el cálculo de las intensidades de Rayos X emitidos por cada elemento en un espécimen de composición conocida (matriz oscura conocida) cuando es irradiado con una fuente policromática. Esta ecuación es de vital importancia en el análisis de FRX por dos razones. La primera es porque permite hacer cálculos a partir de las medidas de los espectros de FRX en los especímenes y la segunda es porque provee la base teórica de todos los métodos modernos de corrección de los efectos de matriz [25].

$$I_i(E_i) = g_i C_i \int_0^{E_{max}} \frac{I_0(E) \mu_i(E)}{\mu'_s(E_i) + \mu''_s(E_i)} \left( 1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E) \right) dE \quad (1.25)$$

La integral para todo  $E$  es remplazada por la suma de  $k$  valores finitos de intervalos de energías  $\Delta E_k$  con la correspondientes intensidades  $I_0(E_k)$ .

$$\int_{E_{min}}^{E_{max}} I_0(E) dE \longrightarrow \sum_{E_0=E_{min}}^{E_{max}} I_0(E) \Delta E$$

$$I_i(E_i) = g_i C_i \sum_{E_0=E_{min}}^{E_{max}} \frac{I_0(E) \mu_i(E) \Delta E}{\mu'_s(E_i) + \mu''_s(E_i)} \left( 1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E) \right) \quad (1.26)$$

Entonces la ecuación, para calcular las concentraciones por medio de Los parámetros fundamentales, es:

$$C_i = \frac{I_i(E_{il})}{g_i \varepsilon(E_{il}) \sum_n I(E_n) (Q_{il}(E_n) A'_{il}(E_n) + H_{il}(E_n))} \quad (1.27)$$

Donde:

- $C_i \rightarrow$  Concentración del elemento  $i$  en el espécimen.
- $I_i(E_{il}) \rightarrow$  Intensidad total medida del elemento  $i$  en el espécimen.
- $I(E_n) \rightarrow$  Intensidad primaria de energía  $E_n$ .
- $\varepsilon(E_{il}) \rightarrow$  Eficiencia de la detección relativa para la radiación característica de  $E_{il}$ .
- $A'_{il}(E_n) \rightarrow$  Factor de corrección de absorción de la señal.
- $H_{il}(E_n) \rightarrow$  Factor de corrección de reforzamiento de la señal.

El signo de sumatoria que aparece en la ecuación (1.27), es debido a la naturaleza policromática que tienen todas las fuentes de Rayos X primarias (naturales o artificiales).

**Factor de corrección de absorción**

Tanto los Rayos X primarios, como las líneas secundarias de fluorescencia sufren una atenuación debido a la absorción dentro de la muestra [26]. La corrección de absorción puede ser escrita como

$$A'_{il}(E_n) = \frac{1 - \exp[-\chi(E_{il}, E_n)\rho d]}{\chi(E_{il}, E_n)} \quad (1.28)$$

Donde:

$$\chi(E_{il}, E_n) = \frac{\mu(E_n)}{\cos\phi'} + \frac{\mu(E_{il})}{\cos\phi''}$$

y

$$\mu(E) = \sum_i c_i \mu(E)_i$$

**Factor de corrección de reforzamiento de la señal**

Las medidas de las líneas de intensidades de radiación características del elemento *i* puede ser aumentada debido a los Rayos X secundarios (o terciarios) generados en otro elemento *j* dentro de la muestra, si los fotones característicos del elemento *j* (originada de la excitación con los fotones primarios con energía  $E_n$ ) tienen la suficiente energía para penetrar y excitar los electrones más interno del elemento *i* [27]. Entonces, el factor de aumento de la señal puede ser calculado como

$$H_{il}(E_n) = \frac{1}{\chi(E_{il}, E_n)} \sum_j C_j \sum_m Q_{il}(E_m) Q_{jm}(E_{jm}) Y_{il} \quad (1.29)$$

Donde el elemento *j* es el elemento de la línea característica *m* que podría excitar al elemento *i* que emitirá la línea *l*. El termino  $Y_{il}$  es muy complicado, especialmente para muestras muy gruesas, entonces, para muestras de espesor intermedio se tiene

$$Y_{il} = \frac{\mu(E_n)}{\cos\phi'} \ln \left[ 1 + \frac{\mu(E_n)}{\cos\phi' \mu(E_{jm})} \right] + \frac{\cos\phi''}{\mu(E_{il})} \ln \left[ 1 + \frac{\mu(E_{il})}{\cos\phi'' \mu(E_{jm})} \right] \quad (1.30)$$

**1.6. Principios básicos del muestreo en suelos**

Muchos son los pasos que están relacionados con el muestreo en los suelos, específicamente para el monitoreo de contaminantes en el medio ambiente. Antes que todo, debe tomarse en cuenta que esta contaminación puede ser consecuencia de una deposición gradual de contaminantes en un gran intervalo de tiempo o consecuencia de una liberación repentina y rápida de los contaminantes en el suelo. Es por esa razón, que se requiere un profundo conocimiento de los pasos o principios generales implicados en el muestreo de suelos y que se pueden resumir de la siguiente manera [26]:

**Pasos a realizar antes del levantamiento de las muestras:**

1. Selección específica del sitio de interés.
2. Selección de todo un equipo para el levantamiento de las muestras.
3. Recopilación de toda la bibliografía referente a la zona de estudio.
4. Selección de los parámetros a muestrear.
5. Equipo geofísico.
6. Equipo para la realización del muestreo.

**Pasos a realizar durante el levantamiento de las muestras:**

1. Caracterización física y condiciones climáticas de ese día.
2. Extracción de las muestras.
3. Remover material extraño en las muestras (todo aquello que pudiera producir ruido en el análisis).
4. Tamizar las muestras.
5. Hacer un pretratamiento de las muestras.

### **1.6.1. Extracción de muestras**

La forma de como son extraídas las muestras de suelo puede tener efectos de su representatividad. Los enfoques existentes para la recolección de muestras de suelo representativas son: por criterio, aleatorio, aleatorio estratificado, sistemática, sistemática búsqueda al azar y por transepto [28]. Una breve descripción de éstos se presenta en los párrafos siguientes.

#### **1. El muestreo por criterio**

Es la selección subjetiva de lugares de muestreo en un sitio, basado en Información histórica, la inspección visual, etc.

#### **2. El muestreo aleatorio**

Es la recolección arbitraria de muestras dentro de los límites definidos por el área de interés. Las ubicaciones de las muestras se eligen mediante un procedimiento de selección aleatoria (por ejemplo usando un número al azar de una tabla). La selección arbitraria de los puntos de muestreo requiere que cada punto de muestreo esté seleccionado independiente de la ubicación de todos los demás puntos, y los resultados en todos los lugares dentro del área de interés debe de tener la misma oportunidad de ser seleccionado. Este tipo de muestreo es adecuado cuando el sitio a muestrear se sospecha que es homogéneo con respecto a los parámetros que se requieren medir en la zona [30] (véase la figura 1.6).

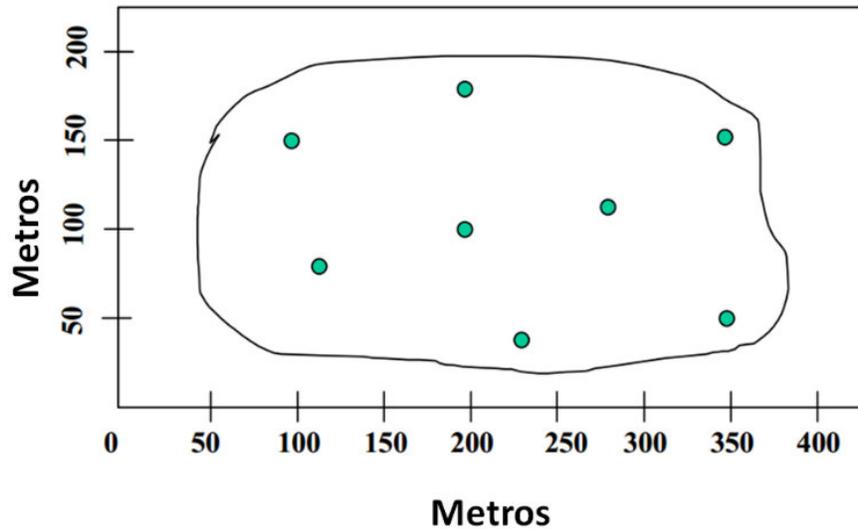


Figura 1.6: Ilustración del muestreo aleatorio (tomado y modificado de [26]).

### 3. El muestreo aleatorio estratificado

Cubre la división de la zona de muestreo en áreas más pequeñas denominadas estratos. Esto se realiza sobre la base de la información histórica y los resultados analíticos o antes del filtrado de datos. Cada estrato es más homogéneo que el sitio en su conjunto. Los estratos pueden ser definidos sobre la base de diversos factores, incluyendo la profundidad de muestreo, los niveles de concentración y las áreas del origen de la contaminación [28] (véase la figura 1.7).

### 4. El muestreo de cuadrícula sistemática

Implica subdividir el área de interés en cuadros, triángulos o rejillas y se recolectan las muestras de los nodos (intersecciones de las líneas de la cuadrícula). El origen y la dirección para la colocación de la rejilla se realizan utilizando un punto aleatorio inicial. La distancia entre los puntos de muestreo en la malla sistemática se determina por el tamaño del área a ser muestreado y el número de muestras a recogerse [30].

### 5. Muestreo aleatorio sistemático

Es un diseño útil y flexible para la estimación de la media de una concentración de un contaminante dentro de las células de la cuadrícula, y a veces también se conoce como muestreo aleatorio estratificado cuando el área de preocupación es subdividida utilizando una rejilla cuadrada o triangular (como se describe en El muestreo de cuadrícula sistemática), entonces las muestras se recogen desde el interior de cada celda con los procedimientos de selección al azar.

### 6. El muestreo de búsqueda

Utiliza una rejilla o un muestreo aleatorio sistemático para buscar áreas en las que los contaminantes excedan los límites permitidos (puntos calientes). El número de muestras y el espaciado de la

cuadrícula se determina sobre la base del nivel de error aceptable (es decir, la posibilidad de perder un punto caliente) [30].

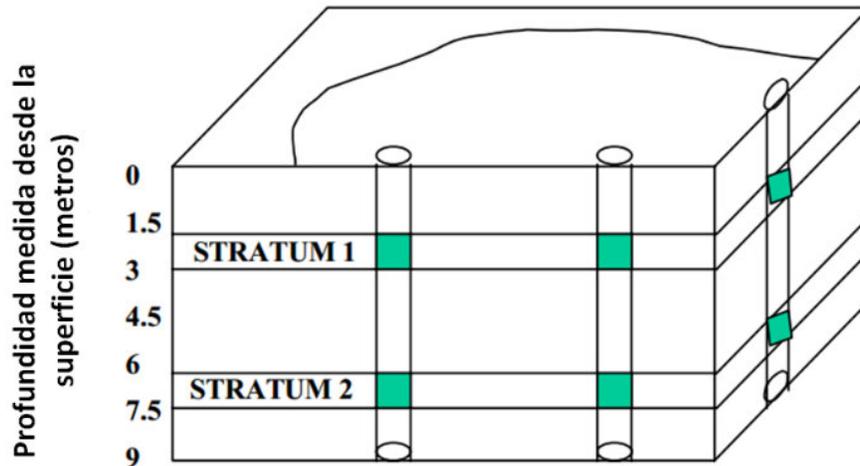


Figura 1.7: Ilustración del muestreo aleatorio estratificado (tomado y modificado de [26]).

## 7. El muestreo por transepto

Implica el establecimiento de una o más líneas de transeptos, a través de la superficie de un sitio. Las muestras se recogen a intervalos regulares a lo largo de las líneas de transeptos en la superficie y en uno o más, dadas las profundidades. La longitud de la línea de corte transversal y el número de muestras a recoger determinará el espaciamiento entre los puntos de muestreo a lo largo del transepto. Múltiples líneas de transeptos pueden ser paralelas o no paralelas el uno al otro. Si las líneas son paralelas, el objetivo de este muestreo es similar al muestreo de cuadrícula sistemática [28].

## 1.7. Muestra representativa de suelo

Los resultados de los análisis de suelo no servirán de nada, si las muestras que se analizarán en el laboratorio no han sido tomadas correctamente e identificadas. Hay que tener presente que una mala toma de muestra de suelo o una contaminación de la misma, es la mayor causa de los posibles errores en sus resultados. En general, existen dos tipos de muestras que pueden ser extraídas: la muestra simple y compuesta. La muestra simple es la que se obtiene con una sola extracción de suelo. Éstas son usadas cuando los suelos son muy homogéneos. La muestra compuesta, se refiere a la muestra de suelo obtenida por la extracción de varias muestras simples o subterráneas, reunidas en un recipiente y bien mezcladas [29].

### 1.7.1. Método para obtener una muestra representativa del suelo

1. Seleccionar las herramientas necesarias y los materiales a usar, asegurándose que estén limpias. Entre estos se tienen: palas dúplex, palas normales y estrechas, azadones, barrenos muestreadores, baldes

para colocar las submuestras, bolsas de papel o plástico, libretas, viñetas y otros.

2. Delimitar la zona de muestreo en función de homogeneidad del color, textura, pendiente, drenaje, profundidad de suelo, pedregocidad y sistema de cultivo. Es recomendable tener áreas de muestreo de cuatro manzanas de extensión. El empleo de GPS (Sistema de Posicionamiento Global) es de gran importancia como instrumento de apoyo para la ubicación y anotación de las coordenadas de los diferentes puntos de muestreo en la zona de estudio.
3. A la hora de realizar las extracciones de las muestras es importante identificar el tipo de textura de suelo que se tiene en la zona de estudio, la metodología que se sigue para hacer las extracciones dependerá si el aspecto del suelo es: arcilloso, arenoso, limoso, etc.
4. Se utilizan las herramientas seleccionadas y se procede hacer la extracción. Se marca aproximadamente un área de un metro cuadrados, se remueve la capa superficial, y se escarban unos 5 cm de suelo, revolviéndolo vigorosamente y apilándolo al centro para homogenizar el material y obtener una muestra representativa. Por último se extrae alrededor de dos libras de la tierra suelta y se introduce en una bolsa con cierre tipo ziploc, identificando la muestra con un código en específico.

