

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA: CIENCIAS QUÍMICAS



***EVALUAR LA PRESENCIA NATURAL DE METALES PESADOS
TOTALES EN SUELOS AGRÍCOLAS DEL MUNICIPIO DE
COLQUENCHA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X***

POR:

UNIV.: MAGALI ROSIO CORI MAMANI

TUTOR:

OSWALDO EDUARDO RAMOS RAMOS, PhD

LA PAZ - BOLIVIA

INDICE

RESUMEN	7
CAPITULO I.....	9
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. ANTECEDENTES	9
1.2. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	10
1.3. OBJETIVOS.....	11
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	11
1.3.2. OBJETIVO ESPECIFICO	12
1.4. JUSTIFICACIÓN	12
CAPITULO II.....	14
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1. PROPIEDADES DE LOS RAYOS X.....	14
2.1.1. GENERACIÓN DE LÍNEAS ESPECTRALES	15
2.1.2. NOMENCLATURA DE LÍNEAS DE FLUORESCENCIA	16
2.1.3. EMISIÓN DE RAYOS X.....	16
2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE REFLEXIÓN TOTAL.....	17
2.2.1. CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO REFLECTOR	19
2.2.2. VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE REFLEXIÓN TOTAL	20
2.3. FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS	20
2.3.1. MATERIALES AGRÍCOLAS Y HORTÍCOLAS	21
2.3.2. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	21
2.3.3. OLIGOELEMENTOS O MICRONUTRIENTES	21
2.3.4. METALES PESADOS SIN FUNCIÓN BIOLÓGICA.....	22
2.4. METALES PESADOS EN LOS SUELOS	22
2.5. RIESGOS A LA SALUD POR METALES PESADOS	23
2.5.1. ARSÉNICO	24
2.5.2. CADMIO	24
2.5.3. PLOMO	24
2.6. SÍNTESIS DE LA BIOGEOQUÍMICA DE As, Cd, Pb y Zn.....	24
2.6.1. ARSÉNICO	25
2.6.2. CADMIO	26

2.6.3. PLOMO	26
2.6.4. ZINC.....	27
CAPITULO III.....	29
3.1. UBICACIÓN.....	29
3.2. METODOLOGÍA	29
3.3. METODOLOGÍA DE MUESTREO DE SUELOS.....	32
3.4. INSTRUMENTACIÓN	33
3.5. DETERMINACIÓN DE ANÁLISIS QUÍMICOS	34
3.5.1. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE y PH).....	34
3.5.2. DETERMINACIÓN DE (PH) CON KCl 1N	35
3.5.3. DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN MUESTRAS DE SUELOS	35
3.5.4. DIGESTIÓN DE MUESTRAS DE SUELO CON AGUA REGIA EN HORNO DE MICROONDAS	36
3.5.5. PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES Y MUESTRAS CON ESTÁNDAR INTERNO.....	36
3.6. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO	37
3.6.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE FRX Y LECTURAS DE LAS MUESTRAS	38
CAPITULO IV	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	40
4.1. INTERPRETACIÓN DEL pH	41
4.2. INTERPRETACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE)	42
4.3. INTERPRETACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGANICA, NITROGENO TOTAL Y FOSFORO DISPONIBLE	43
4.4. INTERPRETACIÓN DE LA CALIBRACION CON LA TECNICAS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	43
4.5. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS PORFRXT EN LAS AYNOKA DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA	43
4.6. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR HORNO DE GRAFITO EN LAS AYNOKA DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA..	47
4.7. COMPARACION DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR FRXT vs HORNO DE GRAFITO (AA)	50
4.8. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS FRXT EN LA AYNOKA DE MICAYA.....	50
4.9. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR HORNO DE GRAFITO EN LAS AYNOKA DE MICAYA.	52

4.10. COMPARACION DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR FRXT vs HORNO DE GRAFITO (AA)	53
4.11. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS POR FRXT DE LAS AYNOKAS DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA, EN ETAPA DE DESCANSO, PAPA Y REMOCIÓN	54
4.12. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS POR FRXT DE LAS AYNOKAS DE MICAYA	55
5. CONCLUSION.....	56
6. BIBLIOGRAFÍA	58
7. ANEXOS	60

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a Dios que me dio la fuerza y sabiduría de todos los días a mis queridos padres y hermanos por su apoyo incondicional y comprensión, en especial a una persona que siempre estuvo a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a las personas, instituciones y proyectos que fueron parte del desarrollo del trabajo. Al Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear – IBTEN, al Instituto de Investigación Químicas, Dr. Oswaldo Ramos, Lic. Jorge Quintanilla, Ing. Jorge Chungara, Lic. Samuel Fernandez por sus enseñanzas y conocimiento sobre el tema. Gracias por su apoyo y colaboración.

Al motor de mi vida: Mis hermanos; Ariel, Ana, José, María y Julio. A mis padres Severiano y Julia gracias por el apoyo incondicional y su comprensión.

Quiero agradecer a una persona especial que siempre estuvo a mi lado por su apoyo, comprensión y cariño gracias.

A mis amigas: Isabel, Delia, Rosmery, Jhenny por otorgarme su amistad y apoyo incondicional, tengo que agradecer y no olvidar a las demás personas que de alguna forma estuvieron allí durante ese tiempo. Gracias por su apoyo.

RESUMEN

La técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRXT), es una técnica analítica no destructiva que permite la identificación de varios elementos químicos en la matriz, y de modo rápido, este trabajo se lleva a cabo el estudio de análisis mediante la reflexión total de rayos X.

Las muestras consistieron en muestras de suelos agrícolas del Municipio de Colquencha en la provincia Aroma, en sus cantones de Colquencha, Machacamarca, Marquiviri y Micaya. Las muestras provienen de suelos agrícolas de aynokas (sistema tradicional de producción) de papa y cebada, en etapa de remoción y etapa de descanso, teniendo tres puntos de muestreo del mismo código, en la parte alta, media y baja de la aynoka. Para este trabajo solo se tomara en cuenta la parte alta y baja, para la determinación de metales pesados totales en suelos agrícolas, se utilizó un método de digestión ácida y se utilizó una mezcla de ácidos concentrados HNO_3 y HCl una relación (1:3), lo cual no fue una extracción total por ello que se denota como pseudo total.

Se determinó la concentración de metales pesados totales para As, Pb, Cu y Zn, utilizando la técnica de FRXT, según los resultados obtenidos de las aynokas Machacamarca, Marquiviri y Colquencha, las concentraciones de Pb en la zona alta son menores comparadas con la parte baja. En la parte baja la concentración de Pb es mayor esto se debe a que el Pb no es biodisponible por la acumulación de estos analitos, esto puede ser por la porosidad de la arcilla que es muy pequeños lo cual este reteniendo este analito. Las concentraciones de Cu y Zn en la parte alta son menores comparadas a la parte baja. La concentración de Zn en la parte baja es mayor esto se debe a que no es adsorbido por las raíces de las plantas. La concentración de Cu en la parte baja es mayor esto debe a la acumulación y mineralización de las rocas, comparado con las concentraciones menor en las partes bajas. Las concentraciones de As por FRXT se encuentran por debajo del límite de detección por lo cual no se pudo interpretar.

Los resultados de las aynokas de Micaya, la concentración de Pb en la parte alta es mayor que en la parte baja, esto se debe a que el Pb en la parte alta no es biodisponible, ya que presenta una textura arcillosa y una porosidad pequeña y una acumulación de este analito. Las concentraciones de Cu y Zn en la parte alta es mayor que las partes bajas, esto se debe a que ambos analitos no están en su forma biodisponible, mientras en la parte baja las concentraciones son menores, debido a que ambos analitos son fácilmente absorbidos por las raíces de las plantas. Las concentraciones de As en la aynokas de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya por FRXT muestras valores por debajo del límite de detección, por lo que no se pudo realizar la interpretación.

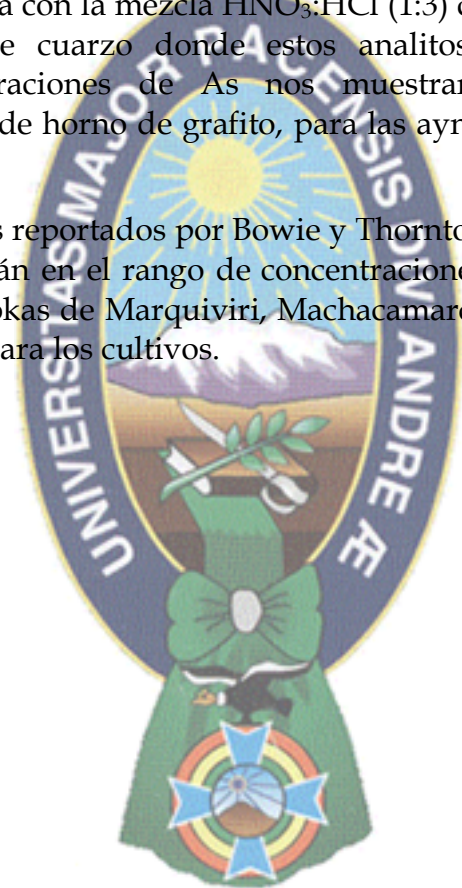
Los resultados de metales pesados determinados con la técnica de Horno de Grafito en las aynokas de Machacamarca, Marquiviri y Colquencha muestran que las concentraciones de Pb en la parte alta son menor, mientras que en la parte baja la concentración de Pb es mayor, no está en su forma biodisponible ya que las muestras de suelo presentan una textura arcillosa y la retención de este analito en la parte baja. Las

concentraciones de As en la parte alta de las aynokas de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya se encuentran en mayor concentración, esto se debe a que el As es acumulado en la parte alta. La concentración de As en la parte baja es menor, el As podría estar en su forma disponible en la parte baja.

Las concentraciones de Cd para las aynokas de Marquiviri, Machacamarca, Colquencha y Micaya, por Horno de Grafito, muestran valores por debajo del límite de detección (< LD).

Comparando los resultados por FRXT y GF-850, muestran que las concentraciones de Pb salieron mayor a comparación de la técnica de horno de grafito, esto se debe a que se realizó una digestión previa con la mezcla $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3) que no destruye la matriz de la estructura cristalina de cuarzo donde estos analitos podrían estar en mayor proporción. Las concentraciones de As nos muestran valores mayores a los comparación de la técnica de horno de grafito, para las aynokas de AMMD 1año-2 con la técnica FRXT.

Comparado con los valores reportados por Bowie y Thornton (1985) las concentraciones de Pb, Zn, Cu y As no están en el rango de concentraciones catalogadas como tóxicos para los suelos de las aynokas de Marquiviri, Machacamarca, Colquencha y Micaya, lo cual indica que son aptos para los cultivos.



CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Se realizaron las mediciones de las concentraciones de metales pesados totales de As, Pb, Cu, Zn en suelos agrícolas del municipio de Colquencha en la provincia Aroma del Departamento de La Paz, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total y mediante la técnica de absorción atómica de Horno de Grafito (GF - 850).

Estas mediciones permiten una primera evaluación de los niveles de concentración de metales pesados As, Pb, Cu en suelos agrícolas, estos resultados nos permiten evaluar la presencia de metales pesados pseudo totales en suelos agrícolas, para evitar la destrucción y la degradación de los suelos agrícolas ya que por ende afecta la escasez de los alimentos. Aunque los resultados nos permiten hacer una buena clasificación de la medición de los niveles de concentración de metales pesados en suelos agrícolas, también se observa la gran sensibilidad de los resultados por la técnica Fluorescencia de Rayos X por reflexión total.

La técnica de absorción atómica de Horno de Grafito (GF -850), se realizaron las mediciones de las concentraciones de As, Pb, Cd en suelos agrícolas, con el fin de comparar los resultados con la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total.

1.1. ANTECEDENTES

El municipio de Colquencha está ubicada geográficamente entre las coordenadas geográficas de 16°52' a 17°07' de latitud sur y 68°17' a 68°25' de longitud oeste, con una extensión de 311 km² y se encuentra a una altura promedio de 4018 m.s.n.m. y tiene como capital la localidad de Colquencha. La localidad de Colquencha se encuentra a una distancia de 69 km de la ciudad de La Paz, el cual es posible acceder a través de la carretera La Paz - Oruro (PDM, 2011-2015).

No se ha realizado previamente un estudio de la presencia de metales pesados totales en suelos agrícolas en el municipio de Colquencha en la provincia Aroma del Departamento de La Paz.

La contaminación de metales pesados en suelos agrícolas es un serio problema ya que afecta a muchas familias y comunidades rurales del país, debido a que se pierden áreas

agrícolas, que reducen su fertilidad y los nutrientes. También provoca la disminución del rendimiento de las cosechas y cambios en la composición de los productos, riesgo para la salud de los consumidores. Las plantas y los vegetales pueden absorber los metales pesados, la absorción de metales pesados como: Cu, As, Pb, etc., es un serio problema para la salud existiendo elementos tóxicos y así también siendo un suelo degradado y difícil de remediar (Angelova et al., 2004).