## 1.8. Métodos de interpolación espacial

Para tener una interpolación de puntos de interés en una zona de estudio, básicamente existen tres tipos de categorías de métodos de interpolación: 1) métodos no geoestadísticos, 2) métodos geoestadísticos y 3) métodos mixtos (no geoestadísticos y geoestadísticos). Los métodos geoestadísticos son capaces de usar información secundaria de los datos, frecuentemente estos métodos son llamados multivariantes, mientras que los otros métodos que no usan información secundaria son llamados univariantes [31].

La interpolación de datos dispersos es fundamental en muchas aplicaciones en geociencia. Estas aplicaciones incluyen modelos numéricos de muchos fenómenos tales como: topografía sísmica, anomalías gravitatorias, anomalías magnéticas y eléctricas, etc. [32].

Numerosos métodos de interpolación espacial existen en la literatura. Algunos de los métodos más utilizados son: el inverso de la distancia, Kriging, Funciones radiales, el Vecino más próximo y el Vecino natural [31].

### 1.8.1. Método de interpolación espacial de los Vecinos naturales

El método de interpolación de los a Vecinos naturales fue propuesta por Sibson en 1998 [32]. Este método de interpolación se basa principalmente en las definiciones de los diagramas de triangulación de Voronoi y Delaunay [33].

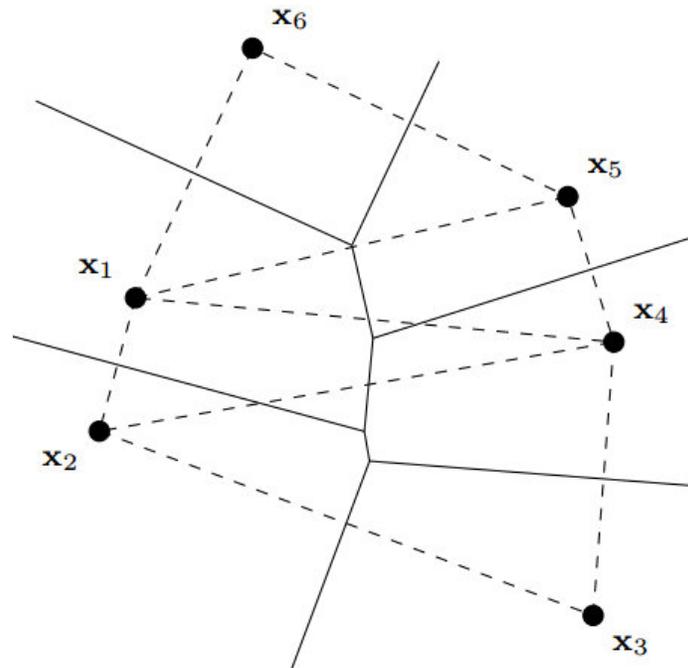


Figura 1.8: El diagrama de Voronoi (líneas solidas) y la triangulación de Delaunay (líneas punteadas) (tomado de [32]).

#### 1. Los diagramas de Voronoi

Los diagramas de Voronoi de variables conocidas  $x_i$  donde  $(i = 1, \dots, N)$  existen en un espacio partido. Cada  $x_i$  es rodeado por un polígono convexo  $V(x_i)$  que es también conocido como una celda de Voronoi (véase figura 1.8), el cual es definida por un set de puntos que encierran  $x_i$  y algún otro dato conocido  $x_j (j \neq i)$ .

Los diagramas de Voroni y su correspondiente triangulación de Delaunay son duales, lo cual significa que:

- Los bordes en las triangulaciones de Delaunay son perpendiculares a los bordes de Voronoi.
- Los vértices de los polígonos de Voronoi son circuncentros (centros de los círculos que pasan a través de los tres vértices) del correspondiente triangulo de Delaunay. Los vértices de Voronoi comparten las celdas  $V(x_i), V(x_j)$  y  $V(x_k)$  es el circuncentro del triangulo de Delaunay  $\Delta(x_i)\Delta(x_j)\Delta(x_k)$ .

## 2. Los vecinos naturales

Los vecinos naturales son definidos como dos lugares que tienen celdas Voronoi compartidas en común. Para determinar los vecinos naturales de un punto a interpolar  $x$ , uno podría imaginarse ese punto insertado en un diagrama de Voronoi. Esa inserción modifica el diagrama original y crea una nueva celda de Voronoi  $V(x)$ , un set de puntos que cierran a  $x$  que son conocidos  $x_i$ . En la figura (1.9), se muestra que  $V(x_1)$ ,  $V(x_2)$ ,  $V(x_3)$ ,  $V(x_4)$  y  $V(x_5)$  comparten bordes con  $V(x)$ ; como consecuencia, los puntos conocidos  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  y  $x_5$  son vecinos naturales de  $x$ . La media ponderada para estos vecinos naturales dan el valor de interpolación de  $x$  [33].

Una variedad de funciones de ajustes de la media ponderada de interpolaciones de vecinos naturales existen. El más común de ellos es la interpolación de Sibson, el cual usa una interpolación del vecino natural que está definida como

$$f(x) = \frac{\sum_i a_i f(x_i)}{\sum_i a_i} \quad (1.31)$$

Donde  $a_i$  es el área solapada correspondiente a el dato conocido y que está ubicado en  $x_i$ . El término de el área solapada se refiere a el área compartida por  $V(x_i)$  y  $V(x)$  (véase figura 1.9). El polígono de solapamiento es llamado celda de Voronoi de segundo orden [32]. Si el punto  $x_i$  se encuentra fuera del área limitada por todos los puntos conocidos, el polígono sobrelapado es una frontera y  $a_i$  en la ecuación (1.31) es infinito. Por lo tanto, solo los puntos  $x_i$  que están colocados dentro del polígono convexo de los puntos de los datos conocidos pueden ser interpolados usando la ecuación (1.31).

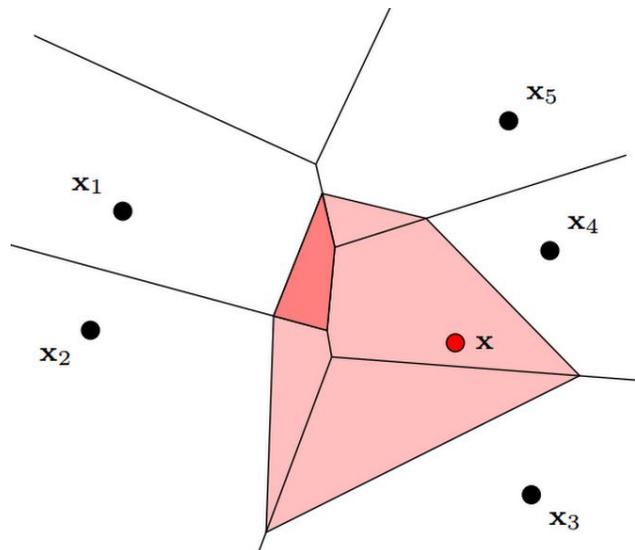


Figura 1.9: Método geométrico para computar el valor de  $x$ . El área de color en el área de solapamiento corresponde a  $x_1$ . (tomado de [32]).



## Capítulo 2

# Metodología

En este capítulo se describe la metodología utilizada en este trabajo. El capítulo se ha dividido en 5 partes principalmente. En la primera parte se explica el procedimiento utilizado para la extracción y recolección de las muestras, en la segunda parte se abordan los aspectos más importantes del tratamiento y la preparación de las muestras, en el tercero se describe el montaje experimental para la adquisición de los espectros de FRX, en la cuarta se describe el proceso del análisis cualitativo y en la última parte se comenta el proceso de cuantificación que se siguió.

### 2.1. Extracción y recolección de las muestras

Las muestras fueron recolectadas siguiendo el método del muestreo por criterio (explicado en la sección 1.5). Como criterio de muestreo, se hizo uso de una base de datos del Ministerio de Salud (MINSAL), la cual contiene información sobre los hogares de la zona del bajo Lempa que cuentan con algún miembro de la familia que padece de ECR. Entonces, siguiendo la base de datos, se recolectaron muestras de suelos de la parcela de cada familia (donde se cultiva maíz, frijoles, ajonjolí, caña de azúcar y hortalizas) y del patio o del jardín de sus hogares.

Fueron extraídas 31 muestras de las zonas residenciales y 34 muestras de diferentes zonas de cultivos: una muestra de un cultivo de Caña de azúcar, una muestra de un cultivo de Caña de azúcar y Pasto, tres muestras de un cultivo de frijol y maíz, una muestra de un cultivo de hortalizas, frijol y maíz, veinte y tres muestras de un cultivo de maíz, una muestra de un cultivo de maíz y ajonjolí, una muestra de un cultivo de maíz y hortalizas, tres de un cultivo de maíz (zona que también se usa como potrero) y una donde se siembra pasto.

La extracción de las muestras de suelo, consistió en delimitar la zona de excavación en 1 metro cuadrado por unos 10 cm de profundidad, La tierra suelta se revolvió para obtener una buena muestra representativa del

metro cuadrado, por último fue recogido alrededor de 2 lb de tierra. Al mismo tiempo también se tomaron los puntos GPS en cada punto donde se hizo cada extracción (véase figura 2.1). Esto sirvió para poder hacer la correlación con las concentraciones obtenidas con el análisis y poder hacer los mapas de interpolación.

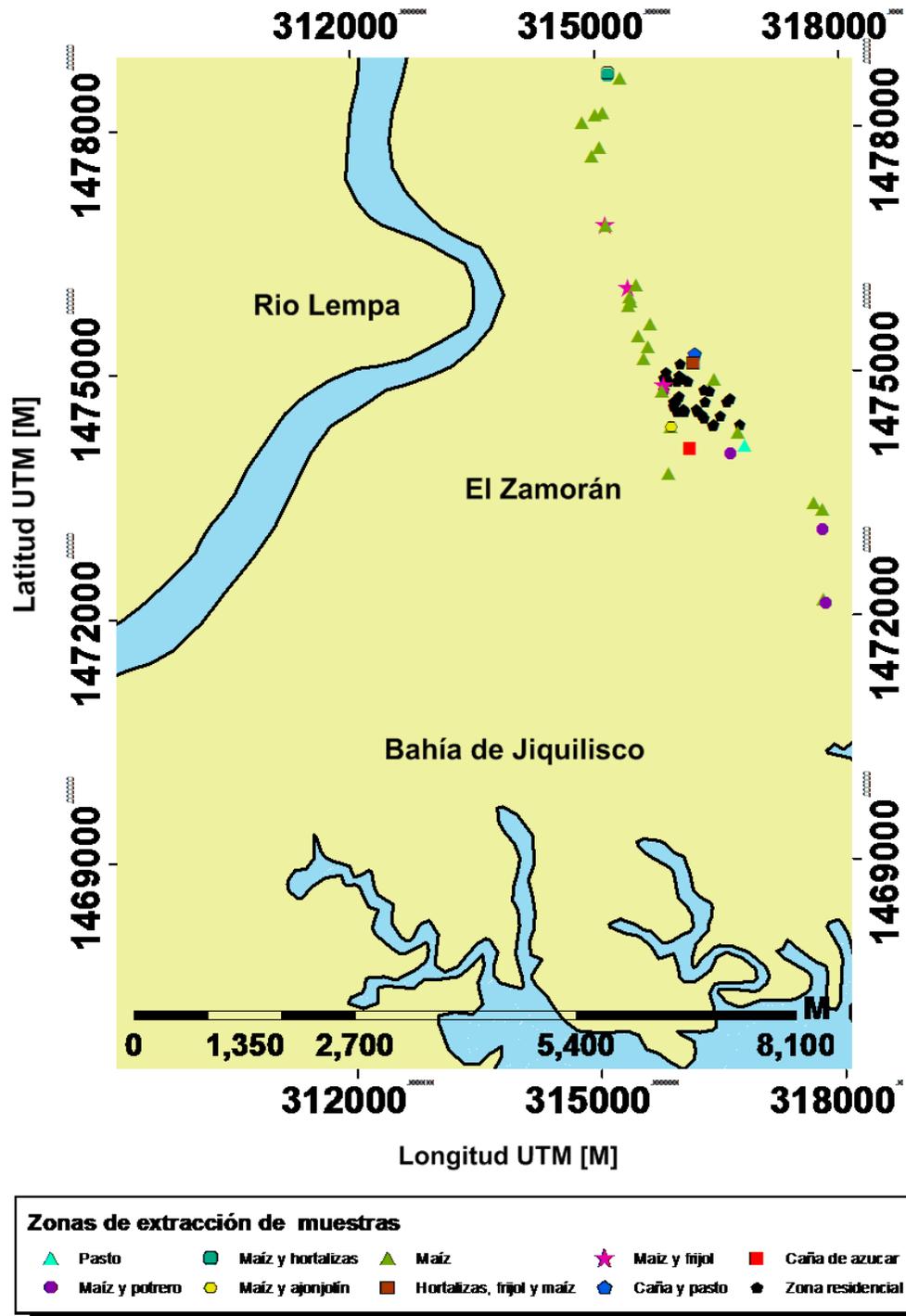


Figura 2.1: En esta figura se muestra la zona de estudio y los puntos GPS donde se extrajeron cada una de las muestras de suelo.

## 2.2. Tratamiento y preparación de las muestras

Debido a que el tamaño de las partículas de las tierras y la forma del espécimen afectan las líneas de radiación características de los metales pesados que se quieren analizar, se procedió a hacer un tratamiento a las muestras de suelos (evitando contaminarlas). El tratamiento a seguir fue:

1. Primero, cada uno de los suelos extraídos (véase la figura (2.10)) fueron puestos en una estufa a una temperatura promedio de 110 °C durante 5 horas, esto fue para liberar la tierra de todo tipo de humedad.



Figura 2.2: Las 65 muestras de tierra que fueron extraídas en la zona de estudio fueron almacenadas en bolsas herméticas y debidamente identificadas con un código de identificación que empezaba con la letra S o las letras SP (dependiendo si la muestra procede de la zona d cultivo o residencial respectivamente).