Sin embargo, se han realizado estudios en la determinación de metales pesados totales en suelos, pero en diferentes lugares de estudio país, utilizando diferentes técnicas analíticas de Fluorescencia de Rayos X (XRF), no se ha realizado previamente un estudio del grado de contaminación de metales pesados totales en suelos agrícolas en el municipio de Colquencha (Roca, 2005), se determinaron los contenidos medios de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en las muestras de suelo. Para el análisis del contenido total de los elementos presentes en el suelo, se aplicó un método semi-cuantitativo, la fluorescencia de rayos X (FRX), y otro cuantitativo, la espectroscopia de emisión inducida por plasma argón (ICP-MS) mientras que para el análisis de los elementos disponibles se utilizaron dos agentes extractantes, el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3.

González (2010) indica que la contaminación por Cadmio puede reducir considerablemente la productividad de los suelos agrícolas debido a la movilidad de los iones y su disponibilidad para las plantas, causando al ser consumido, serios problemas de salud por su alta toxicidad

1.2. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

La Organización Mundial para la Salud adopta la Concepción de Salud como aquellos aspectos de la salud humana, incluida la calidad de vida que tiene que ver con los factores ambientales, físicos, químicos, biológicos y sociales. Así como también los que pueden afectar en forma directa e indirecta a la salud de las generaciones presentes y futuras.

Los ambientes abióticos y bióticos tienen a perder sus capacidades para el sostenimiento de la vida debido a las actividades antropogénicas, las cuales degradan el medio ambiente, entre estas están las actividades mineras. La contaminación de metales pesados en suelos, son por las actividades mineras que provocan grandes impactos ambientales, provoca la destrucción de los suelos y por ende afecta la escasez de los alimentos, al ya no producirse en la calidad y cantidad como indicó la coordinadora de la Comisión Minero Ambiental de la liga de defensa del Medio Ambiente de Bolivia.

Tapia, 2012

La contaminación de metales pesados (Cu, As, Pb) en suelos agrícolas es un serio problema ya que afecta a muchas familias y comunidades rurales del país, debido a que a que se pierden áreas agrícolas, disminución del pH a más ácido, disponibilidad de nutrientes, baja cantidad y calidad de los productos y se reduce la producción, siendo en muchos de los casos únicamente para el autoconsumo. Los metales pesados pueden ser absorbida a partir de la raíces de las plantas y vegetales ocasionando un serio daño para la salud humana.

La actividad minera en el municipio de Colquencha genera los mayores ingresos económicos por la explotación de piedra caliza, se utiliza principalmente para producir cemento para la industria de cemento Viacha, así como piedra tarija, muy utilizada para la fabricación de ocre, el cual es comercializado en La Paz. Los comunarios de Marquiviri (cantón perteneciente al municipio de Colquencha) reclamaron a los mineros del municipio de Colquencha que eviten la contaminación minera que produce la explotación de piedra caliza, debido a que en las cercanías se encuentran una vertiente de agua, que abastece a los comunarios de Marquiviri para el consumo de sus familias, riego de sus productos y el ganado vital (PDM, 2013).

La determinación de metales pesados en suelos se realizara con la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), que presenta dos técnicas analíticas: Energía Dispersiva (EDXRF) y por Reflexión Total (FRXT), a pesar de tener la ventaja de ser un equipo que permite el análisis de varios elementos simultáneamente, de modo rápido y con bajo costo, en comparación con otras técnicas analíticas como la absorción atómica a la llama, Horno de Grafito, Generador de Hidruro, ICP-masas, y otros. La técnica de Fluorescencia de Rayos X está diseñado para el análisis multi-elemental aplicada en muestras como: plantas, alimentos, suelos, sedimentos, el agua, el aire, etc., los procesos de investigación que emplean y los métodos analíticos que son capaces de determinar la composición química y el contenido multi-elemental.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la presencia natural de metales pesados totales en suelos agrícolas en el Municipio de Colquencha, utilizando procedimientos de extracción en suelos, para seleccionar el método apropiado, con las técnicas analíticas de Fluorescencia de Rayos X y Absorción Atómica de Horno de Grafito.

1.3.2. OBJETIVO ESPECIFICO

- ✓ Determinar la concentración de metales pesados totales en suelos agrícolas por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.
- ✓ Desarrollar la digestión de suelos agrícolas con agua regia en horno de microondas para la extracción de metales pesados (Cd, Pb, As) pseudo totales en suelos agrícolas.
- ✓ Determinar la concentración de metales pesados (Cd, Pb, As) pseudo totales en suelos agrícolas por Absorción Atómica de Horno de Grafito (GF - 850), para fines de análisis comparativo.
- ✓ Determinar cuál es la calidad de suelo agrícola, según los datos obtenidos.

1.4. JUSTIFICACIÓN

El equipo de Fluorescencia de Rayos X, de análisis multi-elemental ha sido utilizada para la evaluación cualitativa-cuantitativa de varios tipos de muestras como: suelo, sedimentos, plantas, el agua, el aire, etc.

La técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X es utilizada para el análisis de varios elementos simultáneamente, de modo rápido y con bajo costo, es una técnica con gran rapidez en medición y no destructiva de la muestra.

La contaminación de metales pesados en suelos es un serio problema ya que se produce una pérdida de calidad y aptitud para el uso ya que lo hace inutilizable. Cuando el suelo es contaminado por metales pesados reduce la fertilidad y los nutrientes. También provoca la disminución del rendimiento de las cosechas y cambios en la composición de los productos, riesgo para la salud de los consumidores. Las plantas y los vegetales pueden absorber los metales pesados, la absorción de metales pesados como: Cu, Cd, As, Pb, etc., es un serio problema para la salud existiendo elementos tóxicos y así también siendo un suelo degradado y difícil de remediar. Los contaminantes pueden ser absorbidos del suelo a través de la raíz, tallo y luego a las hojas de una planta (Angelova, 2004).

La contaminación de metales pesados en suelos pueden ser provocadas por: fertilizantes químicos, actividad minera, contaminación y semillas genéticamente modificadas. En este estudio se plantea evaluar la calidad de suelos agrícolas, para

evitar la degradación y pérdida de los suelos. Ya que sería un serio problema para las comunidades rurales, debido a que se pierden áreas agrícolas.



CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

El análisis multi-elemental e instrumental de Fluorescencia de rayos X (XRF) se basa en la medida de las intensidades de los rayos X característicos emitidos por los elementos químicos componentes de la muestra, cuando está debidamente excitada. Hasta 1966 la XRF era realizada únicamente por espectrómetros con dispersión por longitud de onda, basados en la Ley de Bragg, los cuales necesitan de un movimiento sincronizado y preciso del cristal difractor y el detector (Jenkins et al., 1981).

La técnica se basa en la emisión de radiación X característica, con energías mínimas y un máximo que corresponde a la energía del electrón incidente en el rango de 1 a 60 KeV. Esta emisión es resultado de la excitación, y posteriormente reordenamiento, de los electrones ubicados en los niveles de energía internos del átomo por una fuente de energía externa. Estas fuentes de energía externa pueden corresponder a electrones acelerados, partículas cargadas, haz de rayos X (Leyden, 1984)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X está siendo utilizada principalmente en muestras sólidas, permitiendo la determinación simultánea de la concentración de varios elementos, sin la necesidad de destruir la muestra, o sea de modo instrumental, sin ningún pre-tratamiento químico.

Presenta una alta velocidad analítica para el análisis semi-cuantitativo en muestras de interés agroindustrial, geológico y ambiental cuando se utiliza tubos de rayos X para la excitación. También se utilizan fuentes radiactivas emisoras de rayos X y gama de baja energía (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am) sustituyendo los tubos de rayos X en la excitación, tomando el análisis mucho más simple, barato y con menor facilidad de operación, pero con la desventaja de pérdida sensibilidad analítica. La técnica de fluorescencia de Rayos X y sus variantes principales: por dispersión de energía (ED-XRF), por dispersión de longitud de onda (WD-XRF) y por reflexión total (TXRF) (Virgilio F, 1999).

2.1. PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda en un rango de 0.01 a 5.00 nm, ocupando la región entre el gamma y el espectro ultravioleta, que se producen cuando inciden eléctricamente partículas cargados (electrones, protones, etc.) o fotones con suficiente energía cinética que se acelera a través colisiones inelásticas con átomos

del material objetivo. La pérdida de energía en estas colisiones se transfiere a los rayos X emitidos en los fotones. Porque la proporción de la energía perdida por cada uno de los electrones que se desaceleró puede variar desde 0 a 12.4 KeV, el espectro de rayos X producido consiste en un rango continuo de energías entre un mínimo de cero y un máximo que corresponde a la energía del electrón incidente. Energía y longitud de onda se transmiten por la ecuación fundamental.

$$E = h \nu \dots\dots\dots (1)$$

$$E = \frac{h c}{\lambda} \dots\dots\dots (2)$$

E = Energía (J).

λ = Longitud de onda (nm).

h = Constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J*s).

c = velocidad de la radiación electromagnética ($3 \cdot 10^8$ m*s).

ν = Frecuencia (Hz)

2.1.1. GENERACIÓN DE LÍNEAS ESPECTRALES

El espectro de líneas XRF de un elemento se origina cuando uno a más electrones son expulsados de los niveles internos de los átomos a los que están ligados, creándose vacantes en uno o más orbitales y convirtiendo a los átomos en iones inestables. Para que los átomos alcancen de nuevo un estado más estable las vacantes de las capas internas son ocupadas por los electrones de orbitales superiores. En estas transiciones los electrones sufren pérdidas de energía que pueden dar lugar a fotones denominados rayos X. Así, la creación de una vacante en la capa K ($n = 1$) es seguida por una sucesión de transiciones espontáneas de electrones, cada una llena una vacante en un nivel inferior produciéndose la emisión de un rayo X, dejando a su vez una vacante en un nivel superior. Como la transición electrónica corresponde a la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos, el fotón emitido tiene una energía característica: (Fig. 1)

$$\Delta E = E_f - E_i \dots\dots\dots (3)$$

Que corresponde a la diferencia de energía de estos dos niveles, y por tanto, es distintivo del átomo. Las transiciones son prácticamente espontáneas, produciéndose dentro del intervalo de los 10^{-12} y 10^{-14} segundos después de la creación de la vacante electrónica en la capa. El resultado de este proceso en un gran número de átomos, es la

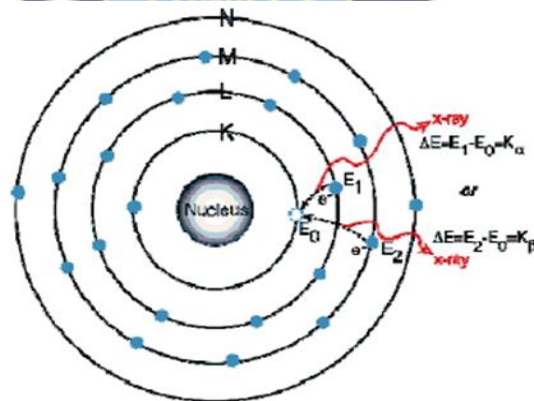
generación simultánea de transiciones, una serie de rayos X, formando un espectro para cada elemento (Carlo, 2000).

2.1.2. NOMENCLATURA DE LÍNEAS DE FLUORESCENCIA

Las líneas del espectro de fluorescencia de un elemento están agrupadas en series (K, L, M,...). (Fig. 1)

- El símbolo de la serie (K, L, M,...) indica en que capa se encuentra la vacante que se llenó
- Una letra griega (α , β , γ ,...) usualmente con un subíndice denota la línea particular de cada serie.

Figura 1: Generación de líneas espectrales



2.1.3. EMISIÓN DE RAYOS X

Cuando la materia es sometida a calentamiento emiten partículas de alta energía, como electrones acelerados, rayos γ u otras radiaciones electromagnéticas, por lo que es posible arrancar electrones internos del átomo. De esta manera, si un fotón impacta a un electrón enlazado y la energía del fotón es mayor a la energía de enlace del electrón en su capa, entonces es posible para el electrón absorba la energía total del fotón. El fotón desaparece en este proceso y su energía es transferida al electrón, el cual el fotoelectrón desde su capa es llamado fotoelectrón y la interacción se conoce como efecto fotoeléctrico. El fotoelectrón es emitido con una energía $E - \Phi$.

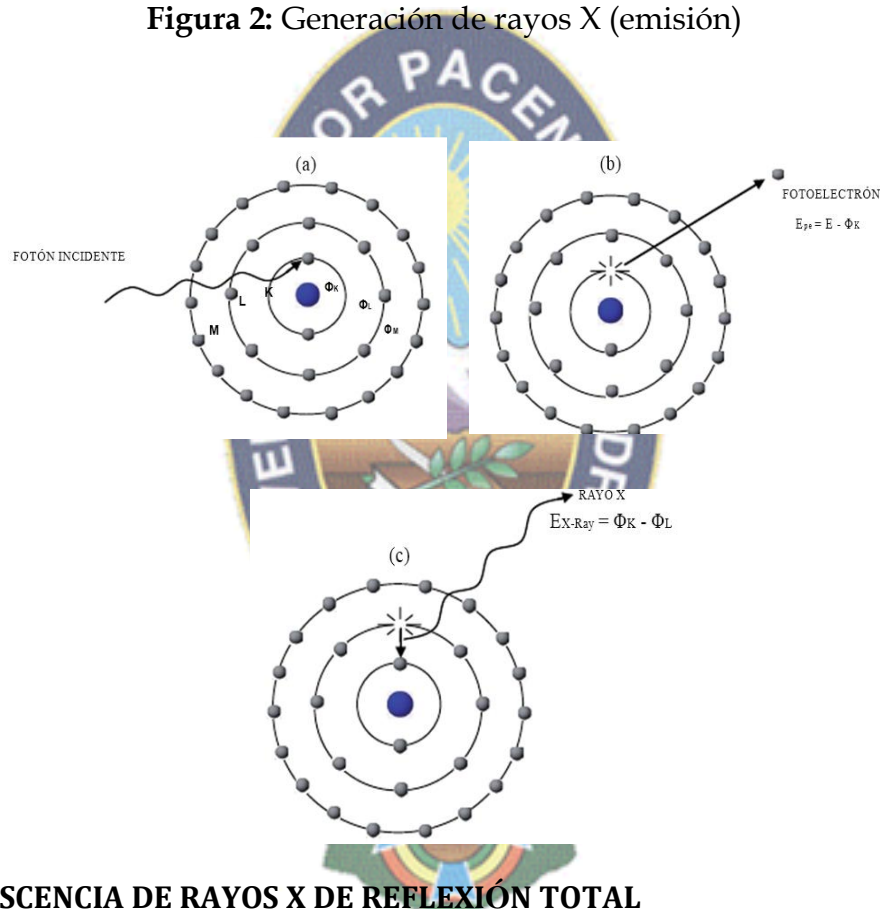
Donde E es la energía del fotón original y Φ es la energía de enlace del electrón en su capa. Observando la remoción de uno de los electrones K (Fig. 2(a)). El termino Φ corresponde a la energía de enlace de los electrones en la capa K, o sea Φ_K . El espacio

vacante generado en la capa representa una situación inestable (Fig. 2(b)). Con el fin de contrarrestar esta inestabilidad, se transferirá un electrón desde una capa con un menor energía de enlace hacia la capa K, con el objetivo de llenar el espacio vacante.

Finalmente, la diferencia en las energías de enlace entre las dos capas puede ser disipada en la forma de un fotón de rayos X característico (Fig. 2(c)).

Si un electrón desde de la capa L llena la vacante, la diferencia entre las energías de enlace, $\Phi_K - \Phi_L$, puede ser emitida como un fotón de rayos X K característico.

Figura 2: Generación de rayos X (emisión)



2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE REFLEXIÓN TOTAL

El método de reflexión total fue reportado por primera vez en 1971 por Yoneday Horiuchi. Es una modificación de la fluorescencia de rayos X convencional en la cual se logra una gran reducción del fondo debido a la radiación dispersa y se alcanza mejores límites de detección con aumento de la sensibilidad. Se ven los espectros obtenidos para una misma muestra estándar de suelo con XRF y con TXRF respectivamente (Fig. 3). En los dos casos, se trabajó con tubo de rayos X de Mo a 40 kV y 20 mA y el tiempo de medición fue de 1000 segundos de tiempo vivo.

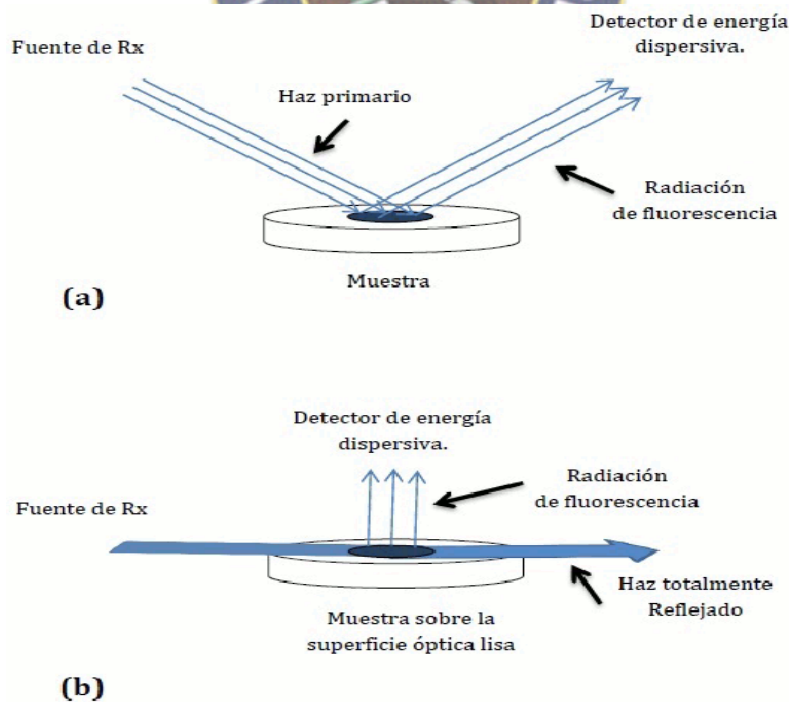
La técnica de fluorescencia de rayos por reflexión total consiste en hacer incidir el haz de rayos-X sobre la superficie pulida de un reflector de cuarzo en el centro del cual se ha colocado la muestra.

El ángulo de incidencia del rayo debe ser sólo de unos pocos minutos de arco para lograr una reflexión total de rayo y que no penetre a la porta muestras de cuarzo. De esta manera se elimina casi totalmente la radiación Compton, con lo cual se consiguen una drástica reducción del fondo del espectro, y la radiación fluorescente que emite la muestra duplica su intensidad.

La reflexión total de un haz de radiaciones ocurre cuando el incidente es menor que el ángulo crítico. El ángulo crítico es el que forma el rayo incidente con la superficie sobre la cual incide.

La FRXT, donde el haz primario impacta en la muestra con un ángulo de 40° (Figura 3(a)), en la FRXT se utilizan haces rasantes por debajo de 0.1° (Figura 3(b)). Debido a su configuración única, la principal ventaja de la FRXT sobre la FRX convencional es la reducción en el ruido de fondo mediante la eliminación de la dispersión en la muestra; lo que resulta en una mayor sensibilidad de la medición elemental.

Figura 3: Arreglo experimental para (a) FRX convencional y (b) FRXT.



Fuente: A. O. Muñoz Gosálvez, 2013.

$$\phi_{crit} \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A}} \rho \dots \dots \dots (4)$$

El ángulo crítico para la reflexión total depende del material de que está constituido el reflector o porta muestra y de la longitud de onda del rayo incidente:

E = densidad del material del reflector, 2.65 g/cm³.

Z = número atómico; Z=30

A = peso atómico, A=60.09 g/mol.

El reflector sirve como soporte de la muestra, la cual debe colocarse en el centro de éste como película fina. Al mismo tiempo refleja el haz primario de rayos-X.

2.2.1. CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO REFLECTOR

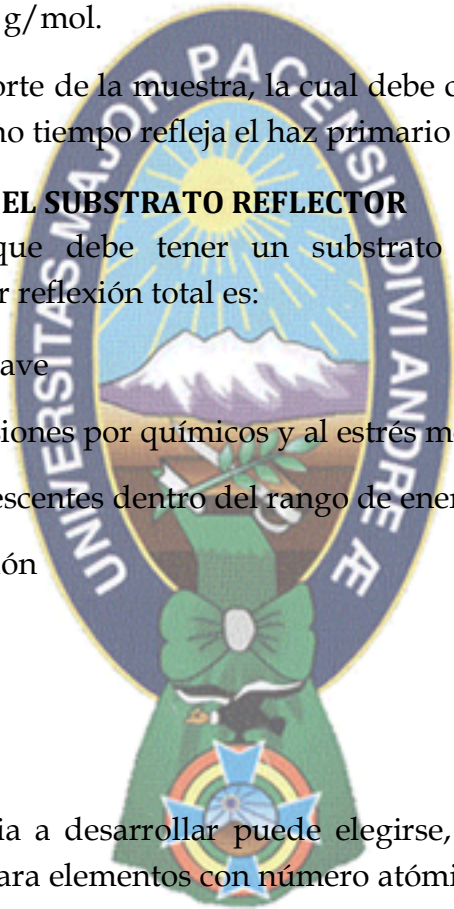
Entre las características que debe tener un substrato reflector para análisis de fluorescencia de rayos X por reflexión total es:

- Superficie plana y suave
- Resistente a las agresiones por químicos y al estrés mecánico
- Libre de líneas fluorescentes dentro del rango de energías de interés
- Libre de contaminación
- Hidrofóbico
- Alta reflectividad
- Costo accesible

De acuerdo a la experiencia a desarrollar puede elegirse, por ejemplo el cuarzo y el silicio que son adecuados para elementos con número atómico mayor a 16.

La limpieza de los reflectores debe realizarse con cuidado para asegurar que se mantengan libres de impurezas y que conserven las características de su superficie. Para ello es conveniente seguir los siguientes pasos:

- Remover residuos de la muestra anterior con un papel tipo tissue.
- Limpiar con agua o con acetona si se trata de residuos orgánicos.
- Someterlo a un baño de detergente.



- Limpiar con agua destilada y dejar secar.

Los reflectores delgados son adecuados, debido a que no es necesario hacer correcciones por efectos de reforzamiento o de auto absorción, la intensidad medida depende únicamente de la producción de fluorescencia, de parámetros geométricos y de la eficiencia del detector; estos parámetros son todos constantes o bien se mantienen estables por largos períodos.

2.2.2. VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE REFLEXIÓN TOTAL

- Se logra una eficiente excitación de la muestra. Esto se debe a que en condiciones de reflexión total, la muestra es excitada por el haz incidente y el haz reflejado en el sustrato, prácticamente duplica la intensidad de la radiación de excitación.
- Debido a la baja profundidad de los rayos X en el sustrato, hay una baja transferencia de energía y se reduce la intensidad de la radiación de dispersión.
- También se logra una eficiente detección de la radiación característica al colocar el detector próximo y perpendicular a la muestra.
- Esto permite obtener buenos límites de detección, del orden de los pico gramos.
- Al reducirse los efectos de reforzamiento y auto absorción, el proceso de cuantificación es sencillo.

Debido a sus ventajas, la técnica de Reflexión Total de Rayos X es altamente eficiente para el análisis de trazas en distintos tipos de muestras, ejemplo:

- El análisis de muestras de agua permite estudiar su calidad. Se analiza agua de lluvia y afluentes para control ambiental.
- El análisis de plantas se lleva a cabo para control de polución, caracterización de especies vegetales y también para estudios nutricionales.
- El análisis de tejido orgánico es de importancia en el campo de la medicina laboral para estudiar por ejemplo los metales pesados que se depositan en los pulmones de ciertos trabajadores a través de la inhalación.

La técnica de Reflexión Total de Rayos X constituye un método simple de análisis, remarcando que insume poco tiempo y permite cuantificar de manera sencilla.

2.3. FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Los suelos son minerales meteorizados enriquecidos por otros componentes como la materia orgánica mineralizada y en estado de descomposición. Los metales son una

parte de los minerales del suelo o existen principalmente como complejos particulados de diferentes formas (Novotny, 1995).

Los metales pesados pueden acumularse en el suelo tanto a partir de procesos naturales como a partir del desarrollo de un amplio grupo de actividades antrópicas. Las fuentes naturales son la roca madre y los minerales metálicos; las fuentes antrópicas se extienden desde la agricultura (fertilizantes, abonos, animales, plaguicidas, etc.), la metalurgia (minería, fundición, manufactura, metálica, etc.), la producción de energía (gasolinas con plomo, manufactura de pilas, plantas de energía, etc.), y la microelectrónica hasta los depósitos de residuos (Alloway, 1995).

2.3.1. MATERIALES AGRÍCOLAS Y HORTÍCOLAS

Las prácticas agrícolas constituyen una importantísima fuente de metales en el suelo en muchas partes del mundo, especialmente en zonas de intensa actividad (Alloway, 1995). Las principales fuentes son:

- Impurezas en los fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn.
- Aguas y fangos residuales; especialmente Cd, Ni, Cu, Pb, Zn (y otros muchos elementos).
- Estiércoles, principalmente de aves y cerdos, de la intensa producción animal: Cu, As, Zn.
- Plaguicidas: Cu, As, GF, Pb, Mn, Zn.
- Residuos derivados de los fertilizantes orgánicos: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn.

2.3.2. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Se considera metal pesado aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g/cm³ cuando está en forma elemental, cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos y alcalinotérreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados (García I. y Dorrnsoro C., 2005).

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

2.3.3. OLIGOELEMENTOS O MICRONUTRIENTES

Son requeridos en pequeñas cantidades o en cantidades traza por plantas y animales, son necesarios para que el organismo complete su ciclo vital. Pasado cierta cantidad de límite de metales pesados se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Fe, Se y Zn. (García I. y Dorrnsoro C., 2005).