2. Posteriormente de haber secado los 65 suelos, se procedió a molerlos, esto fue para reducir los tamaños de las partículas que componen los suelos. La pulverización se hizo con el mortero que aparece en la figura (2.3).
3. Después que se molieron y trituraron los suelos, se siguió con la homogenización de las partículas que compondrán el espécimen. Entonces, las muestras de tierra se hicieron pasar por un tamiz (colador fino) No 230 con poros del tamaño de 63  $\mu\text{m}$  (véase figura (2.4)). Esto nos aseguró tener partículas dentro de las pastillas con un tamaño inferior o igual a 63  $\mu\text{m}$ .
4. Por último, se midió 2g por cada bolsa de tierra (previamente secada, molida y colada) y se procedió a comprimirla en forma de pastilla en una prensa hidráulica pastillera, aplicando una presión de 250

$kg/cm^2$  durante un tiempo de 7 minutos. Esto se hizo para procurar tener un espécimen compacto y uniforme. Como resultado se obtuvieron 65 pastillas con un espesor de 2 mm y un diámetro 2.5 cm (véase figura 2.5).



Figura 2.3: Mortero usado para moler las muestras de tierra.



Figura 2.4: Tamiz usado para la creación de todas las pastillas.

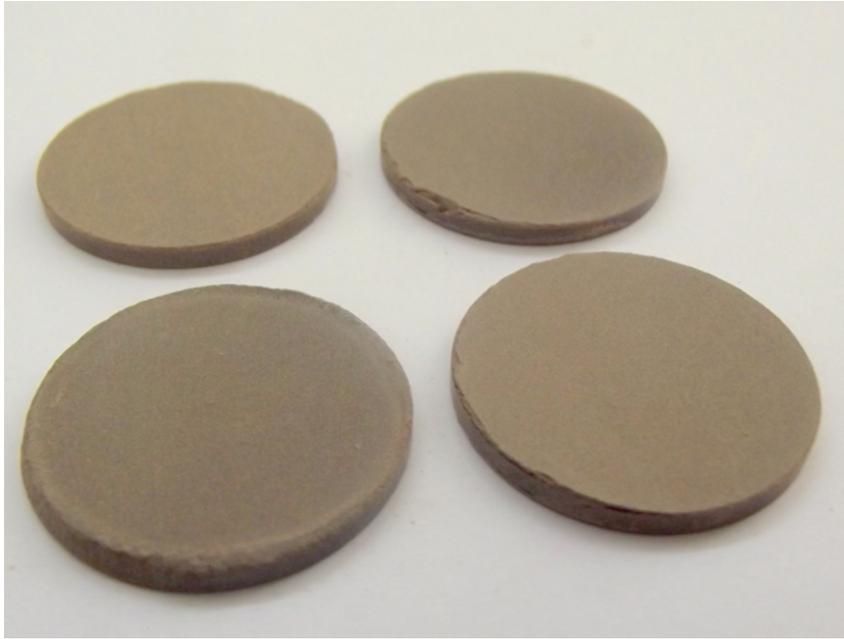


Figura 2.5: En esta figura se puede observar 4 de las 65 pastillas que fueron elaboradas para el análisis de FRX.

### 2.3. Montaje experimental

Una vez hechas las 65 pastillas con cada una de las muestras de suelo extraídas, se siguió con la exposición a la radiación primaria de Rayos X en las pastillas. Para ello, se utilizó un arreglo experimental como el que se muestra en la figura (2.6).

El arreglo experimental consistió principalmente en un radioisótopo como radiación primaria de Rayos X (fuente de excitación), un detector de estado sólido marca AMPTEK modelo XR-100CR de Silicio dopado con Litio (Si-PIN) con una resolución entre los 0.145-0.165 KeV, un multi-canal y una computadora en donde fueron almacenados todos los espectros.

El radioisótopo utilizado fue el Americio 241 (Am 241) y su espectro de emisión de FRX es mostrado en la figura (2.7). Para cada una de las pastilla se obtuvo un espectro de emisión de FRX, como el que se muestra en la figura (2.8).

Las 65 pastillas fueron irradiadas con la fuente de Am 241, por 1800 segundos, tiempo suficiente para tener una buena señal de la radiación de las líneas características provenientes de cada espécimen.



Figura 2.6: En esta foto se observa el detector y la fuente de excitación, ambos utilizados en el montaje experimental para la obtención de los espectros de FRX.

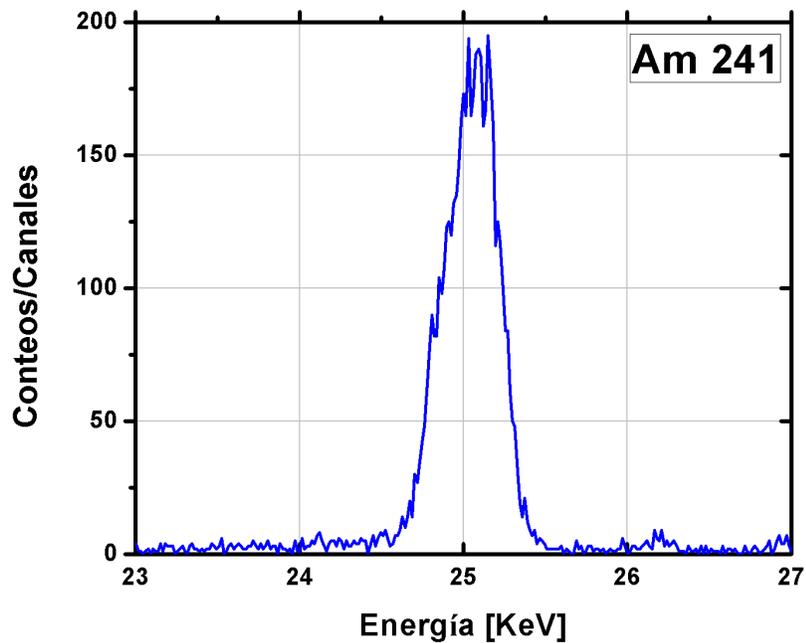


Figura 2.7: Espectro de energía de la fuente anular Am 241, el pico máximo alrededor de los 25 KeV fue usado para la excitación de las muestras.

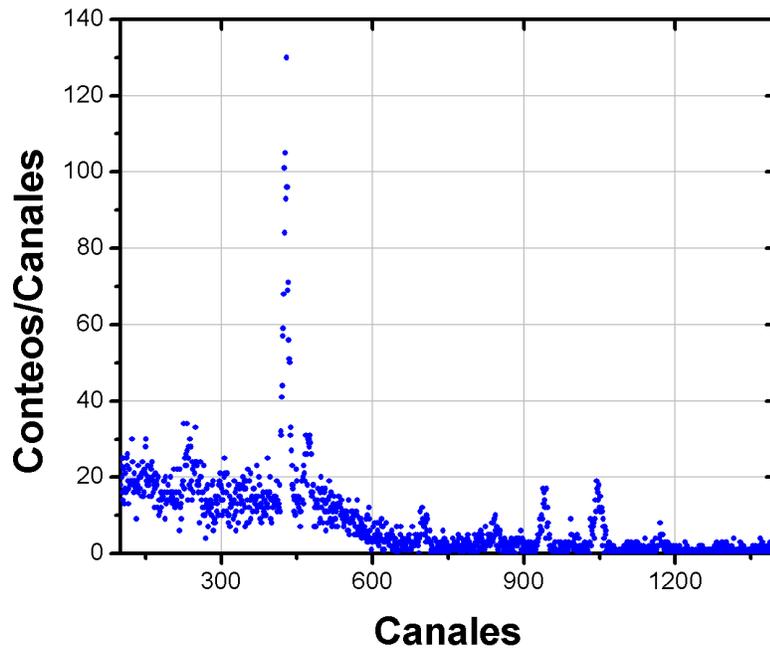


Figura 2.8: Espectro de líneas características de FRX de una de las pastillas hechas con uno de los suelos de cultivos.

## 2.4. Análisis cualitativo de las muestras

Después de la obtención de los 65 espectros de energía para cada pastilla, se procedió a hacer un análisis cualitativo con el software AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting) que está incluido en el paquete de QXAS [28]. Se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

### 1. Espectros de FRX obtenidos

Los espectros obtenidos fueron guardados con la extensión \*.SO (formato que depende del software del detector), estos archivos contienen toda la información de los espectros necesaria para realizar el análisis cualitativo. Primero, estos archivos son transformados a la extensión \*.SPE, ya que AXIL trabaja con este tipo de extensión.

### 2. Pre calibración de los espectros obtenidos

Los archivos de extensiones \*.SPE deben ser pre calibrados. Esto se hace a través de la declaración de dos líneas características de los extremos del espectro de FRX y que son evidentemente visibles. En nuestro caso, se declaró el  $K_{\alpha}$  del hierro (debido a que es el elemento más abundante en los suelos) y el pico máximo de excitación del Am 241.

### 3. Declaración de metales pesados

AXIL proporciona una base de datos con la información que aparece en el cuadro (2.2) y así poder

declarar los metales pesados que son de nuestro interés en los espectros (véase figura 2.9).

#### 4. Extracción del ruido de fondo

Debido a las dispersiones que sufren los Rayos X dentro de las pastillas, se genera un ruido de fondo que es constante en todos los espectros (si son colectados los espectros bajo similares condiciones). Para eliminar este ruido de fondo, se hace un ajuste con un polinomio del ruido de fondo (el que más se ajusta a la forma del ruido de fondo) y se resta de los espectros (línea roja en la figura (2.9)). En nuestro caso, un polinomio de grado 6 se ajustó muy bien al ruido de fondo característico en todas las muestras.

#### 5. Deconvolución de los espectros

La parte final del proceso cualitativo es realizar una deconvolución de Gaussiana a todos los espectros. Esto debido a la naturaleza de las líneas características detectadas en los especímenes. Con este último paso, se genera un archivo de extensión \*.ASR, el cual contiene toda la información (tanto estadísticas como físicas) de las líneas características que se detectaron con la deconvolución (líneas rojas en las figuras 2.10 y 2.11).

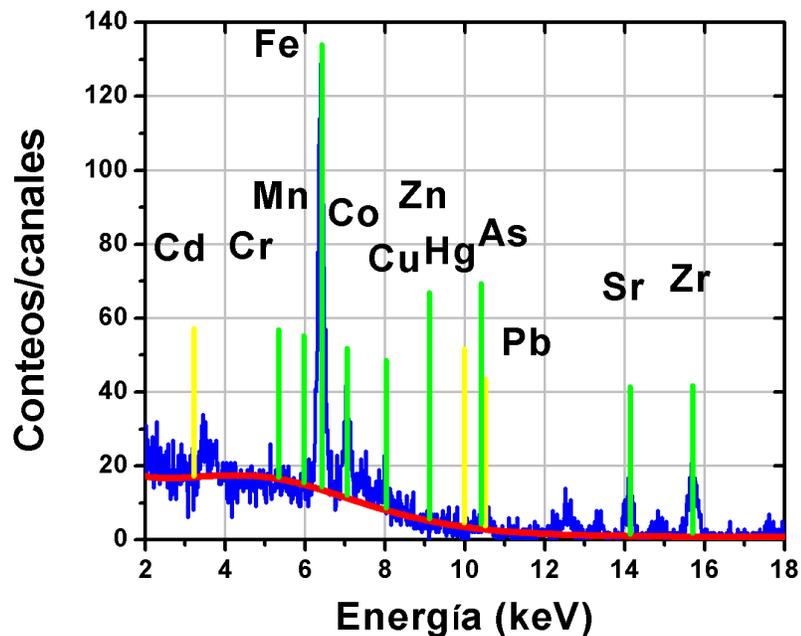


Figura 2.9: Líneas:  $K_{\alpha}$  (líneas verdes) y  $L_{\alpha}$  (líneas amarillas) en uno de los espectros analizados.

#### 6. Error en las medidas de los espectros

Después de hacer el proceso cualitativo, existe un criterio de calidad que se debe de tomar en cuenta para saber qué elementos se tomarán en cuenta y así no tener problemas con los valores obtenidos en

el proceso de cuantificación [28]:

- El valor del área bajo la curva del pico ajustado con la deconvolución Gaussiana para cada línea  $K_\alpha$  o  $L_\alpha$  de cada elemento analizado, debe ser positiva y mayor a 3 veces el valor de la desviación estándar.
- El valor individual de  $\chi^2$  generado en la estadística en el proceso de ajuste Gaussiano (para cada línea de interés), deben ser menor a 3.

Como se mencionó anteriormente, los archivos \*.ASR contienen toda la estadística generada en el análisis cualitativo, así que, se escogió una muestra al azar de 10 de los resultados generados para los 10 espectros que se muestran en el Anexo A. Esto se hizo para verificar el criterio de calidad en algunos de nuestros resultados.

Un resumen de los promedios de los valores de: la desviación estándar, el  $\chi^2$  y el área bajo la curva del pico de las líneas características analizadas de los elementos: Cr, Cd, Pb, As y Cu, son mostrados en el cuadro (2.1). En general, las áreas de los picos bajo las líneas  $K_\alpha$  de Cr y As no fueron tomados en cuenta en el proceso de cuantificación, debido a que las áreas bajo la curva del pico de las líneas características de estos elementos fueron negativas.