2.3.4. METALES PESADOS SIN FUNCIÓN BIOLÓGICA

Son presencia en determinadas cantidades en los seres vivos en el funcionamiento de su organismo. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son entre otros: Cd, GF, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl, etc. (García I. y Dorronsoro C., 2005).

2.4. METALES PESADOS EN LOS SUELOS

La disponibilidad de metales pesados en los suelos para las plantas es controlada por muchos factores cubierto en detalle por varios estudios. 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 (Kimberly y William, 1999).

A excepción del Molibdeno, Selenio y Arsénico, la movilidad de los metales pesados disminuye con el incremento del pH debido a la precipitación de estos en forma de hidróxidos, carbonatos o en la formación de complejos orgánicos no biodisponibles (Smith, 1996).

Los metales pesados contribuyen fuertemente a la contaminación ambiental debido a que no son biodegradables, no son termo-degradables, generalmente no percola a las capas inferiores de los suelos y pueden acumularse sutilmente a concentraciones tóxicas para las plantas y animales (Bohn, 1985). La duración de la contaminación por metales pesados en los suelos puede ser por cientos o miles de años. El tiempo que le toma al Cd, Cu y Pb alcanzar la mitad de su actual concentración en suelos es de 15-1100, 310-1500 y de 740-5900 años, respectivamente, dependiendo del tipo de suelo y de sus parámetros físico químicos (Alloway y Ayres, 1993).

Los metales pesados que ingresan en pequeñas cantidades en los suelos, se encuentran en lugares específicos de adsorción donde son retenidos fuertemente en los coloides orgánicos e inorgánicos (Sauve, 2000). Los suelos arenosos contienen menores concentraciones de metales pesados que los suelos arcillosos (Ross, 1994). Las adiciones continuas de metales pesados pueden acumularse en los suelos hasta alcanzar niveles tóxicos para el crecimiento de las plantas (Chang, 1992).

Alloway y Ayres (1993) mencionan los metales pesados pueden entrar a los suelos agrícolas con el uso de pesticidas, fertilizantes, compost, estiércol, lodos y aguas residuales que contienen trazas de estos metales.

La extracción de metales pesados para evaluar su disponibilidad para las plantas con una solución salina (CaCl_2 , NH_4Cl , Acetato de Amonio) es un método rápido y simple para evaluar su disponibilidad para las plantas (Beckett, 1989). Sin embargo, en algunos casos, las soluciones salinas no reflejan esta biodisponibilidad.

El gobierno de China ha desarrollado pautas para monitorear y evaluar los niveles de metales pesados en lugares contaminados (Chen, 1996 y Wang, 1994). Estas pautas están basadas principalmente en las propiedades del suelo y el efecto de los metales pesados sobre la calidad de agua, en la actividad de los microorganismos en los suelos, en la salud humana y en los rendimientos y calidad de las cosechas. Este grupo ha formulado 3 valores para evaluar la calidad de los suelos.

- Los valores A (límite superior de concentración frecuente de metales pesados en suelos).
- Los valores de B (nivel aceptable de metales pesados en suelos).
- Los valores de C (intervención, es necesario el control de la contaminación).

Los niveles de concentración de metales pesados consideran no solo el contenido total en suelos, sino también el nivel asimilable por las plantas (Extracción por HCl de 0.1M) (Wang et al., 1994) (Tabla 1).

Tabla 1. Niveles de concentración de metales pesados para suelos, (Extracción por HCl)

Elemento	Valor A		Valor B		Valor C	
	Extracción 0.1 M HCL	Concentración total	Extracción 0.1 M HCL	Concentración total	Extracción 0.1 M HCL	Concentración total
	ppm (base seca)					
Arsénico	-	16.0	-	30.0	-	40.0
Cadmio	0.4	2.0	11.0	4.0	2.0	5.0
Cromo	12.0	100.0	25.0	250.0	40.0	400.0
Plomo	18.0	50.0	150.0	300.0	200.0	500.0

Fuente: Chen, 1996; Wang, 1994

2.5. RIESGOS A LA SALUD POR METALES PESADOS

La EPA ha establecido estándares de seguridad para más de 80 contaminantes que pueden encontrarse en el agua y presentan un riesgo a la salud humana (EPA, 2004).

Estos contaminantes se pueden dividir en dos grupos de acuerdo a los efectos que pudiesen causar. Los efectos agudos ocurren dentro de unas horas o días posteriores al momento en que la persona consume un contaminante. Casi todos los contaminantes pueden tener un efecto agudo si se consume en niveles extraordinariamente altos. Los

efectos crónicos ocurren después que las personas consumen un contaminante a niveles sobre los estándares de seguridad de EPA durante muchos años.

El riesgo a la salud por contaminación de metales pesados depende principalmente de su nivel de acumulación en el cuerpo. Los riesgos son mayores si el tiempo de exposición del organismo a dicha contaminación es prolongado.

2.5.1. ARSÉNICO

El arsénico inorgánico biodisponible produce toxicidad aguda y la ingestión de dosis altas provoca síntomas gastrointestinales. La exposición prolongada al arsénico en el agua de bebida tiene un aumento de riesgos de cáncer de piel, de pulmón, de vejiga y de riñón. Se ha notificado un riesgo mayor de cáncer de pulmón y de vejiga, de ingestión de dosis altas de arsénico en el agua de bebida con concentraciones < 50 µg de arsénico/litro (WHO, 1992).

2.5.2. CADMIO

Se considera que el riñón es el órgano más dañado en las poblaciones expuestas a la intensa inhalación al cadmio. Las enfermedades crónicas obstructivas de las vías respiratorias están asociadas a la exposición prolongada e intensa por inhalación. Hay pruebas de que esa exposición al cadmio puede contribuir al desarrollo de cáncer del pulmón aunque las observaciones en trabajadores expuestos han sido difíciles de interpretar a causa de la presencia de factores que inducen a confusión. El cadmio presente en los alimentos es la principal fuente de exposición para la mayoría de las personas. En la mayoría de las zonas no contaminadas con cadmio la ingesta diaria media con los alimentos se encuentran entre 10 y 40 µg. En zonas contaminadas se ha observado que alcanza varios cientos de µg al día (WHO, 1992).

2.5.3. PLOMO

En el ser humano, el plomo puede tener una amplia variedad de efectos biológicos según el nivel y la duración de la exposición. En altas concentraciones de plomo es un peligro para la salud provocando anemia en los niños en concentraciones superiores 40 µg/L, una disminución de la función renal y a una posible insuficiencia renal.

El plomo no parece tener efectos nocivos en la piel, en los músculos ni en el sistema inmunitario (WHO, 1995).

2.6. SÍNTESIS DE LA BIOGEOQUÍMICA DE As, Cd, Pb y Zn

La importancia de las características biogeoquímicas de los metales pesados reside en el papel que desempeñan al incorporarse en la cadena trófica y su influencia en la salud

humana como cadena. Por ello es conveniente incorporar una síntesis del papel arsénico, cadmio, plomo y zinc.

2.6.1. ARSÉNICO

El arsénico se presenta en forma libre en pequeñas cantidades, en la corteza terrestre representa el 1.8×10^{-4} % en peso. El mineral más corriente es la arsenopirita (O'Neill, 1995) del que se obtiene el elemento por calentamiento.

Es un constituyente natural de los minerales: plomo, zinc, oro y cobre, que puede liberarse durante el proceso de fundición. Los gases y el material particulado de la minería y fundiciones pueden actuar como fuentes contaminantes de arsénico (Adriano, 2001).

En los suelos está uniformemente distribuido en tipos de rocas más importantes ya que tiene gran afinidad a formar o existir en muchos minerales. Aunque los minerales y compuestos de arsénico son fácilmente solubles, la migración de arsénico está muy limitada debido a la fuerte adsorción por arcillas, hidróxidos y materia orgánica (Kabata-Pendias, A., 2001).

Los estados de oxidación más comunes del arsénico son -3, 0, +3 y +5. De ellos As^0 y As^{3+} son característicos de ambientes reductores. Los aniones complejos AsO_2^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_3^-$ son las formas móviles más comunes del arsénico, si bien la movilidad de éste en el suelo es proporcional a la cantidad de arsénico existente e inversamente proporcional al tiempo y a los contenidos en óxidos hidratados de hierro y aluminio (Kabata -Pendias, 2001).

Su toxicidad depende de la concentración de arsénico soluble, se acumula en el hígado, riñón, piel, pelo y uñas; se elimina por la orina. La ingestión de dosis crecientes habitúa en el organismo y lo hacen más resistente.

El arsénico inorgánico es cancerígeno para el hombre. Se ha observado una alta incidencia de cáncer de piel, en poblaciones que consumen agua de bebida con altas concentraciones de arsénico. Un efecto adverso significativo es la enfermedad de los pies negros, cuya incidencia aumenta con la edad y la dosis. También se ha observado aumento de la incidencia de hiper-pigmentación y queratosis. Por vía inhalatoria el efecto crítico es el cáncer de pulmón. Se ha observado un incremento de la incidencia de cáncer de pulmón en varios grupos expuestos ocupacionalmente a compuestos de arsénico inorgánico (IHOBE, 1998).

Los compuestos de arsénico se utilizan principalmente en la agricultura y silvicultura como plaguicidas y herbicidas (Adriano, 2001). Se usa también en bronce, pirotecnia, en la industria microelectrónica y en la manufactura de semiconductores.

2.6.2. CADMIO

El 1.5×10^{-5} % en peso de la corteza terrestre, no se encuentra en estado nativo. Frecuentemente se presenta en pequeñas cantidades asociado a minerales de zinc, tales como la esfalerita (ZnS).

El nivel natural de cadmio en el suelo es generalmente < 1 ppm. Puede existir de forma natural en altas concentraciones cuando se encuentra asociado a minerales de zinc o en áreas cercanas a depósitos de cadmio. Básicamente se recupera como subproducto de los procesos de fundición y refinamiento de concentrados de zinc (Adriano, 2001).

Se encuentra muy asociado con el zinc en su geoquímica ya que ambos elementos tienen estructuras iónicas y electronegatividades similares y son fuertemente, aunque el cadmio presenta una afinidad más fuerte que el zinc por el azufre (Alloway, 1995a).

La principal especie de cadmio en la solución del suelo es Cd^{2+} aunque también puede formar los siguientes iones complejos: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ junto con complejos orgánicos.

En suelos contaminados las especies de cadmio soluble predominantes es el ion libre Cd^{2+} junto con otras especies neutras como CdSO_4 o CdCl_2 , presentes en cantidades crecientes donde el pH es mayor que 6,5.

El cadmio no tiene función biológica esencial y tanto él como sus compuestos son muy tóxicos para plantas y animales (Alloway, 1995).

La concentración crítica de cadmio en la corteza renal (en el riñón) que produciría un 10% de prevalencia de proteinuria de bajo peso molecular en la población general es aproximadamente 200 mg/kg, la cual se alcanzaría tras una ingesta diaria de aproximadamente 75 g por persona durante 50 años. La tasa de absorción de cadmio varía con la fuente: 2.5 % para el procedente de los alimentos y 5% para el procedente del agua. También se ha observado en varios estudios un exceso de cáncer de pulmón entre trabajadores expuestos al cadmio (IHOBE, 1998).

2.6.3. PLOMO

Entre los metales pesados de número atómico mayor de 60, el plomo es el más abundante en la corteza de la tierra. Su concentración en suelos no contaminados no supera los 20 mg/kg (Adriano, 2001).

Aunque hay más de 200 minerales de plomo, destaca la galena (PbS , 87% Pb en peso) que forma cristales cúbicos de gran tamaño, la anglesita (PbSO_4) y la cerusita (PbCO_3). Otros minerales son, minio (Pb_3O_4), piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$), boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), crocoíta (PbCrO_4), wulfenita (PbMoO_4), etc. También se acumula con zinc y cadmio en depósitos minerales.

El plomo es muy tóxico para la ingestión (en forma de vapor, humo o polvo) provoca saturnismo que se acumula en los huesos. Como otros metales pesados el plomo se unen e inactiva los grupos SH de proteínas, inhibe la biosíntesis del grupo y puede sustituir al calcio en los huesos y en procesos bioquímicos (incluso pequeñas dosis de Pb pueden causar neurotoxicidad ya que sustituye al Ca^{2+} en las funciones nerviosas). Se han observado problemas en la reproducción, una menor supervivencia y limitaciones en el crecimiento con niveles tan bajos como 1-5,1 mg/L de Pb en agua (Alloway, 1995b).

Existen muchas fuentes de plomo y entre ellas podemos mencionar las fundiciones y actividades mineras, los abonos, las aguas residuales, tuberías, conductos, soldaduras y la contaminación procedente de los tubos de escape de los automóviles. El plomo también se usa en pinturas, vidrios, insecticidas, baterías (se emplea el metal y su óxido), municiones, recubrimiento de cables, etc.