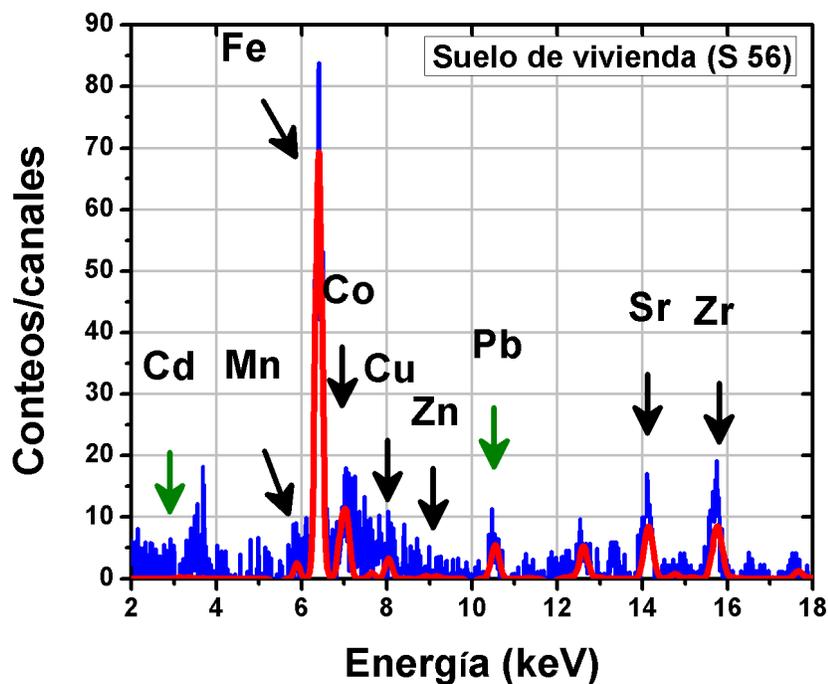


Figura 2.10: Espectro de la muestra S 56 y las respectivas líneas  $K_\alpha$  (flechas negras) y  $L_\alpha$  (flechas verdes) de energía de los elementos detectados con la deconvolución (línea roja)

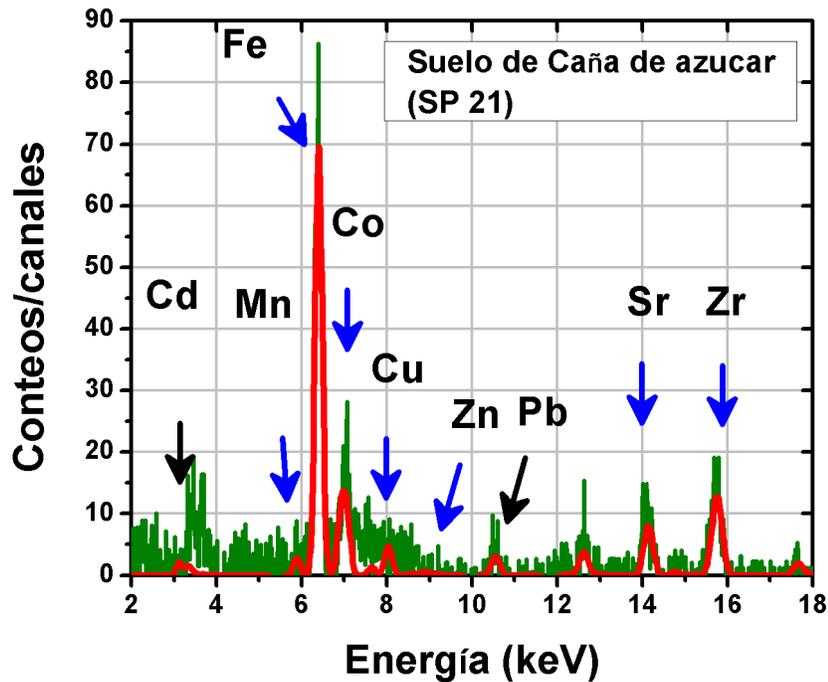


Figura 2.11: Espectro de la muestra SP 21 y las respectivas líneas  $K_{\alpha}$  (flechas azules) y  $L_{\alpha}$  (flechas negras) de energía de los elementos detectados con la deconvolución (línea roja)

Elemento	Área bajo la línea de interés	D. Estándar	$\chi^2$
Cr	-33.80	11.10	1.39
Cu	69.30	10.90	1.19
As	-32.6	7.90	1.27
Cd	26	9.20	1.49
Pb	97.10	6.30	1.29

Cuadro 2.1: Promedios resultantes de la estadística del proceso cualitativo en 10 espectros de FRX tomados aleatoriamente de las 65 muestras.

Elemento	Número atómico	$K_{\alpha}$ [KeV]	$K_{\beta}$ [KeV]	$L_{\alpha}$ [KeV]	$L_{\beta 1}$ [KeV]
Cr	24	5.411	5.924	0.573	0.511
Mn	25	5.894	6.489	0.637	0.637
Fe	26	6.389	7.057	0.705	0.718
Co	27	6.924	7.647	0.776	0.791
Cu	29	8.040	8.904	0.930	0.950
Zn	30	8.630	9.570	1.012	1.034
As	33	10.530	11.722	1.282	1.317
Sr	38	14.140	15.829	1.806	1.871
Zr	40	15.744	17.660	2.042	2.124
Cd	48	23.106	26.081	3.133	3.316
Hg	80	70.154	80.103	9.987	11.821
Pb	82	74.221	84.859	10.550	12.211

Cuadro 2.2: Elementos que fueron declarados en los espectros de energía, entre los cuales se encuentran los de interés para este trabajo. Algunos fueron declarados con la línea característica  $K_{\alpha}$  y otros con  $L_{\alpha}$ .

## 2.5. Análisis cuantitativo de las muestras

Una vez que se ha hecho el análisis cualitativo a los espectros de las 65 muestras, se tiene todo listo para proceder a la obtención de las concentraciones. Como resultado de las deconvoluciones de los espectros, el análisis cuantitativo se hizo únicamente para los metales pesados: Cd, Cu y Pb.

Como se mostró en el capítulo anterior, el método de los Parámetros fundamentales utiliza diferentes variables, tanto teóricas como experimentales. En nuestro caso, fueron introducidos en el software Full Fundamental Parameter (software que viene incluido en QXAS): Los archivos \*.ASR generados en AXIL, todos los parámetros de geometría del arreglo experimental, la información del detector y la fuente de excitación. En general, el proceso que se siguió con los 65 archivos \*.ASR se ha descrito en la figura (2.12).

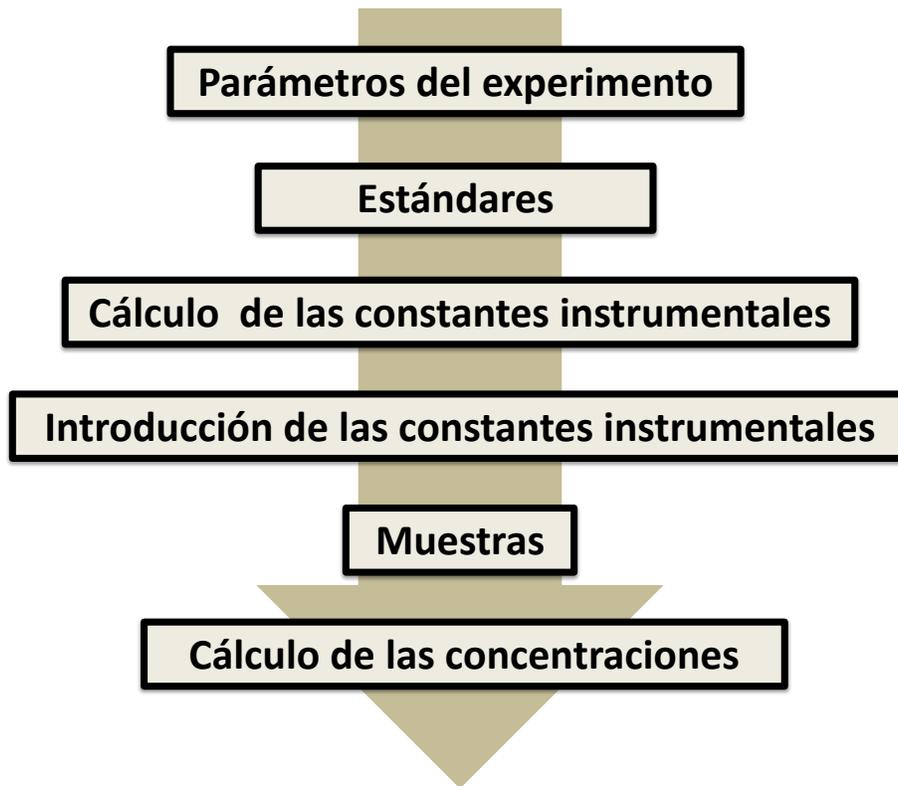


Figura 2.12: Procedimiento que se siguió para la cuantificación de los metales pesados (procedimiento descrito en [26]).

### 1. Parámetros del experimento

Antes que todo se procedió a introducir todas las variables del experimento que son necesarias para el uso del método de Los parámetros Fundamentales: el tipo de fuente de excitación, ángulo de incidencia y salida, tipo de detector, grosor de las pastillas, peso de las pastillas, distancias medidas en el arreglo experimental, etc.

### 2. Estándares

Como en el método de los parámetros fundamentales se debe de utiliza solo cuando se conoce la composición de la matriz oscura, se procedió a tomar el espectro de un suelo certificado por la International Atomic Energy Agency (IAEA) (véase la figura (2.13)). Este suelo certificado (SOIL 7) está plenamente caracterizado y su composición e información de las concentraciones son mostradas en el Anexo D. El archivo \*.ASR generado en AXIL para el estándar SOIL 7 es introducido para hacer el proceso de calibración. El uso del estándar proporciona el cálculo de algunas constantes, esto debido a que el uso de él hace que se conozcan todas las variables de la ecuación (1.27) para el estándar.

### 3. Cálculo de las constantes instrumentales

Con el archivo \*.ASR del estándar (generado bajo condiciones de laboratorio similares a las de las muestras) y la hoja de certificación, se procedió a introducir las concentraciones del estándar y así hacer el cálculo de las constantes: geométrica, coeficiente de dispersión y coherencia.

#### 4. Introducción de las constantes instrumentales

Las constantes instrumentales que fueron calculadas con el estándar, serán las mismas para el análisis de cada uno de los espectros.

#### 5. Muestras

Se introdujeron todos los archivos \*.ASR que fueron obtenidos en el análisis previo con AXIL.

#### 6. Cálculo de las concentraciones

Finalmente, se siguió con la obtención de las concentraciones para Cd, Cu y Pb en los 65 espectros.

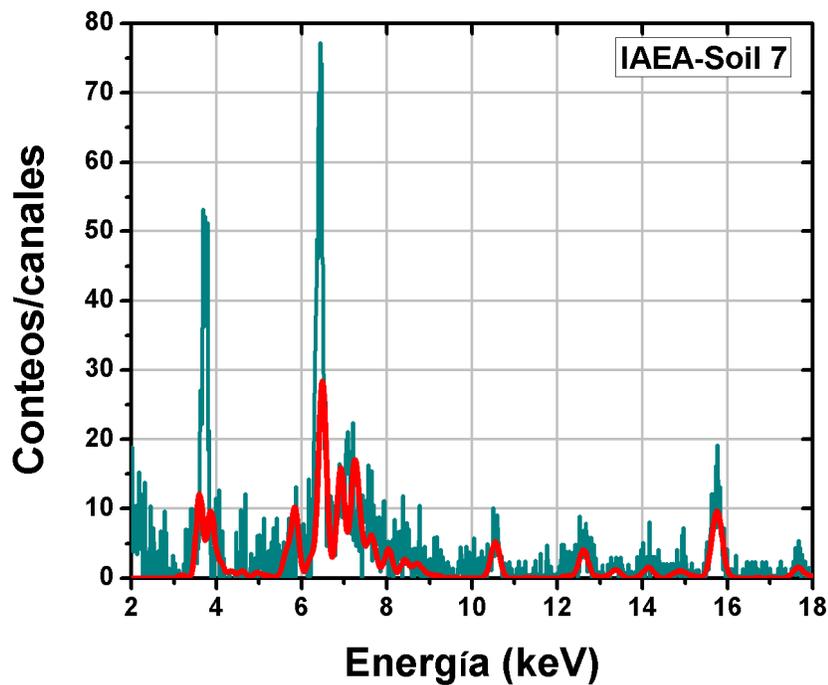


Figura 2.13: Espectro de fluorescencia de FRX de una pastilla que fue hecha con el suelo estándar SOIL 7.



## Capítulo 3

# Discusión y análisis de resultados

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en este estudio. Principalmente, el capítulo ha sido dividido en dos partes. En la primera parte se muestran los valores de las concentraciones de Cd, Cu y Pb, éstos fueron comparados con los resultados obtenidos por D. VanDervort y D. López [11] y con los valores máximos de concentraciones permitidos en suelos de zonas agrícolas y residenciales por la Canadian Council of the Ministers of the Environment (CCME). En la segunda parte se muestran los mapas de interpolación espacial para los tres metales analizados.

### 3.1. Concentraciones de Cd, Cu y Pb

En el proceso de cuantificación se obtuvieron las concentraciones de los metales Cd, Cu y Pb (véase Anexo B). Estos resultados fueron comparados con los valores mostrados en los cuadros (3.1) y (3.1) y la estadística principal de las concentraciones obtenidas, tanto para las zonas residenciales como para las zonas de los cultivos, es mostrada en el cuadro (3.2).

Elemento	Zona de cultivos [mg/kg]	Zona residencial [mg/kg]
Cd	1.4	10
Cu	63	63
Pb	70	140

Cuadro 3.1: Valores máximos de concentraciones en suelos de zonas agrícolas y residenciales recomendadas por la CCME.

Zona	Elemento	Media [mg/kg]	D. estándar [mg/kg]	Máximo [mg/kg]	Mínimo [mg/kg]
Cultivo	Cd	0.31	0.14	0.63	0.17
Residencial	Cd	0.25	0.12	0.53	0.14
Cultivo	Cu	30.25	10.70	56.23	7.09
Residencial	Cu	32.20	10.78	52.13	10.78
Cultivo	Pb	1.86	0.86	3.87	0.76
Residencial	Pb	1.26	0.97	3.38	0.21

Cuadro 3.2: Resultados de concentraciones en obtenidas de la cuantificación de las 65 muestras de suelo.

Para tener una mejor visión de la estadística mostrada en el cuadro (3.2), se hizo una grafica de caja para cada metal pesado analizado (véase las figuras (3.1), (3.2) y (3.3)).