2.6.4. ZINC

El zinc ocupa el puesto número 24 entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre. Su contenido es 70 mg/kg, estando ampliamente distribuido. La principal fuente de zinc son los minerales ZnS de los que él forma parte (esfalerita, wurtzita), en menor extensión de minerales como la smithsonita (ZnCO_3), la willemita (Zn_2SiO_4), la cincita (ZnO), la cincosita (ZnSO_4), la franklinita (ZnFe_2O_4) o la hopeita ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

El zinc es divalente en todos sus compuestos. El ion Zn^{2+} es incoloro y existe en forma hidratada en soluciones acuosas neutras y ácidas; sin embargo en solución alcalina precipita el hidróxido, pero en exceso de base dicho hidróxido se re-disuelve para formar el ion zincato, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Debido a su naturaleza anfótera, el zinc forma gran variedad de sales; los cloratos, cloruros, sulfatos y nitratos son solubles en agua mientras que los óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos y sulfuros son relativamente insolubles en agua. También forma complejos con cloruros, fosfatos, sulfatos, nitratos.

El contenido de zinc en los suelos depende de la naturaleza de la roca madre, de la materia orgánica, de la textura y del pH. En suelos no contaminados la concentración de zinc total es 10-300 mg/kg con un promedio de 50 mg/kg (Lindsay, 1972).

El zinc puede ser considerado, junto con el cadmio, como un metal muy móvil y biodisponible. Entre otros factores que afectan a la movilidad y biodisponibilidad del zinc se encuentran el pH, la materia orgánica y el potencial redox. La solubilidad del zinc es baja, a pH ácido predomina la forma Zn^{2+} alcanzando concentraciones de 10^{-4} M mientras que a pH alcalino esta concentración disminuye considerablemente (10^{-8} M) ya que precipita como $Zn(OH)_2$. La movilidad del zinc decrece con el incremento de los valores de pH.

El zinc no presenta un gran interés desde el punto de vista toxicológico. La toxicidad del zinc generalmente está limitada a casos de sobredosis accidental o usos terapéuticos de altas dosis de zinc (Adriano, 2001).

Las ingestas elevadas de zinc pueden alterar el balance del cobre, considerado importante porque deficiencias crónicas de cobre pueden producir efectos adversos al metabolismo del colesterol. También se ha asociado el descenso de los niveles de lipoproteínas de alta densidad como un efecto del zinc (IHOBE, 1998).



CAPITULO III

3.1. UBICACIÓN

El proyecto fue desarrollado en el Municipio de Colquencha que se encuentra ubicado en la provincia Aroma, del departamento de La Paz, al Sur-Oeste del altiplano paceño, se halla a 75 km de la ciudad de El Alto. La forma de acceso a este Municipio es por medio de la carretera interdepartamental La Paz - Oruro en la cual se recorre 55 km hasta el cruce Vilaque, la misma de la que se desvía por el lado derecho 20 km, hasta llegar a la capital de Colquencha que lleva el mismo nombre del Municipio, donde se encuentra la casa consistorial que alberga al Honorable Alcalde y Consejo Municipal. Las vías de acceso pueden ser transitadas durante todo el año (citado por PDM, 2011-2015).

3.2. METODOLOGÍA

El estudio de la investigación de metales pesados en suelos agrícolas y los cultivos, se requiere el conocimiento de los suelos, plantas y aguas. Para obtener esos conocimientos, se realizó la toma de muestras de suelos agrícolas del sistema manejo tradicional existente de las aynokas de la Provincia de Aroma en el Municipio de Colquencha. Para someterlas a análisis de procedimiento de extracción en los suelos agrícolas utilizando las técnicas analíticas de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, para la determinación de metales pesados (Cu, Pb, As, Zn, etc.), también conocer el grado de contaminación y tomar decisiones para su uso de la tierra.

La identificación de las principales aynokas, se realizó el relevamiento del terreno de manera que se dividió el área de acuerdo a la topografía del terreno parte alta, media y baja y uso de la tierra (según años de descanso y según la rotación).

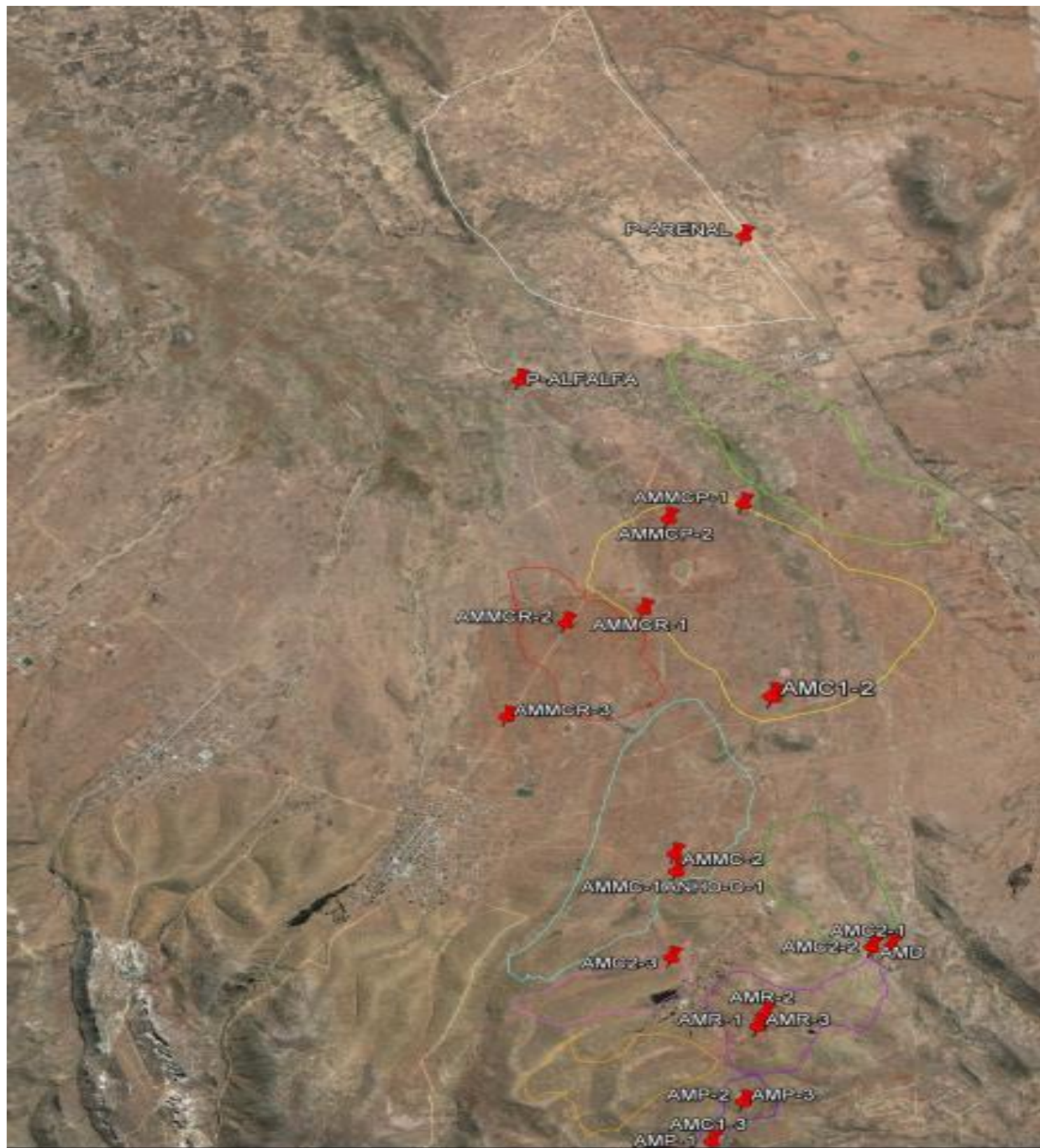
Se realizó la toma de muestras de suelos agrícolas, se registraron los datos de las coordenadas de las aynokas con un GPS, estos límites es una primera aproximación de las coordenadas de las aynokas. (Tabla 2 y Figura 4)

Tabla 2. Puntos de muestreo y denominación en el área de estudio.

Codigo	Nombre de la Aynoka	Coordenadas		Altura m.s.n.m.	Descripción
		X(19K)	Y (UTM)		
ARENAL	Aynoka perteneciente al cantón de Machacamarca.	583948	8135337	3930	Área de deposición de arena en el cantón de Machacamarca.
ALFALFA	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	581600	8133680	3930	Área donde se produce alfalfa, zona localizada en el cantón de Micaya.
AMMC-P 1 AMMC-P 2 AMMC-P 3	Aynoka perteneciente a los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha.	583637 582895	8131901 8131775	3921 3926	Los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha en etapa de siembra de papa (cada código con tres sub puntos de muestreo de acuerdo a su topografía, punto 1 parte alta, punto 2 parte media y punto 3 parte baja).
AMMC-R 1 AMMC-R 2 AMMC-R 3	Aynoka perteneciente a los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha.	582555 581781 581103	8130626 8130518 8129371	3927 3935 3035	Los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha en etapa de remoción, es decir cuando se prepara el suelo para la siembra (cada código con tres sub puntos de muestreo de acuerdo a su topografía, punto 1 parte alta, punto 2 parte media y punto 3 parte baja).
AMMC-1año D1 AMMC-D2 AMMC-D3	Aynoka perteneciente a los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha.	582577	8127259	3992	Los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha en etapa de descanso, cada código con tres sub puntos de muestreo de acuerdo a su topografía, punto 1 parte alta, punto 2 parte media y punto 3 parte

					baja).
AMC-1	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	582204	8123640	4067	Al cantón de Micaya en etapa de primer año de siembra de cebada.
AMC-2	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	582270	8123602	4080	Al cantón de Micaya en etapa de segundo año de siembra de cebada.
AMC-D	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	584572 584380	8126136 8126134	4003 4002	Al cantón de Micaya en etapa de descanso.
AMR 1 AMR 2 AMR 3	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	583184 583274 583189	8125225 8125377 8125225	4089 4095 4087	Al cantón de Micaya en etapa de remoción, es decir cuando se prepara el suelo para la siembra (cada código con tres sub puntos de muestreo de acuerdo a su topografía, punto 1 parte alta, punto 2 parte media y punto 3 parte baja).
AMP 1 AMP 2 AMP 3	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	582612 582968 582967	8123811 8124290 8124290	4072 4082 4082	Al cantón de Micaya en etapa de siembra de papa (cada código con tres sub puntos de muestreo de acuerdo a su topografía, punto 1 parte alta, punto 2 parte media y punto 3 parte baja).
ATAJADO de Micaya	Aynoka perteneciente al cantón de Micaya.	584380	8126134	4002	Área localizada en el sector de Micaya, sector donde se tiene un sistema de riego que no está siendo usado.

Figura 4: Mapa de Ubicación de puntos de muestreo en el Municipio de Colquencha en la Provincia Aroma.

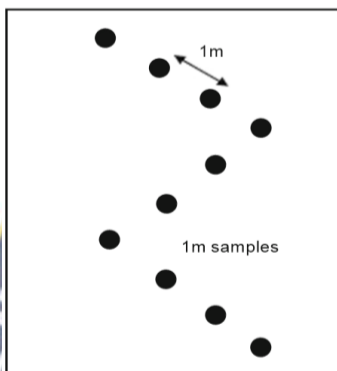


3.3. METODOLOGÍA DE MUESTREO DE SUELOS

La toma de muestras de suelos agrícolas se realizó de sistema tradicional de manejo de suelos existe en el municipio de Colquencha, se efectuó por el método de muestreo de

transecto en zigzag con la finalidad de abarcar el área más representativa de la zona localizada (Chillon, 1996). Los suelos se muestrearon a una profundidad de 30 cm (parte superficial), mezclando los cuatro puntos de una parcela para tener una muestra compuesta y representativa. (Fig. 5)

Figura 5: Método de zigzag, se mezcló los 4 puntos de una parcela para tener una muestra compuesta y representativa.



Fuente: MOE, 2002

Se colectaron un total de 27 muestras con su respectivo duplicado compuesto y representativo. Se colectaron 4 muestras de suelos en etapa de descanso, 8 muestras de suelos en etapa de primer y segundo año de siembra cebada y papa, 9 muestras de suelos en etapa de remoción para la preparación de la siembra, 1 muestra de suelo en área de deposición de arena, 1 muestra de suelo sector donde se tiene un sistema de riego que no está siendo utilizada y 1 muestra de suelo donde se produce alfalfa. Las 27 muestras de suelos se recolectaron en bolsas plásticas aproximadamente 1 kg de muestra y se codificaron, las muestras fueron transportadas al laboratorio y secadas a temperatura ambiente. Para la determinación de metales pesados totales por fluorescencia de rayos X por reflexión total, solo se trabajó con 12 muestras más 6 réplicas de la misma muestra.

Las muestras de suelos agrícolas del municipio de Colquencha fue proporcionado por el Proyecto IDH, "Manejo de la caracterización del suelo agrícola y agua de consumo/riego del Municipio de Colquencha", del Instituto de Investigaciones de Químicas perteneciente a la Carrera de Ciencias Químicas-UMSA.