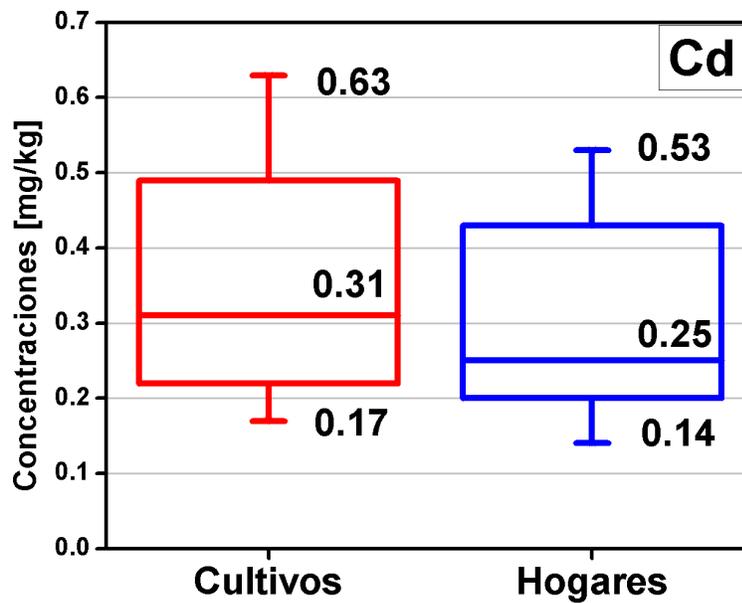


Figura 3.1: En esta gráfica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Cd, que fueron obtenidos en esta investigación.

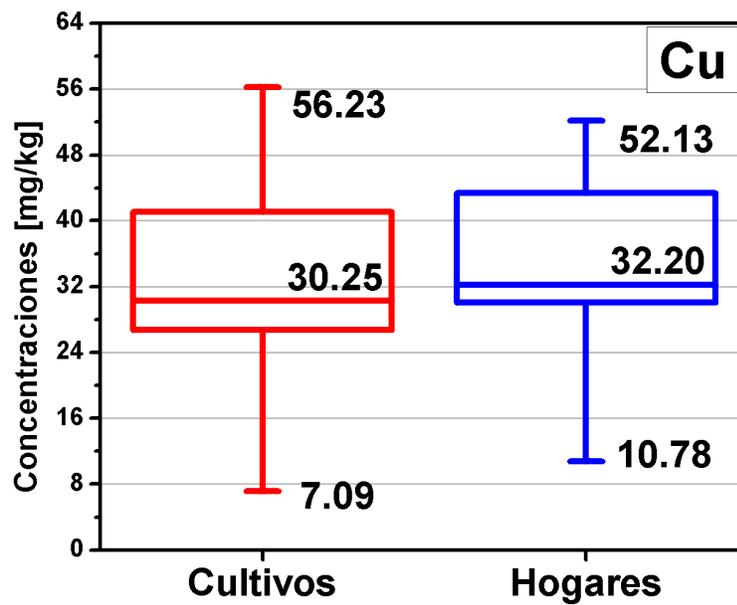


Figura 3.2: En esta grafica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Cu.

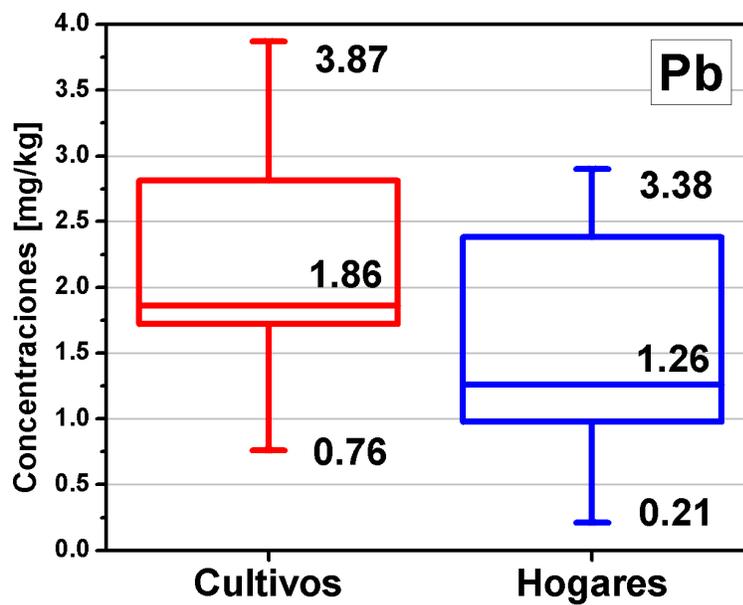


Figura 3.3: En esta grafica se pueden observar: los valores mínimos, máximos y promedios para el Pb.

En promedio, las concentraciones de Cd y Pb fueron 20% y 33% mayores en la zona de los cultivos que en la zona de las residencias, respectivamente. Por otro lado, las concentraciones de Cu fueron 6% mayores en la zona de las residencias que en la zona de los cultivos, también se debe tomar en cuenta que en la obtención de las concentraciones se obtuvo una desviación estándar relativa (error porcentual) de 45%, 35% y 46% para los metales Cd, Cu y Pb respectivamente, en la zona de cultivos. Para la zona habitacional, fue 48%, 33% y 76% para los metales Cd, Cu y Pb respectivamente.

Zona	Elemento	Media [mg/kg]	D. estándar [mg/kg]	Máximo [mg/kg]	Mínimo [mg/kg]
Cultivo	Cd	0.06	0.04	0.23	0.02
Cultivo	Cu	13.9	12.3	54.8	5.4
Cultivo	Pb	1.2	0.40	2.1	0.7

Cuadro 3.3: Resultados de concentraciones en obtenidas por D. VanDervort y D. López [11].

Los valores máximos encontrados en esta investigación, para las concentraciones de Cd (véase la figura 3.4), se encuentran 55% y 97% por debajo del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Cd en suelos de cultivos y residenciales respectivamente. Sin embargo, las concentraciones de Cd en esta investigación se muestran un 65% por arriba de los valores de Cd reportados por D. VanDervort y D. López [11] en suelos de cultivos.

Los valores máximos encontrados en este trabajo, para las concentraciones de Cu (véase la figura 3.5), se encuentran 11% y 17% por debajo del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Cu en suelos de cultivos y residenciales respectivamente. Por otro lado, las concentraciones de Cu encontrados en esa investigación, están alrededor de 4% por arriba de los valores de Cu reportados por D. VanDervort y D. López [11] en suelos de cultivos.

Los valores máximos encontrados en este trabajo, para las concentraciones de Pb (véase la figura 3.6), se encuentran 95% y 97% por debajo del valor máximo recomendado por la CCME en suelos de cultivos y residenciales respectivamente. Los valores de las concentraciones de Pb de esta investigación, están alrededor de 56% por arriba de los valores de Pb reportados por D. VanDervort y D. López [11].

Estos resultados sugieren qué al periodo de extracción de las muestras (octubre, noviembre y diciembre de 2012), no existía una contaminación considerable de los elementos Cd, Cu y Pb en los puntos donde se hizo el levantamiento de las muestras (en ambos, residencial y de cultivos). Sin embargo, se debe de tomar en cuenta que los valores de concentraciones de Cu, están muy cerca del límite recomendado por la CCME.

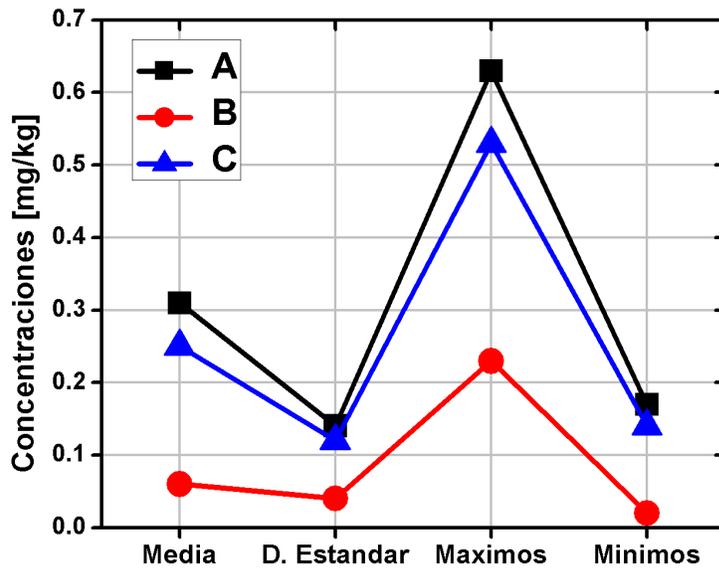


Figura 3.4: En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial.

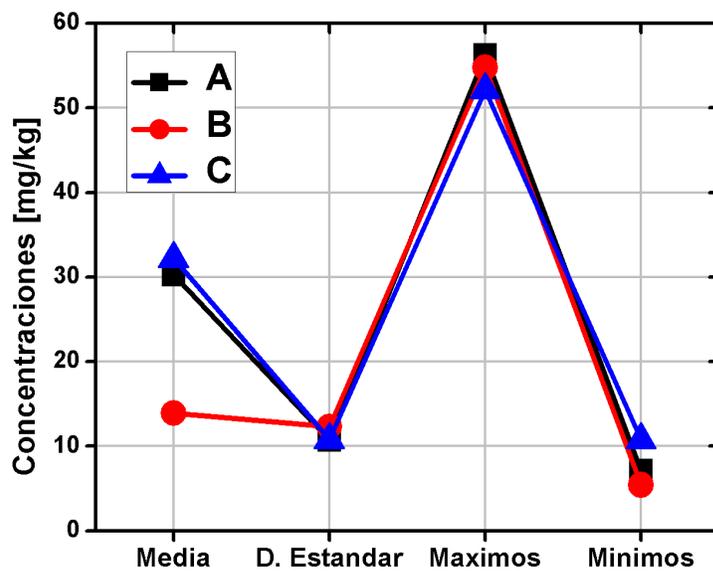


Figura 3.5: En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial.

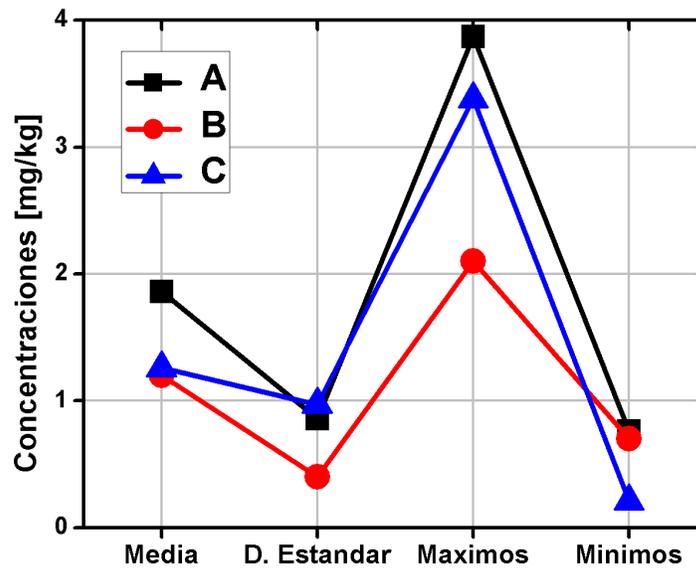


Figura 3.6: En esta figura se comparan: (A) los datos obtenidos en este trabajo para la zona de cultivos, (B) datos reportados por D. VanDervort y D. López en [11] y (C) datos obtenidos en este trabajo para la zona residencial.

### 3.2. Mapas de las distribuciones espaciales de las concentraciones

Los mapas de distribución espacial de las concentraciones de los metales: Cd, Cu y Pb muestran la tendencia de las concentraciones en la zona de estudio. Para hacer los mapas se utilizaron los programas: Surfer 10 y Arcgis 10. El método que fue utilizado para generar las interpolaciones de las concentraciones fue el método de los Vecinos naturales (descrito en la sección (1.6)).

En resumen, se crearon 6 mapas de distribución espacial. 3 mapas a partir de los 65 puntos muestreados (zona residencia y cultivos) y 3 mapas a partir de los 31 puntos muestreados en la zona residencial (véanse las figuras (3.7), (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) y (3.12)).

En las figuras (3.10) y (3.12) puede observarse el punto (316229, 1474528) [UTM], en el cual alrededor de él, se representa una región con valores máximos de Cd y Pb (0.53 y 3.38 [mg/kg] respectivamente) dentro del mapa de la zona domiciliar. El valor máximo en la zona domiciliar de la concentración de Cu se encontró alrededor del punto (316115, 147878) [UTM] dentro del mapa que aparece en la figura (3.11) y fue 52.13 [mg/kg]. Estas regiones rojas en los mapas (puntos calientes) de concentración de la zona domiciliar podrían estar relacionadas con la movilización de los metales pesados provenientes de las zonas de cultivos y los valores más elevados podrían ser de carácter antropogénico.

Por otro lado, en la zona de cultivos los valores máximos de Cd y Pb fueron **0.63** y **3.97** [mg/kg] y se ubicaron alrededor del punto (317754, 1473304) [UTM] en la zona donde se cultiva maíz. El valor máximo de Cu fue **56.23** [mg/kg] y se ubicó alrededor del punto (315397, 1476039) [UTM] en la zona donde se cultiva maíz y frijol. Estas concentraciones máximas encontradas (puntos calientes en los mapas) podrían estar estrechamente relacionadas con el uso de agroquímicos que son utilizados en las zonas antes mencionadas.

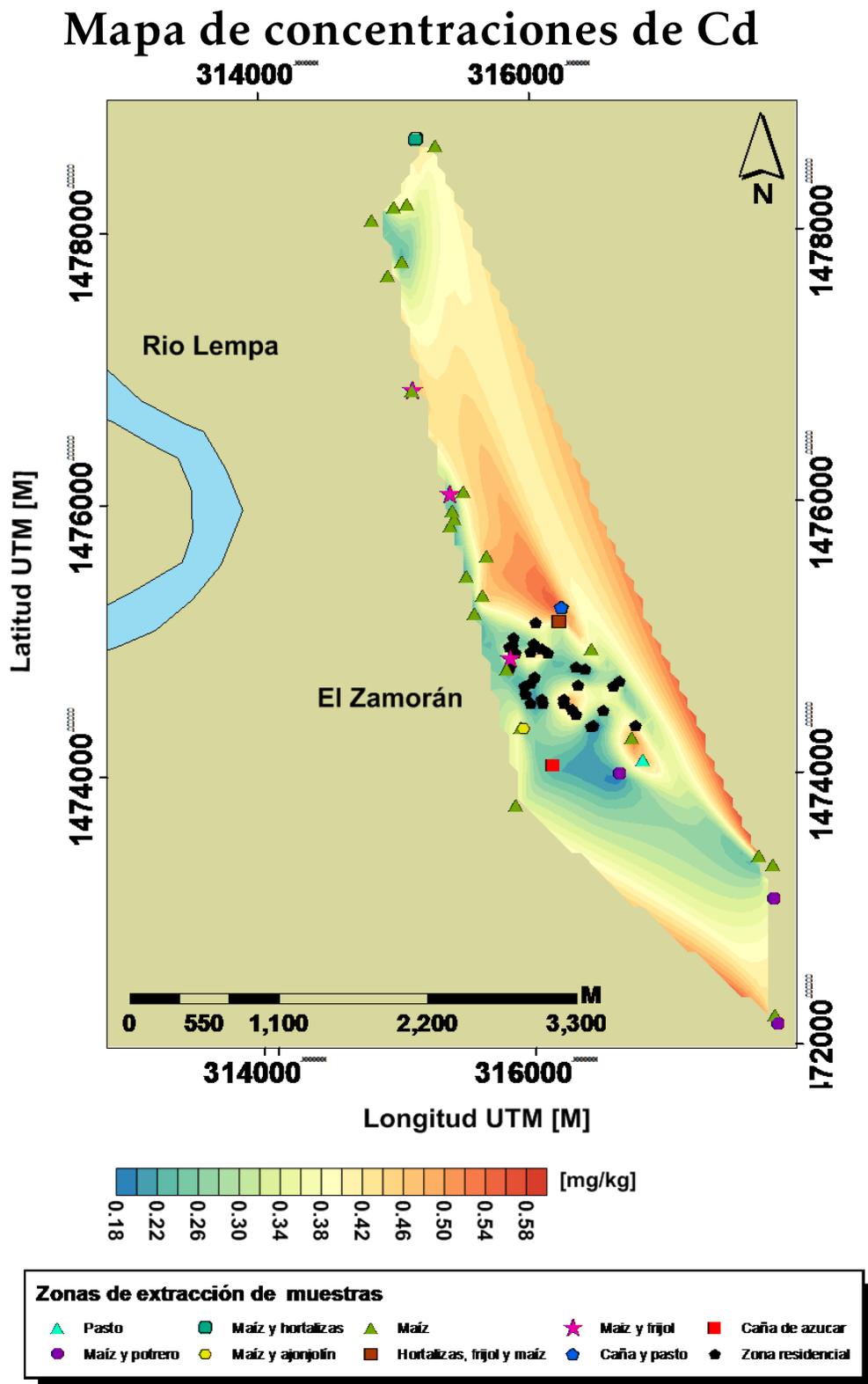


Figura 3.7: Mapa de concentraciones de Cd en las zonas residenciales y de cultivos.

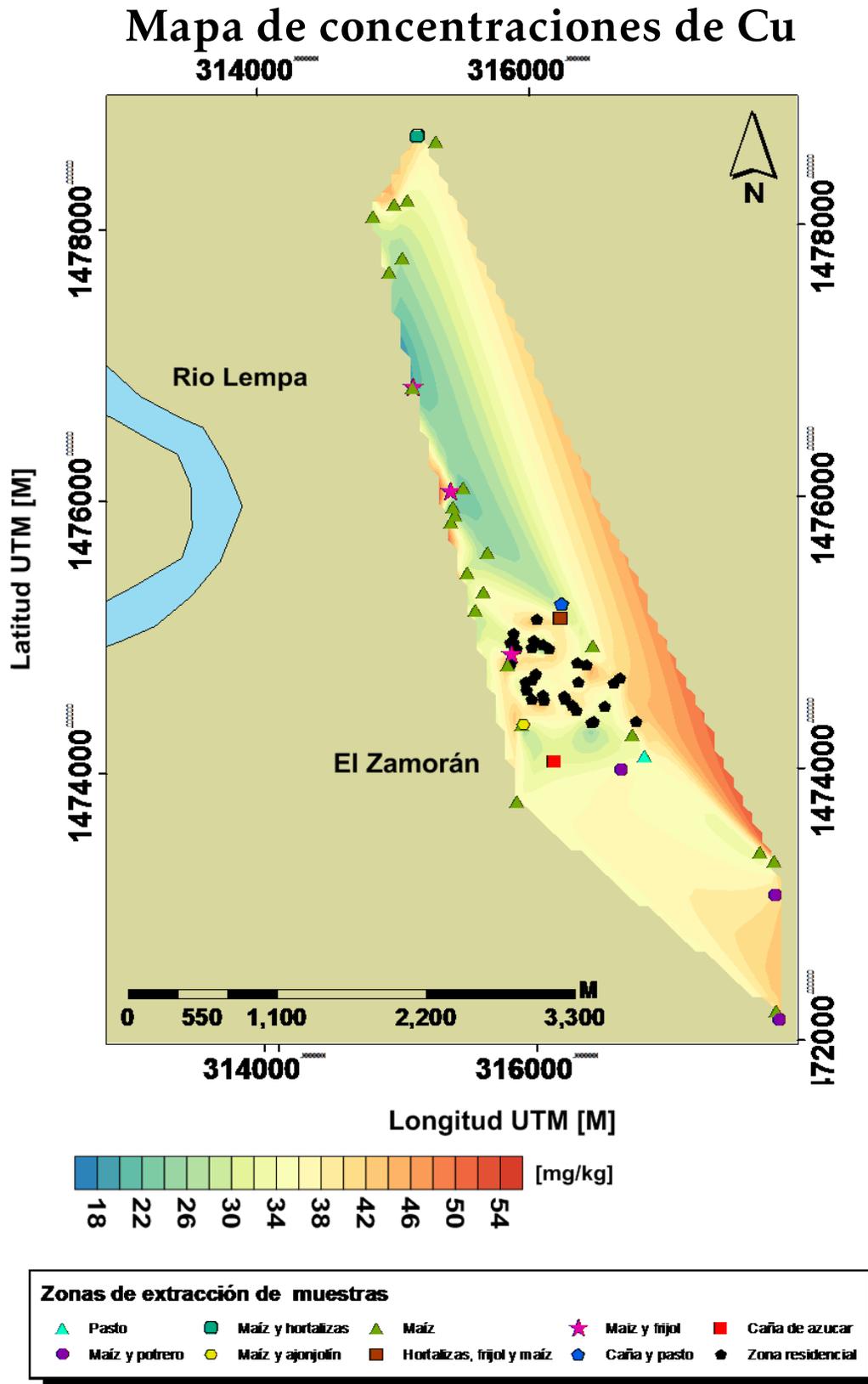


Figura 3.8: Mapa de concentraciones de Cu en las zonas residenciales y de cultivos.

# Mapa de concentraciones de Pb

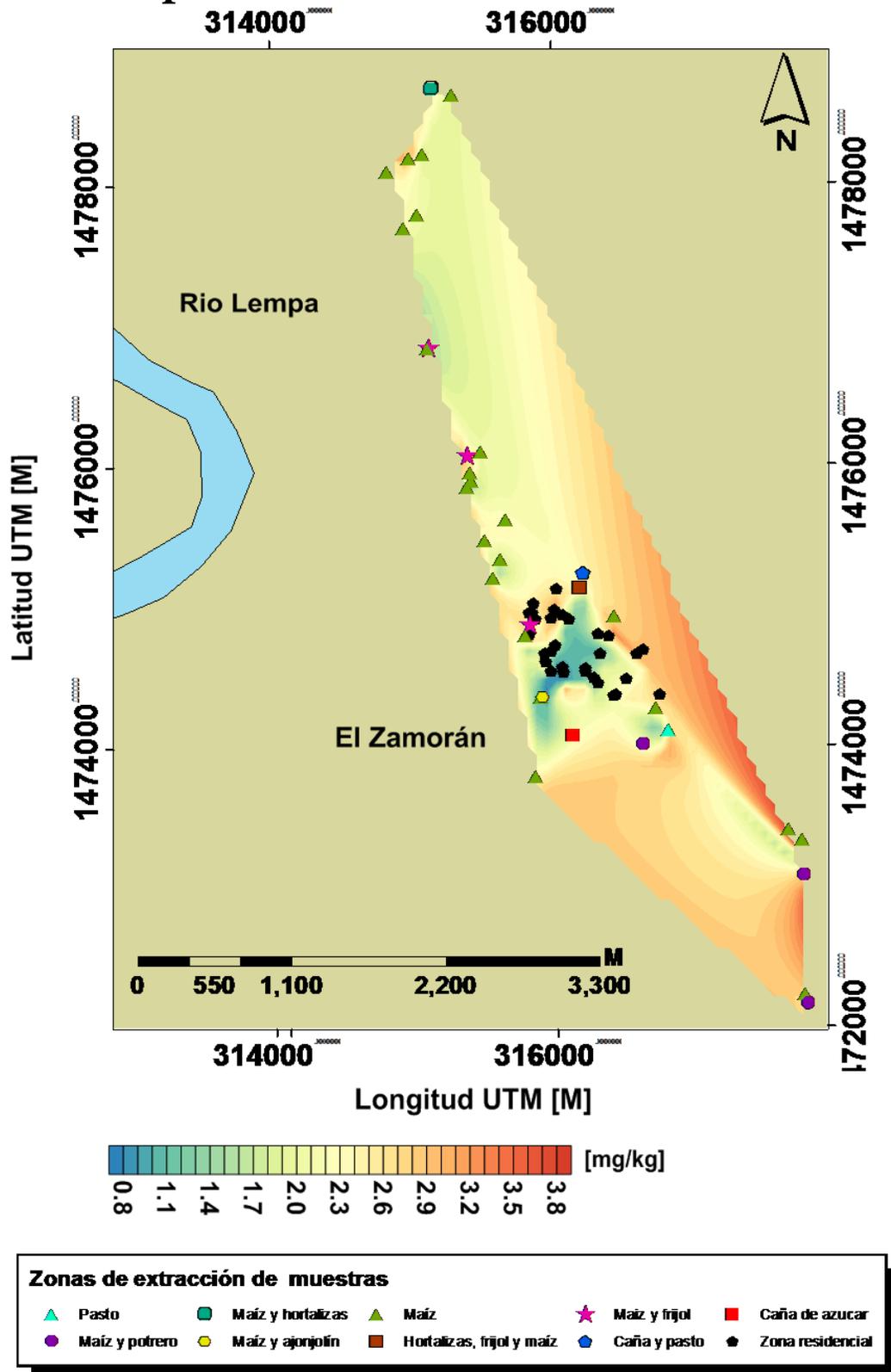


Figura 3.9: Mapa de concentraciones de Cd en las zonas residenciales y de cultivos.