3.4. INSTRUMENTACIÓN

El Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear - IBTEN, institución dependiente del Ministerio de Educación. Se encuentra por la localidad de Viacha, Provincia Ingavi, del Departamento. La Paz.

Se realizó el análisis en el IBTEN en la Unidad de Análisis de Calidad Ambiental (U.A.C.A.) para realizar el análisis por Fluorescencia de Rayos X por reflexión total FRXT para la determinación de metales pesados totales en suelos agrícolas.

El sistema de Análisis por Fluorescencia de Rayos X por reflexión total FRXT está constituido por:

- Generador de Rayos X Marca SIEMENS Modelo KRISTALOFLEX 760, con un Tubo de rayos X con ánodo de Mo.
- Detector de Si (Li). Marca CANBERRA
- Pre - Amplificador marca CANBERRA, Modelo 2008
- Fuente de alto voltaje Marca ORTEC Modelo 459
- Amplificador Modelo 672. Marca ORTEC

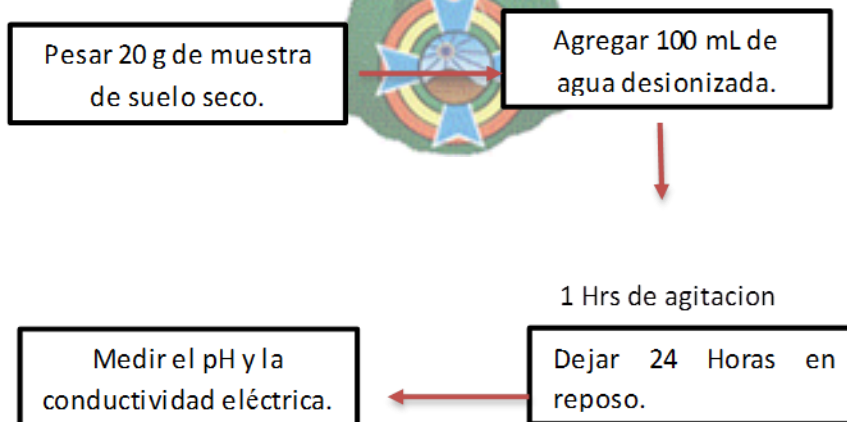
3.5. DETERMINACIÓN DE ANÁLISIS QUÍMICOS

Las determinaciones de los parámetros en los suelos utilizados corresponden a métodos estandarizados para que los datos puedan interpretarse y relacionarse con los obtenidos en otros laboratorios del país o los contenidos en la bibliografía universal.

3.5.1. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE y PH)

El parámetro de CE y pH se lo midió mediante el método del potenciómetro (Chillón, 1996), para lo cual las muestras suelo seco: agua desionizada, en una relación 1:5 previamente agitadas con la utilización del conductímetro.

Figura 6. Determinación de pH y CE en muestras de suelos agrícolas.

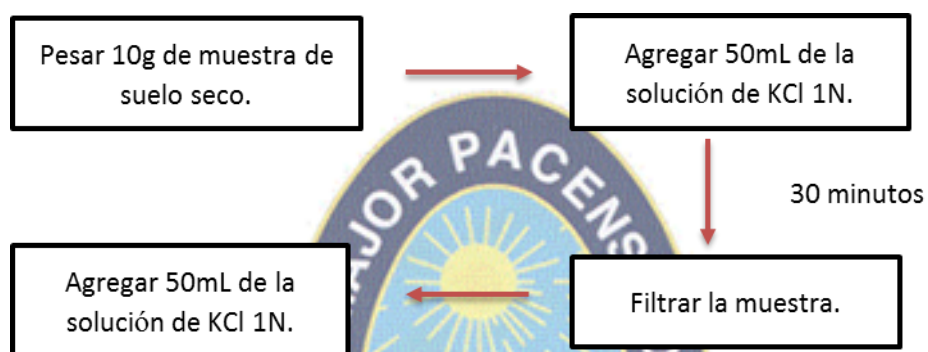


Fuente: Cori, 2016

3.5.2. DETERMINACIÓN DE (PH) CON KCl 1N

Para determinar el pH mediante el método del potenciómetro, (Chillón, 1996). Para determinar el pH en KCl, se realizó el mismo procedimiento, usando una solución de KCl 1N en lugar de agua destilada. Esto con la finalidad de comparar los resultados el pH medido con agua desionizada y el pH con KCl.

Figura 7. Determinación de pH con KCl 1N en muestras de suelos agrícolas.

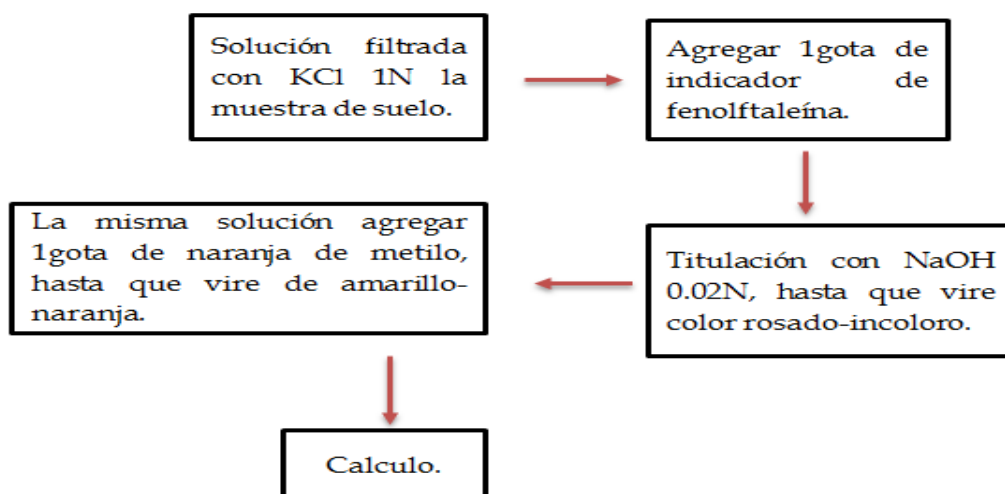


Fuente: Cori, 2016

3.5.3. DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN MUESTRAS DE SUELOS

Para determinar la acidez en muestras de suelos mediante el método del potenciómetro, (Chillón, 1996). Se realizó la extracción, usando una solución de KCl 1N. Esto con la finalidad de determinar los carbonatos y bicarbonatos en las muestras de suelos.

Figura 8. Determinación de Acidez en suelos agrícolas con KCl 1N.



Fuente: Cori, 2016

3.5.4. DIGESTIÓN DE MUESTRAS DE SUELO CON AGUA REGIA EN HORNO DE MICROONDAS

La digestión de las muestras de suelos agrícolas, se pesaron 0.5 g de suelo tamizado < 0.5 mm en los recipientes de teflón teniendo mucho cuidado de no dejar rastros en las paredes del recipiente teflón. Bajo campana agregar cuidadosamente 2 mL HNO₃ concentrado bidestilado, agitar para eliminar toda la materia orgánica, agregar 6 mL de HCl concentrado bidestilado, dejándolas reposar 5 minutos. Para la digestión se empleó un Microondas MWD Anton Paar, en el cual se programa una secuencia de digestión en tres etapas, según la tabla 3. Una vez concluida la digestión se filtraron las muestras en papel filtro Whatman N°40. Aforar la muestra filtrada en matraz aforado de 25 mL con agua 18.2.

Tabla 3. Programa del horno de microondas para la digestión en suelos agrícolas.

Potencia (Power W)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C) / Presión (Bar)
300	5	T °C: 200
500	5	P: 75bar
800	15	Tiempo: 45 min
0	20	Rotor: 6

3.5.5. PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES Y MUESTRAS CON ESTÁNDAR INTERNO

Emplear un matraz de 25 ml para la preparación de los estándares de As, Cu, Pb y Zn, como se observa en la tabla 4.

Tabla 4: Preparación de soluciones estándar multielemental de soluciones analíticas de Cu, Zn, Pb, As.

Volumen-álícuota Sol. Madre de 1000ppm Cu, Zn, Pb, As (mL)	Volumen de aforo-matraz (mL)	Conc. Final de STD de Cu, Zn, Pb, As (ppm)	Nota
0.0125	25	0.5	Emplear
0.0250	25	1.0	agua
0.0500	25	2.0	desionizada
0.0750	25	3.0	
0.1000	25	4.0	
0.1250	25	5.0	

Agregar 3 ml de muestra de suelo y 30µL de CoCl₂ de 1000 ppm como estándar interno para alcanzar una concentración de 10 ppm. El mismo procedimiento se debe preparar

el estándar multielemental de As, Pb, Cu y Zn, agregando los 30 µL de CoCl₂ de 1000 ppm como estándar interno, para alcanzar una concentración de 10 ppm. Como se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Preparación de la muestras de suelo agrícola.

Volumen-álícuota de STD y muestra de suelo	Volumen-álícuota STD interno de CoCl ₂	Nota
3 mL	0.030 mL	Tubos de ensayo

3.6. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

Para la calibración del equipo de FRX por reflexión total se obtuvo inicialmente la curva de calibración (cuentas/seg vs Intensidad de corriente mA) para la linealidad.

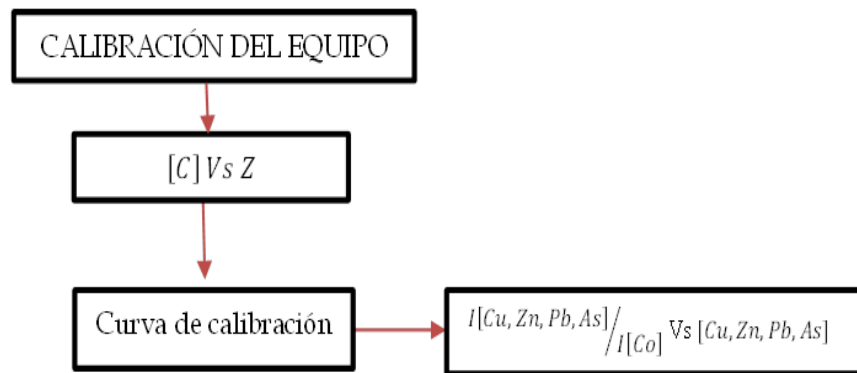
El intervalo de intensidad de corriente seleccionado es el que satisface el criterio de la linealidad. Como se observa con la ecuación 5 se calculó el límite de detección para As, Cu, Zn y Pb. Utilizando la relación propuesta (Filho, 1999).

$$LOD_i = \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t} * \frac{C_{Co}}{I_{Co}S_i}} \dots \dots \dots (5)$$

Dónde:

(BG) es la intensidad en cuentas por segundo del elemento i en la muestra. es la concentración en ppm (partes por millón) del estándar interno (Co). es la intensidad en cuentas por segundo correspondientes al Co. Si es la sensibilidad relativa del sistema para el elemento i.

Figura 9. Determinación de límite de detección y curva de calibración en el Equipo de Fluorescencia de Rayos X por reflexión.

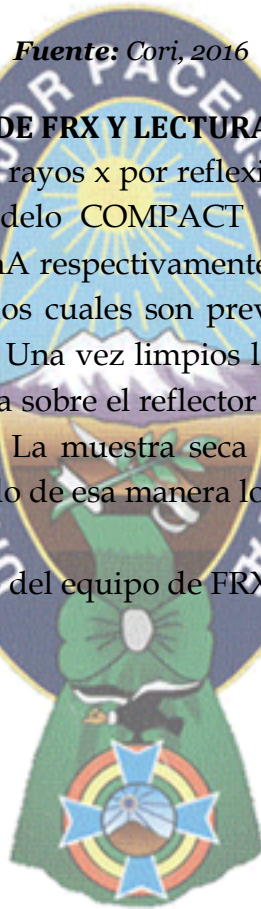


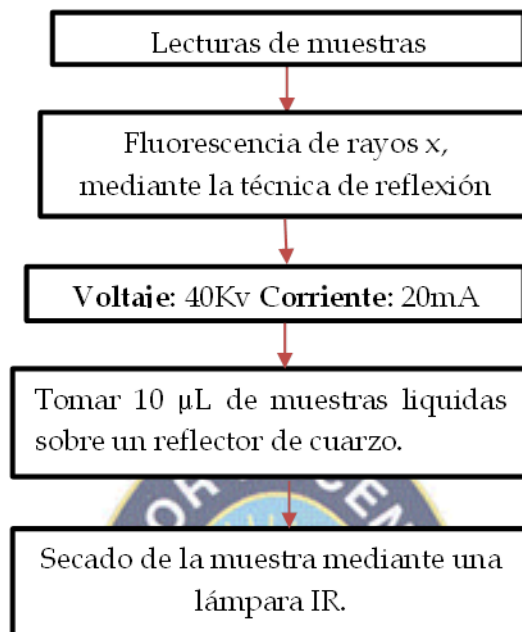
Fuente: Cori, 2016

3.6.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE FRX Y LECTURAS DE LAS MUESTRAS

Para el análisis de fluorescencia de rayos x por reflexión total se utilizó un generador de rayos x ITAL STRUCTURES modelo COMPACT 3k5, cuyos rangos operativos de voltaje y amperaje son 40kv y 20mA respectivamente. Para las lecturas de las muestras se utilizan reflectores de cuarzo, los cuales son previamente preparados mediante un procedimiento de lavado especial. Una vez limpios los reflectores de cuarzo se colocan una alícuota de 10 μ L de la muestra sobre el reflector la cual es secado bajo una lámpara de infrarrojo durante 10 minutos. La muestra seca se deja enfriar durante 5 minutos para su posterior lectura obteniendo de esa manera los espectros.