## Mapa de concentraciones de Cd para la zona residencial

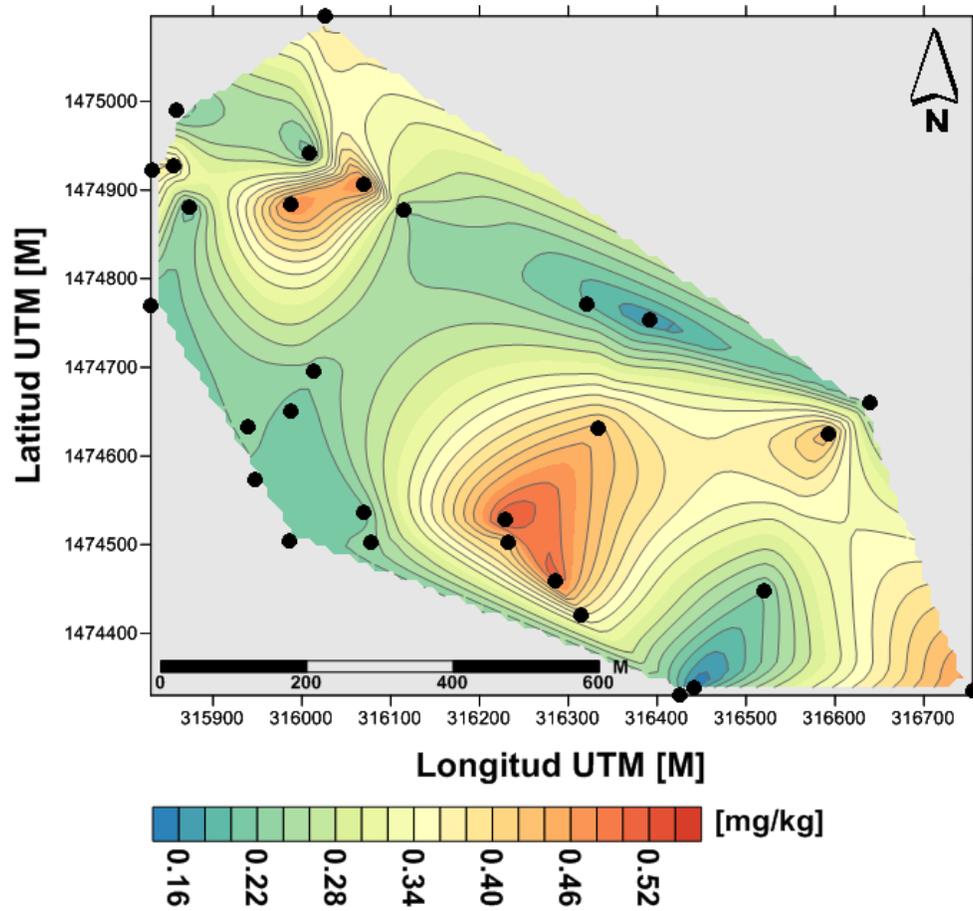


Figura 3.10: Concentraciones de Cd en la zona residencial

## Mapa de concentraciones de Cu para la zona residencial

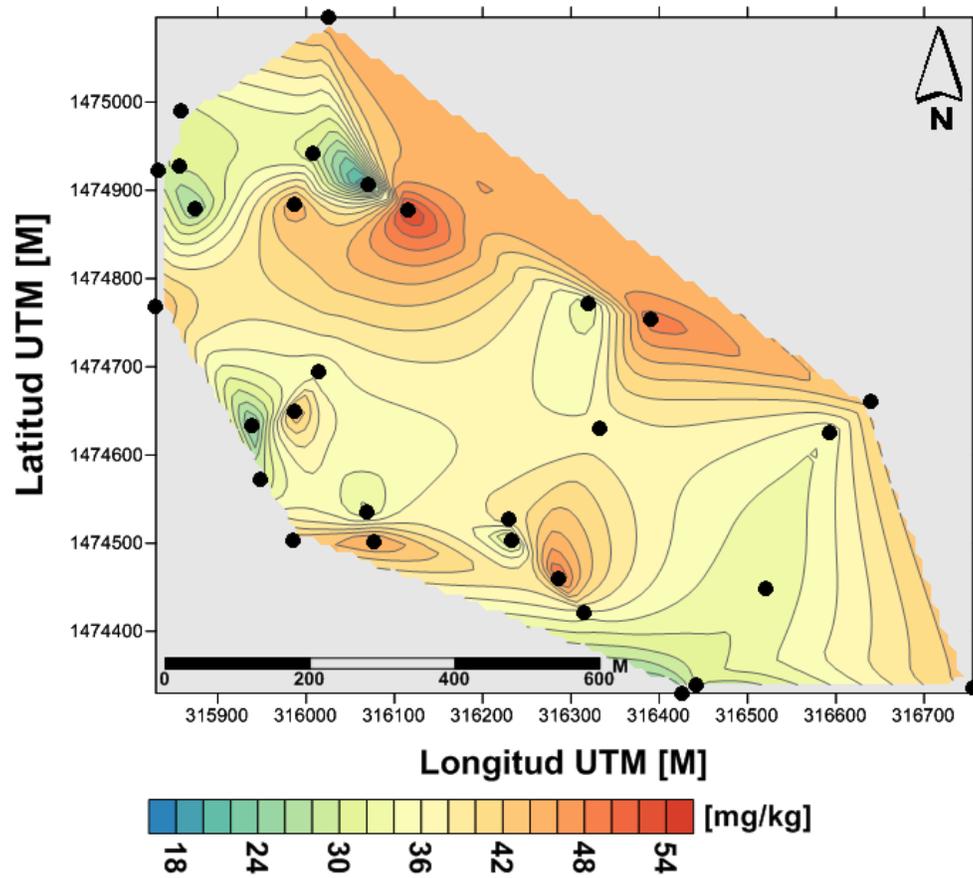


Figura 3.11: Concentraciones de Cu en la zona residencial

## Mapa de concentraciones de Pb para la zona residencial

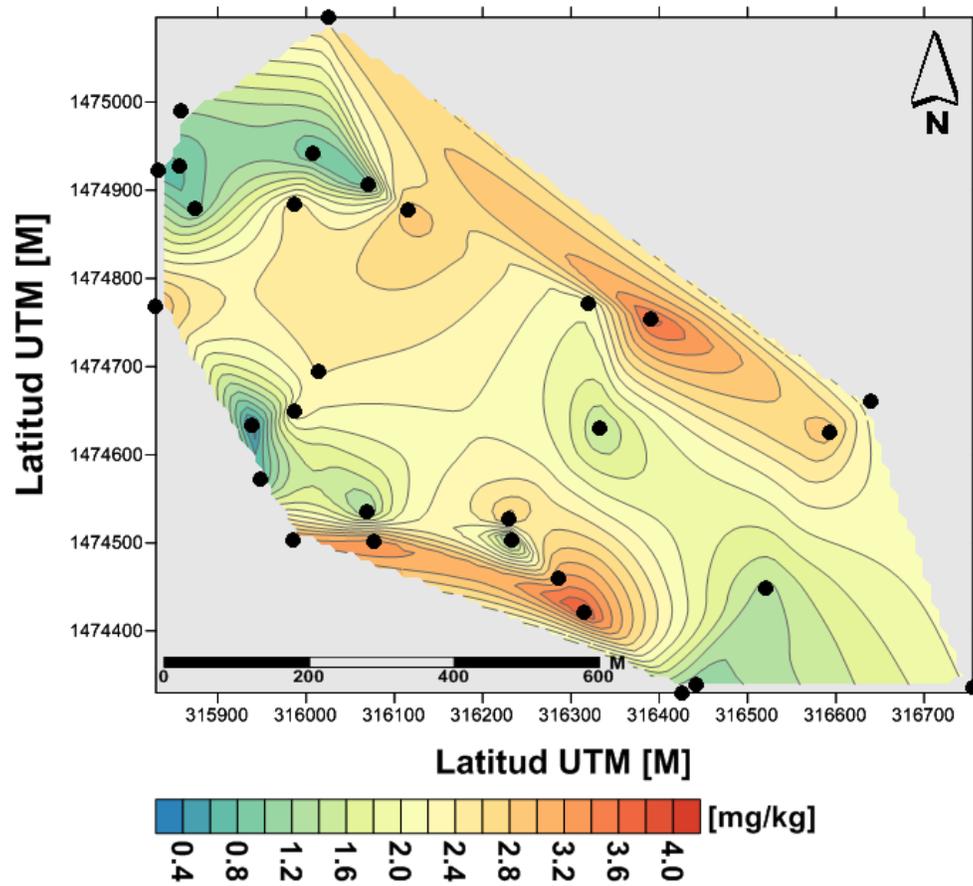


Figura 3.12: Concentraciones de Pb en la zona residencial

## Mapa de concentraciones de Cd, Cu y Pb.

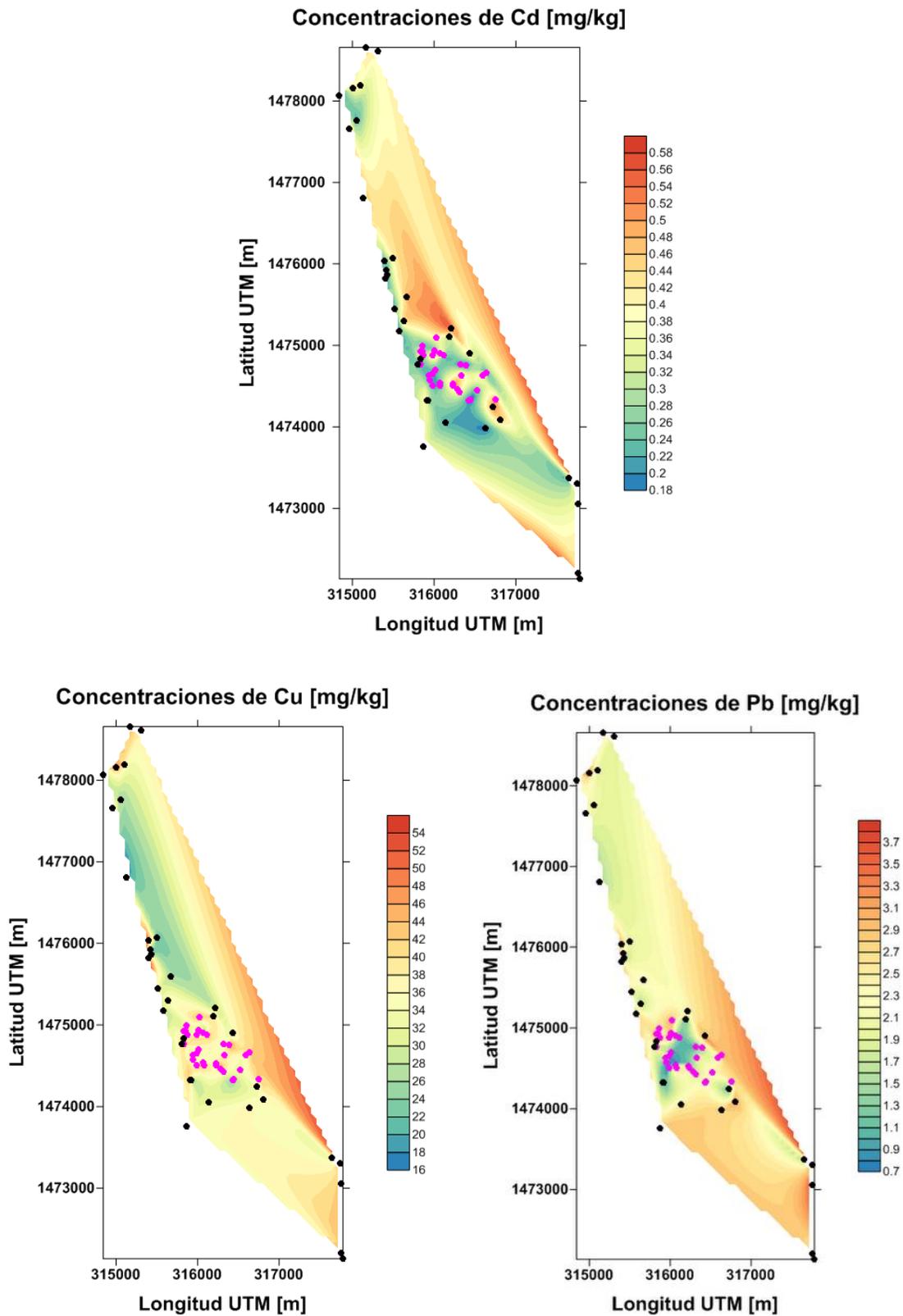


Figura 3.13: Mapas de concentraciones de Cd, Cu y Pb en las zonas residenciales (puntos rosados) y de cultivos (puntos negros).

## Capítulo 4

# Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se presentan las principales conclusiones de los resultados de este trabajo y las recomendaciones que se podrían tomar en cuenta para investigaciones a futuro.

### 4.1. Conclusiones

En esta investigación se pretendía analizar los metales pesados: Cd, Cu, As, Cr y Pb por FRXED. Sin embargo, solo los metales pesados Cd, Cu y Pb fueron identificados por medio de una deconvolución Gaussiana en los 65 espectros.

Cr y As no fueron observados en el análisis cualitativo de los espectros de FRX, por esa razón no fueron analizados cuantitativamente. Las bandas de energía donde se ubican las líneas  $K_{\alpha}$ , tanto de Cr, como de As, no fueron resueltas por la deconvolución Gaussiana (como se vio en el capítulo de la metodología) principalmente, porque las áreas bajo la curva de la deconvolución para esos elementos fueron negativas.

En total 65 muestras de suelos de cultivos y residenciales fueron analizadas en forma de pastillas con la técnica de FRXED. A partir de este análisis, se obtuvieron 65 espectros, los cuales fueron analizados con el método de cuantificación de los parámetros fundamentales, obteniéndose las concentraciones de los metales pesados Cd, Cu y Pb.

Los valores máximos de las concentraciones de los metales pesados Cd, Cu y Pb encontrados en este estudio, para las muestras de la zona de cultivos, se encontraron por debajo del valor máximo recomendado por la CCME, alrededor de 55%, 11% y 95% respectivamente. También de la misma manera, los valores máximos de las concentraciones de Cd, Cu y Pb encontradas para las muestras de la zona residencial, se encontraron 97%, 17% y 97% respectivamente. Se obtuvo una desviación estándar relativa para Cd, Cu y Pb de 45%, 35% y 46% respectivamente, para la zona de cultivos; 48%, 33% y 76% para Cd, Cu y Pb

respectivamente en la zona residencial. Estas concentraciones máximas podrían estar relacionadas con los agroquímicos utilizados en las zonas donde se cultiva maíz, ya que es evidente que en la zona de siembra de maíz se encuentran todas las concentraciones máximas (véanse las figuras (3.7), (3.8) y (3.9)).

Por otro lado, los valores máximos de las concentraciones de Cd, Cu y Pb reportados por D. VanDervort y D. López [11], en la zona de cultivos en el bajo Lempa en el año 2011, se encuentran alrededor de 35%, 96% y 46% respectivamente, por debajo de las concentraciones reportadas en esta investigación.

Según estos resultados, los valores de las concentraciones de Cd, Cu y Pb encontrados para los meses de Octubre, Noviembre y Diciembre de 2012, se encuentran en los intervalos normales recomendados por las agencias reguladoras: EPA y CCME, y están muy por debajo de los límites de contaminación mostrados en el cuadro (1.1). Sin embargo, se debe tomar en cuenta que, en esta investigación se está comparando con estándares de otros países que tienen diferentes tipos de cultivos, suelos y clima, por lo tanto, este tipo de monitoreo de metales pesados en la zona, debe seguirse haciendo y de alguna manera adoptar normas más realistas, adaptadas a nuestro entorno ambiental.

Se debe tener en cuenta que, esta investigación fue realizada en los meses de Octubre, Noviembre y Diciembre, y como se estudio en la sección (1.2), la biodisponibilidad de los metales pesados depende de muchos factores, entre ellos está la movilización de los metales por medio del agua, por lo cual posiblemente se tengan diferentes concentraciones de metales pesados en la época seca y en la época de lluvia [34], por lo tanto, se deberá considerar un nuevo levantamiento de muestras, en los otros meses del año.

Observando las figuras(3.7), (3.8) y (3.9), se puede notar que principalmente en los puntos de muestreo de la zona de cultivos de maíz y caña de azúcar, se encuentran las zonas con los puntos más altos de Cd, Cu y Pb, esta situación podría sugerir que los agroquímicos utilizados en esas zonas, podrían ser una fuente antropogénica de Cd, Cu y Pb, dado que algunos productos contienen metales pesados como aditivos para mejorar la efectividad del químico o sencillamente pueden venir contaminados desde el mismo proceso de producción. Sin embargo, se debe hacer una correlación más directa a través de algunos análisis de concentraciones de Cd, Cu y Pb en plaguicidas utilizados en la zona. Estas concentraciones, también podrían ser de mucha utilidad en una caracterización de los suelos (textura, pH, etc.) y a sí, poder entender las distribuciones espaciales de los valores encontrados en los diferentes puntos de la zona de estudio.

La implementación de la técnica de FRXED en este estudio, ha demostrado su utilidad para contribuir a la comprensión y posterior búsqueda de soluciones de uno de los problemas socio-ambientales emergentes en el país. Estos datos podrían servir para seguir un estudio más extenso, en el cual se haga un monitoreo de forma permanente de la movilización y biodisponibilidad de metales nefrotóxicos en la zona del bajo

Lempa y los cambios graduales de las concentraciones de éstos.

Una caracterización completa de los suelos de la zona de estudio podría ayudar a entender la distribución de las concentraciones de Cd, Cu y Pb en diferentes épocas del año. Esto podría servir en un futuro para evitar una futura contaminación con estos elementos, ya que, como se mostró en la sección (1.2), estos metales pesados tienden a acumularse y podrían estar afectando de manera directa el medio ambiente y la salud de la población de la zona del bajo Lempa.