Figura 10. Descripción del manejo del equipo de FRX para las lecturas de las muestras.





Fuente: Cori, 2016



CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La tabla 6 muestra los resultados obtenidos para los análisis físico-químicos de las muestras de suelos agrícolas de las aynokas de Colquencha, Marquiviri, Machacamarcá y Micaya.

Tabla 6. Propiedades físicas y químicas de muestras de suelos en las aynokas de Colquencha, Marquiviri, Machacamarcá y Micaya.

Código	Propiedad física	Propiedades químicas											
		* Clase textural	**pH	**pH (KCl)	**CE	* Ca	* Mg	* Na	* K	* Total de bases	* MO	* N	* P
		(H ₂ O)	μS/cm	meq/100 g suelo seco						%		mg/L	
AMMC-D-1	FA	6,2	5,04	37,2	0,66	0,02	0,09	0,15	0,24	1,83	0,07	0,34	
AMMC-D-2	FYA	6,15	4,87	19,07	0,82	0,06	0,07	0,19	0,26	0,59	0,05	0,36	
AMMC-D-3	FY	6,5	5,21	28,8	1,35	0,08	0,2	0,18	0,38	1,61	0,2	2,15	
AMMC-P-1	FA	6,25	4,72	38,5	0,47	0,03	0,11	0,12	0,23	1,81	0,04	1,91	
AMMC-P-2	FA	6,19	5,17	25,2	0,76	0,06	0,1	0,11	0,21	2,14	0,02	0,44	
AMMC-P-3	FA	5,89	4,99	27,4	0,38	0,04	0,2	0,13	0,33	2,01	0,06	0,79	
AMMC-R-1	F	5,96	5	84,8	0,96	0,08	0,14	0,18	0,32	2,59	0,12	0,5	
AMMC-R-2	FYA	6,12	4,89	50,6	0,7	0,06	0,06	0,19	0,25	1,63	0,42	0,46	
AMMC-R-3	FYA	6,21	5,17	38,1	0,94	0,05	0,14	0,13	0,27	2,1	0,06	0,26	
AMR-1	FA	6,1	5,07	24,2	0,73	0,03	0,15	0,15	0,3	2,96	0,11	0,46	
AMR-2	F	6,02	5	31,4	0,65	0,03	0,15	0,11	0,26	1,62	0,1	0,38	
AMR-3	F	5,95	4,94	38,9	1,24	0,1	0,19	0,18	0,37	2,9	0,13	0,54	
AMP-1	F	6,18	5,11	23,3	0,75	0,03	0,08	0,09	0,16	1,12	0,19	0,43	
AMP-2	F	5,88	5,1	38,8	1,3	0,05	0,09	0,11	0,2	2,91	0,13	0,31	
AMP-3	FA	6,03	4,84	25,5	0,76	0,05	0,16	0,13	0,29	2,51	0,08	0,33	
AMC1-1	FY	6,21	5,56	28,7	1,9	0,06	0,2	0,17	0,37	2,9	0,11	0,25	
AMC1-2	FY	5,89	4,73	17,34	0,99	0,03	0,15	0,12	0,27	2,49	0,12	0,84	
AMC1-3	FY	6,01	5,17	43,9	1,19	0,04	0,08	0,16	0,24	3,11	0,06	0,73	
AMC2-1	FYA	5,95	4,92	13,04	0,55	0,03	0,13	0,09	0,22	2,16	0,07	0,14	
AMC2-2	FA	6,07	5,02	17,39	0,96	0,06	0,03	0,14	0,17	2,23	0,07	0,29	
AMC2-3	FA	6,24	5,01	29,8	0,67	0,03	0,15	0,1	0,25	2,68	0,08	0,3	

AMD-1	F	6,28	5,04	33,6	0,8	0,04	0,11	0,16	0,28	0,31	0,06	0,51
AMD-2	FYA	6,48	5,27	29,8	0,95	0,08	0,06	0,14	0,2	2,66	0,31	1,86
AMD-3	F	6,49	5,11	28,9	1,06	0,07	0,15	0,23	0,38	2,49	0,1	0,43
ARENAL	AF	6,73	5,21	24	0,33	0,06	0,05	0,06	0,12	1,15	0,03	0,15
ATAJADO	F	6,84	5,85	38,6	0,82	0,17	0,11	0,11	0,22	2,41	0,09	2,57
ALFALFA	YL	6,48	5,22	97,4	2,84	0,32	0,49	0,4	0,89	2,98	0,69	1,09
MRC		6.75	5.56	172								

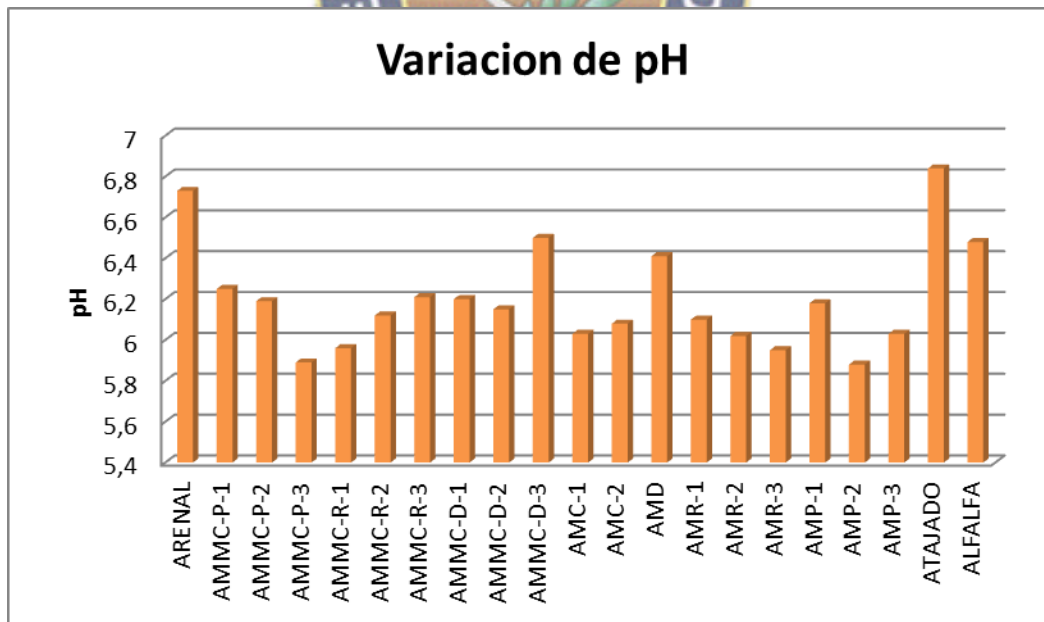
* Los análisis físico-químicos de suelos agrícolas se realizaron en el Instituto de Investigaciones de Hidroquímica perteneciente a la Carrera de Ciencias Químicas-UMSA del proyecto IDH.

** Los análisis químicos se realizaron en el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear – IBTEN.

4.1. INTERPRETACIÓN DEL pH

Según los resultados de variación de pH en la figura 1 se observa en la parte alta, media y baja. El pH medido en la parte alta de los códigos AMMCP-1, AMMCR-1, AMMCD-1, AMC-1, AMR-1 y AMP-1, de los cantones de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, los valores de pH están de (5.9-6.2), lo cual estos suelos agrícolas presentan un pH moderadamente ácidos (Colquencha, 2016).

Figura 11: Variación de pH de los cantones de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya.



Los resultados de pH en la parte media AMMCP-2, AMMCR-2, AMMCD-2, AMC-2, AMR-2 y AMP-2 de los cantones de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, los valores de pH están de (5.8-6.2), estos suelos agrícolas presentan un pH moderadamente ácidos (Colquencha, 2016).

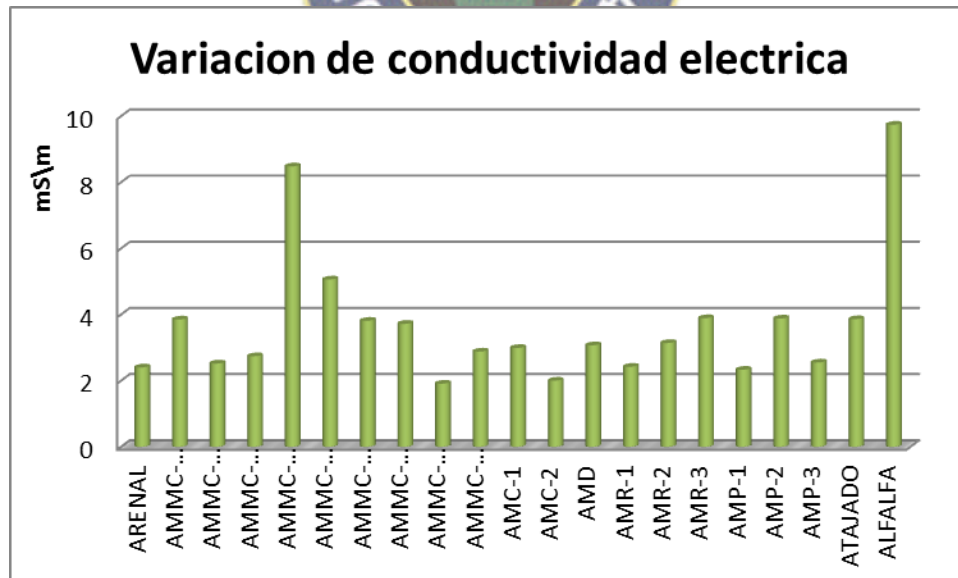
Los resultados de pH en la parte baja AMMCP-3, AMMCR-3, AMMCD-3, AMC-3, AMR-3 y AMP-3 de los catones de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, los valores de pH están de (5.8-6.5), lo cual estos suelos agrícolas presentan un pH moderadamente ácido (Colquencha, 2016).

Los resultados de pH del arenal, atajado y alfalfa que está en el cantón de Machacamarca y Micaya, los valores de pH están (6.6-6.8), lo cual estos suelos agrícolas presentan un pH neutro, por lo cual son adecuados para la mayoría de los cultivos, según la norma (NOM-021-REC-NAT-2000).

4.2. INTERPRETACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE)

Los resultados de la determinación de la conductividad eléctrica (Tabla 6) muestra que en la parte alta del cantón de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, existe un aumento de conductividad eléctrica (CE) de 2,3 a 3,8 mS/cm), lo cual estos suelos presentan una CE poco salino para las muestras AMMCP-1, AMMCD-1, AMC-1, AMR-1 y AMP-1. Que indican que son suelos sin problemas de acumulación de sales y por lo tanto son aptos para la mayoría de los cultivos (Colquencha 2016).

Figura 12: Variación de conductividad eléctrica de los cantones de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya.



Por otro lado, en la parte alta las muestras del código AMMCR-1 y ALFALFA, estos suelos presentan una (CE) muy salino de 8,5 a 9,7 mS/cm son suelos que presentan mayor concentración de sales y por tanto son aptos para los cultivos. En la parte media del cantón de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, existe una conductividad eléctrica (CE) en el rango de (2,0 - 5,0 mS/cm), mostrando una baja CE y por tanto poco salino a moderadamente salino, son suelos sin problema de acumulación de sales y son aptos para los cultivos ya que no presenta acumulación de sales (Colquencha 2016).

Además, en las muestras de la parte baja del cantón de Machacamarca, Marquiviri, Colquencha y Micaya, existe una CE de 2,0 - 4,0 mS/cm, estos suelos presentan una clasificación de poco salino, son suelos sin problema de acumulación de sales y son aptos para la mayoría de los cultivos (Colquencha 2016).

El zonas del arenal y el Atajado, presentan una (CE) poco salino de 2,4 - 8,9 mS/cm, son suelos sin problema y son aptos para los cultivos ya que no presenta acumulación de sales según reporta Vázquez y Bautista (1993).

4.3. INTERPRETACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGANICA, NITROGENO TOTAL Y FOSFORO DISPONIBLE

Según la clasificación de Villarroel (1988), el contenido de materia orgánica en estos suelos corresponde a la categoría baja (0,59%) hasta media (3,11%); por otro lado, en toda esta aynoka AMC es donde se encontró un mayor % de MO en relación a las demás aynokas (AMR, AMP y AMD).