## 4.2. Recomendaciones

Es importante obtener información de las concentraciones de As y Cr en la zona de estudio. Para eso, si se desea volver a ocupar la técnica FRXED, es recomendable utilizar un procedimiento para aislar químicamente todo el As y Cr de cada muestra y hacer las mediciones por separado y así se obviaría el problema de la resolución del espectrógrafo.

En investigaciones a futuro, se debe tomar en cuenta la evaluación de las concentraciones del elemento nefrotóxico Hg en la zona, debido a que en este estudio no fue observado en los espectros (en este trabajo se buscó la línea característica  $L_{\alpha}$  del Hg). Así se podría, desvincular o vincular este elemento como posible contaminante, tanto en la zona de cultivo como residencial.

Un análisis de la composición física-química de los agroquímicos utilizados por los agricultores en la zona de estudio, podrían ser útiles para obtener información de los metales pesados Cd, Cu y Pb en ellos. Esto podría servir de ayuda, para determinar fuentes antropogénicas de Cd, Cu y Pb en la zona, tanto donde son manipulados y almacenados los agroquímicos, como donde son irrigados.

Se recomienda el levantamiento y análisis de nuevas muestras, considerando un área más amplia de muestreo, y en diferentes épocas del año, para lograr una mejor distribución espacial de las concentraciones, que incluyan otras comunidades de la zona rural del bajo Lempa e incluso el mismo río Lempa. También, se debería de tomar en cuenta utilizar otros métodos de interpolación espacial, tales como: Kriging, El vecino más cercano, etc.

Por otro lado, este tipo de investigaciones en los suelos de El Salvador, deberían de ampliarse a otras zonas donde también se está observando un comportamiento patológico diferente al típico de la ERC, como por ejemplo San Luis talpa (Zacatecoluca), Las Brisas (San Miguel), Las Pilas (en San Ignacio, Chalatenango) y Guayapa Abajo (Ahuachapán). Esto sería de mucha utilidad para descartar a Cd, Cu y Pb como posibles factores de riesgos en la ERC.

Finalmente es recomendable realizar un estudio del pH de los suelos de los cultivos y residenciales en la zona de estudio, ya que diferentes valores de pH, hacen que aumente o disminuya la solubilidad y la retención de los metales pesados, y así podría entenderse mejor la distribución de las concentraciones [34].

# Anexos

## Anexo A

Cu		
Area	Desviación Estandar	$\chi^2$
68	15	1.14
79	5	0.82
39	14	1.73
45	14	1.22
89	5	1.48
56	5	1.15
73	16	0.67
87	5	0.93
95	16	1.34
62	14	1.42

Cuadro 4.1: Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea  $K_\alpha$  de Cu para 10 muestras escogidas al azar.

Cd		
Area	Desviación Estandar	$\chi^2$
24	13	1.79
2	4	0.39
26	13	2.2
51	13	1.29
11	4	1.9
4	4	0.89
37	13	1.9
40	4	1.5
25	12	1.67
40	12	1.4

Cuadro 4.2: Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea  $L_\alpha$  de Cd para 10 muestras escogidas al azar.

Pb		
Area	Desviación Estandar	$\chi^2$
81	8	0.8
106	3	0.67
113	9	1.29
134	9	1.08
102	3	1.13
61	3	1.93
110	9	1.39
97	3	1.34
91	8	1.95
76	8	1.3

Cuadro 4.3: Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea  $L_\alpha$  de Pb para 10 muestras escogidas al azar.

Cr		
Area	Desviación Estandar	$\chi^2$
-38	15	2.3
-2	5	1.24
-41	16	0.6
-37	16	1.07
-15	5	2.81
-28	5	1.13
-49	16	1.61
-28	5	0.94
-39	15	1.32
-61	13	0.97

Cuadro 4.4: Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea  $K_\alpha$  de Cr para 10 muestras escogidas al azar.

As		
Area	Desviación Estandar	$\chi^2$
-30	11	0.8
-32	4	0.67
-36	11	1.29
-63	11	1.11
-59	3	1.16
-8	3	1.92
-31	11	1.35
-15	4	1.34
-55	10	1.82
3	11	1.3

Cuadro 4.5: Estadística producida por el programa AXIL en el análisis cualitativo de la línea  $K_\alpha$  de As para 10 muestras escogidas al azar.

## Anexo B

Tipo de suelo	UTM mE	UTM mN	Cd [kg/mg]	Cu [kg/mg]	Pb [kg/mg]
Hogar	315001	1478163	0.39	49.36	3.36
Hogar	316435	1474901	0.41	30.59	3.59
Hogar	317761	1473049	0.37	43.89	3.89
Hogar	317754	1473304	0.63	54.97	3.97
Hogar	316634	1473982	0.18	36.81	2.81
Hogar	316139	1474052	0.22	32.5	2.5
Hogar	315399	1475817	0.21	54.84	2.84
Hogar	315429	1475868	0.23	22.17	1.17
Hogar	317652	1473376	0.20	30.19	1.19
Hogar	317784	1472134	0.61	33.94	2.94
Hogar	317763	1472204	0.44	42.54	2.54
Hogar	315666	1475590	0.49	26.4	2.4
Hogar	315496	1476072	0.42	21.99	1.99
Hogar	315126	1476812	0.53	7.09	1.09
Hogar	315056	1477764	0.2	25.12	2.12
Hogar	314957	1477663	0.45	39.2	2.2
Hogar	315309	1478616	0.4	37.76	1.96
Hogar	315167	1478657	0.44	44.46	2.46
Hogar	315631	1475305	0.48	36.44	1.44
Hogar	315098	1478188	0.39	37.76	1.76
Hogar	315416	1475928	0.17	26.77	2.27
Hogar	315869	1473758	0.36	34.89	2.89
Hogar	314842	1478068	0.19	25.25	2.25
Hogar	315577	1475171	0.22	26.77	2.77
Hogar	315517	1475442	0.21	30.11	2.11
Hogar	315397	1476039	0.21	56.23	3.23
Hogar	316808	1474087	0.46	34.14	3.14
Hogar	316211	1475209	0.57	27.25	2.25
Hogar	315806	1474763	0.22	41.11	2.11
Hogar	315830	1474831	0.38	47.81	2.81
Hogar	315127	1476809	0.48	27.72	1.72
Hogar	315921	1474319	0.27	22.87	0.87
Hogar	315910	1474327	0.42	44.46	0.76

<b>Tipo de suelo</b>	<b>UTM mE</b>	<b>UTM mN</b>	<b>Cd [kg/mg]</b>	<b>Cu [kg/mg]</b>	<b>Pb [kg/mg]</b>
Hogar	316191	1475106	0.28	41.12	0.97
Hogar	316723	1474247	0.55	32.03	0.85
Cultivo	315856	1474927	0.38	30.65	3.38
Cultivo	315986	1474504	0.20	43.35	3.35
Cultivo	316069	1474536	0.21	31.08	3.23
Cultivo	315948	1474573	0.21	29.12	3.11
Cultivo	316320	1474771	0.20	32.03	2.97
Cultivo	315987	1474650	0.20	45.41	2.96
Cultivo	316229	1474528	0.53	39.96	2.94
Cultivo	316014	1474695	0.23	34.42	2.90
Cultivo	316070	1474906	0.51	10.78	2.72
Cultivo	316115	1474878	0.24	44.97	2.67
Cultivo	315830	1474769	0.20	45.11	2.58
Cultivo	316391	1474754	0.16	49.72	2.42
Cultivo	316286	1474460	0.52	52.13	2.41
Cultivo	316314	1474421	0.36	34.90	2.03
Cultivo	316593	1474625	0.44	33.94	2.03
Cultivo	316442	1474339	0.14	31.08	2.03
Cultivo	316333	1474631	0.43	36.33	1.77
Cultivo	315859	1474990	0.20	31.20	1.33
Cultivo	316426	1474330	0.21	22.95	1.32
Cultivo	316521	1474448	0.22	32.32	1.20
Cultivo	316755	1474336	0.48	43.03	1.08
Cultivo	315939	1474633	0.24	22.21	1.08
Cultivo	316639	1474661	0.21	43.03	0.98
Cultivo	315987	1474884	0.49	46.58	0.95
Cultivo	316232	1474503	0.41	26.77	0.94
Cultivo	315832	1474923	0.40	29.16	0.90
Cultivo	316026	1475096	0.39	45.67	0.86
Cultivo	316008	1474942	0.20	30.04	0.75
Cultivo	316077	1474502	0.23	47.38	0.66
Cultivo	315874	1474880	0.20	24.86	0.21

## Anexo C

### Limites reguladores para metales pesados en suelos (U.S. EPA, 1993).

Heavy metal	Maximum concentration in sludge (mg/kg or ppm)	Annual pollutant loading rates		Cumulative pollutant loading rates	
		(kg/ha/yr)	(lb/A/yr)	(kg/ha)	(lb/A)
Arsenic	75	2	1.8	41	36.6
Cadmium	85	1.9	1.7	39	34.8
Chromium	3000	150	134	3000	2,679
Copper	4300	75	67	1500	1,340
Lead	420	21	14	420	375
Mercury	840	15	13.4	300	268
Molybdenum	57	0.85	0.80	17	15
Nickel	75	0.90	0.80	18	16
Selenium	100	5	4	100	89
Zinc	7500	140	125	2800	2500

# Anexo D



**International Atomic Energy Agency**  
 Analytical Quality Control Services  
 Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria

## REFERENCE SHEET

### REFERENCE MATERIAL

### IAEA-SOIL-7

### Trace Elements in Soil

Date of issue: January 2000<sup>®</sup>

Recommended Values  
*(Based on dry weight)*

Element	Recommended Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
As	13.4	12.5 - 14.2	25
Ce	61	50 - 63	15
Co	8.9	8.4 - 10.1	32
Cr	60	49 - 74	41
Cs	5.4	4.9 - 6.4	16
Cu	11	9 - 13	34
Dy	3.9	3.2 - 5.3	3
Eu	1.0	0.9 - 1.3	10
Hf	5.1	4.8 - 5.5	11
La	28	27 - 29	12
Mn	631	604 - 650	36
Nd	30	22 - 34	7
Pb	60	55 - 71	31
Rb	51	47 - 56	24
Sb	1.7	1.4 - 1.8	18
Sc	8.3	6.9 - 9.0	22
Sm	5.1	4.8 - 5.5	12
Sr	108	103 - 114	19
Ta	0.8	0.6 - 1.0	12
Tb	0.6	0.5 - 0.9	12
Th	8.2	6.5 - 8.7	18
U	2.6	2.2 - 3.3	14
V	66	59 - 73	18
Y	21	15 - 27	11
Yb	2.4	1.9 - 2.6	12
Zn	104	101 - 113	44
Zr	185	180 - 201	15



# Bibliografía

- [1] C. Orantes *et al.*, MEDICC Rev. , **13**, 14-22 (2011).
- [2] I. Franchini *et al.*, Acta Biomed, **2**, 58-67 (2005).
- [3] P. D'Haese y M. De Broe, Critical Care Nephrology, **1**, 225-230 (1998).
- [4] E. Sabath y M. Robles-Osorio, Nefrología, **32**, 279-286 (1998).
- [5] A. Ferrer, ANALES Sis San Navarra, **26**, 141-153 (2003).
- [6] P. Sethi *et al.*, J. Med. Toxicology, **2**, 14-15 (2006).
- [7] R. Rauda *et. al.*, Universidad Dr. Andrés Bello No 1, 2009.
- [8] R. Rauda *et. al.*, Universidad Dr. Andrés Bello No 2, 2011.
- [9] R. Gracia-Trabanino *et al.*, NEFROLOGÍA, **25**, 30-37 (2005).
- [10] N. Patiño *et al.*, Rev Fac Med UNAM, **1**, 34-37 (2005).
- [11] D. VanDervort y D. Larios, Bachelor Thesis, Ohio University, 3-45 (2012).
- [12] Nelly A. de López *et al.*, PROYECTO UCA FIAES, Universidad Centroamericana, (2008).
- [13] Pacheco R., Tesis de licenciatura, Universidad de El Salvador, 1995.
- [14] S. Bowie, I. Thornton, Environ. Geochem. Health, **2**, 5-33 (1985).
- [15] B. Rubio *et al.*, J. Iberian Geology, **26**, 121-149 (2000).
- [16] I. Garcia *et al.*, Pedosphere, **19**, 166-175 (2009).
- [17] M.Kaptan *et al.*, Agriculture, Ecosystems and Environment, **5**, 1-6 (2005).
- [18] B. Voijant *et al.*, International J. Chem. Engineering, **10** 1-31 (2011).
- [19] D. Skoog, F. Holler y T. Nieman, *Principios de Análisis instrumental* (McGraw-HILL, España, 2001), Vol. 5.

- [20] R. Jenkins, *X-ray Techniques: Overview* (John Wiley and Sons Ltd, Estados Unidos, 2000), Vol. 1.
- [21] V. Thomsen, *Spectroscopy*, **22**, 46-50 (2007).
- [22] R. Sitko y B. Zawisza, *X ray Spectroscopy*, **1**, 137-163 (2012).
- [23] J. Sherman, *Spectrochimica*, **7**, 283-309 (1955).
- [24] A. Markowics, *Indian Academ. Sci.* , **76**, 321-329 (2011).
- [25] R. Rousseau y J. Boivin, *Rigaku J.*, **15**, 13-27 (1998).
- [26] IAEA, *International Atomic Energy Agency Report No 1415*, 2004.
- [27] E. Molchanova *et al.*, *J Anal Chem*, **66**, 824-830 (2011).
- [28] XRF Group, IAEA, **2**, 54-136 (2005).
- [29] P. Schoeneberger, *Field Book for Describing and Sampling Soils* (USDA, Estados Unidos, 1998), Vol. 1.
- [30] G. Koch y R. Link, *Statistical analysis of geological data* (McGraw-HILL, Canada, 1980), Vol. 2.
- [31] J. Li y A. Heap, *Geoscience Australia*, **23**, 137 (2008).
- [32] H. Hiyoshi, *Int J Comput Geom. Aply*, **18**, 321-341 (2008).
- [33] J. Boissonnat y F. Cazals, *Comput Geom*, **19**, 155-173 (2001).
- [34] M. Chuan *et al.*, *Water Air Soil Pollut.* , **90**, 543-556 (1996).