El contenido de nitrógeno total se encuentra en el rango de 0,02 - 0,42% es muy bajo, el fósforo disponible se encuentra en el (0,15 - 2,15 ppm) mostrando que estos contenidos son muy bajos. De acuerdo a los valores obtenidos, estos suelos presentan una fertilidad baja, según la valoración planteada por Sánchez (1996) (Tabla 6).

4.4. INTERPRETACIÓN DE LA CALIBRACION CON LA TECNICAS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

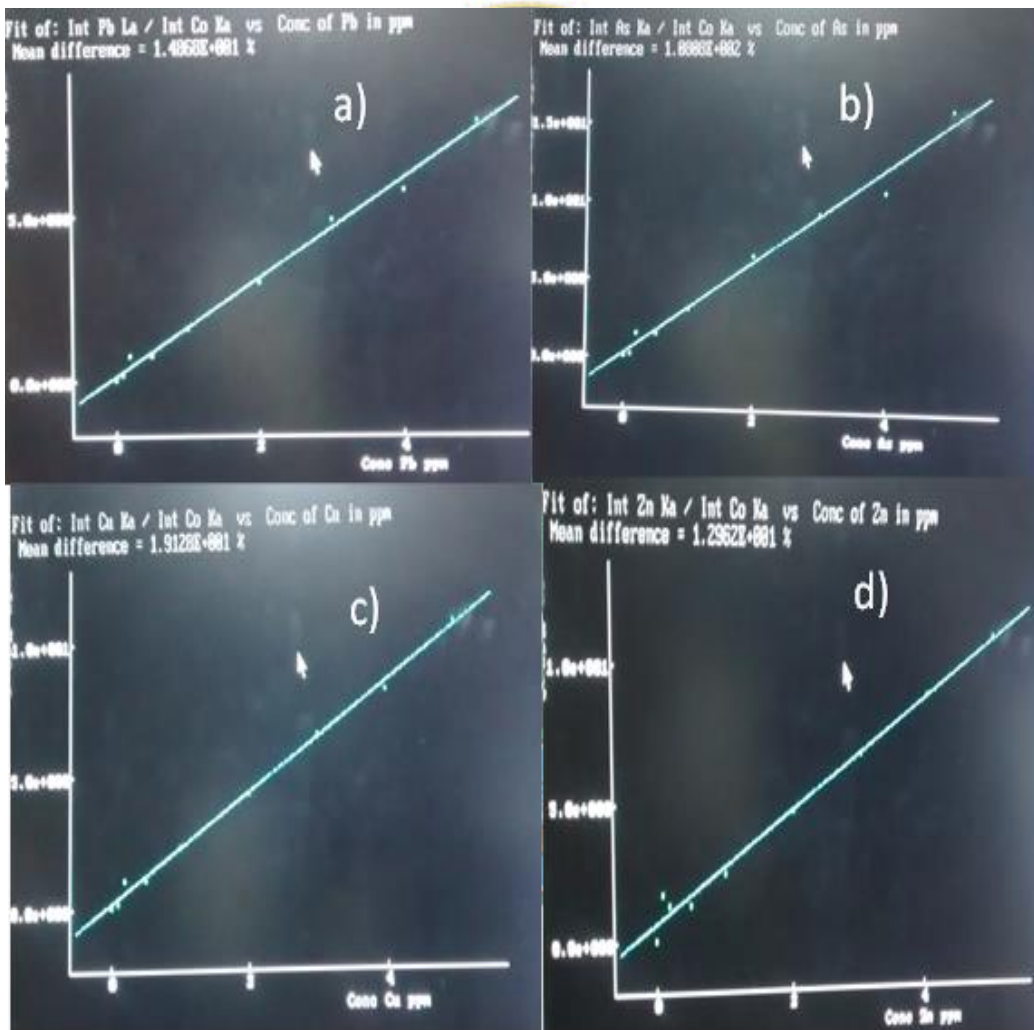
La información proporcionada por la Figura 13 nos muestra que las rectas de calibración de los analitos analizados (Pb, As, Cu, Zn) en este estudio muestran coeficientes de correlación $R \geq 0,99$ que son comparables con otros estudios con la misma técnica no destructiva en suelos.

4.5. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS PORFRXT EN LAS AYNOKA DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA

La concentración de Pb figura 14 (Tabla 7) en la parte alta de los códigos de AMMCP-2, AMMCR-1 y AMMC 1año D-2 de los cantones de Machacamarca, Marquiviri y

Colquencha, muestran un rango de concentración de Pb total de 2,765–31,391 mg/kg, estos suelos presentan una concentración normal de Pb, ya que están dentro del rango permitido según la expone Bowie y Thornton (1985) para suelos, además comparado con los suelos de las zonas mineras de Oruro (49 mg/kg valor medio) y la promedio mundial (15 - 25 mg/kg) (Ramos, 2014), se encuentra por debajo de los valores de Oruro y por encima de la promedio mundial.

Figura 13: Curva de calibración de los estándares de Pb, As, Cu, Zn, por Fluorescencia de Rayos X por reflexión total.



Fuente: Cori, 2016

Figura 14: Concentraciones de metales pesados (Pb, As, Zn, Cu), en concentraciones de (mg/kg), en los cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

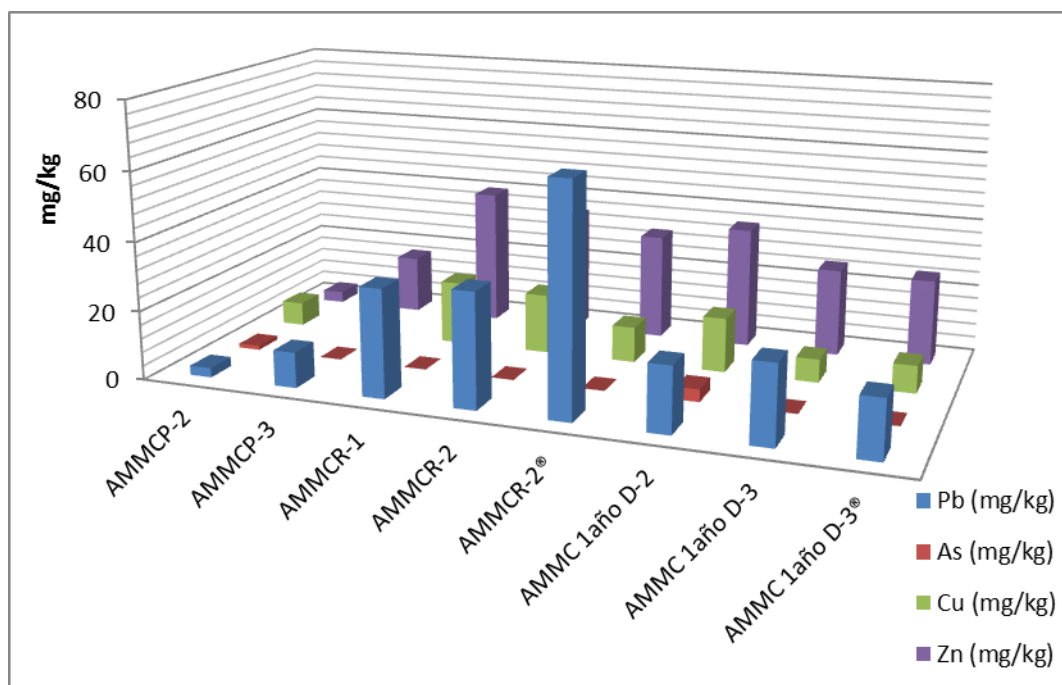


Tabla 7: Determinación de concentraciones de metales pesados Pb, As, Zn y Cu (mg/kg) en el cantón de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

Cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha				
CODIGO	Pb	As	Cu	Zn
AMMCP-2	2,765	1,185	6,961	3,308
AMMCP-3	10,322	<LD	8,099	16,989
AMMCR-1	31,391	<LD	18,509	39,880
AMMCR-2	33,276	<LD	17,451	35,199
AMMCR-2®	65,743	<LD	10,446	30,891
AMMC 1año D-2	19,040	3,650	15,933	35,417
AMMC 1año D-3	22,858	<LD	6,828	25,579
AMMC 1año D-3®	16,904	<LD	8,056	25,009
Límite de detección	ND	ND	*12 ppb	*13 ppb
Bowie y Thornton	10 - 150	<5 - 40	2 - 60	25 - 200

*Muñoz Gosálvez, 2013. ND, no determinado

La concentración de Pb en la parte alta para AMMCP-3, AMMCR-2 y AMMC 1año D-3 comparados con la parte baja, muestran que en la parte baja las concentraciones son mayores que en la parte alta.

Las concentraciones de Pb en la parte baja están en el rango de 10,322 - 65,743 mg/kg, presentando valores normales de concentración de Pb, ya que están dentro del rango permitido (Bowie y Thornton, 1985) no siendo problema para el suelo ni para los cultivos; pero estos resultados nos muestra que la acumulación de este metal pesado se van acumulando en la parte baja, lo cual puede aumentar la concentración de Pb.

La concentración de As en la parte alta para AMMCP-2 y AMMC 1año D-2, nos muestra un rango de concentración de As de 1,185 - 3,650 mg/kg, lo cual no son un problema para el suelo, ya que la concentración de As está por debajo del rango (Bowie y Thornton, 1985).

La concentración de As en la parte alta y baja para AMMCR-1, están por debajo del límite de detección 0,9 mg/kg (Tabla 7). Los resultados de concentración de As muestran resultados negativos que indica que solo se detecta el efecto de Compton dando como resultado menor al LD.

La concentración Cu en la parte alta AMMCP-2, AMMCR-1 y AMMC 1año D-2, según los resultados muestran un rango de concentración de 6,961 - 18,509 mg/kg, que según los datos reportados por Bowie y Thornton (1985) indica que no son un problema para los cultivos ya que la concentración de Cu está por debajo del rango (Bowie y Thornton, 1985)

Los resultados de concentración de Cu en la parte baja AMMCP-2, AMMCR-2 y AMMC 1año D-3, nos muestran un rango de concentración de 6,828-17,451 mg/kg, la concentración de Cu está dentro del rango permitido y no es un serio problema para los cultivos. Comparando los resultados en la parte alta y baja, hay mayor concentración de Cu en la parte baja. Posteriormente estos suelos con el tiempo pueden llegar a acumularse en mayor concentración y degradar los suelos.

La concentración de Zn en la parte alta AMMCP-2, AMMCR-1 y AMMC 1año D-2, según los resultados de concentración de Zn muestran un rango de 3,308 - 39,880 mg/kg, la concentración de Zn en suelos agrícolas están dentro del rango permitido, no siendo un serio problema para los cultivos.

La concentración de Zn en la parte baja AMMCP-3, AMMCR-2 y AMMC 1año D-3, según los análisis la concentración de Zn en suelos están en el rango de 16,989- 35,199 mg/kg, la concentración de Zn es normal en los suelos, siendo aptos para diferentes cultivos. Comparando los resultados en la parte baja hay mayor acumulación de Zn que en la parte alta. Posteriormente estos suelos con el tiempo se pueden llegar a acumular y

degradar estos suelos haciendo que disminuya la fertilidad de los suelos. (Bowie y Thornton, 1985).

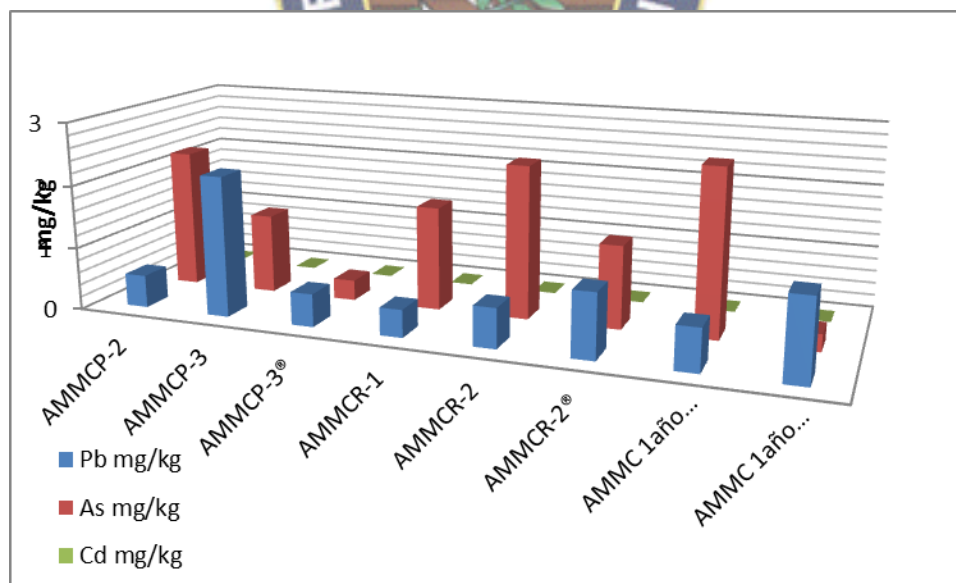
4.6. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR HORNO DE GRAFITO EN LAS AYNOKA DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA

Posteriormente se determinó la concentración de As utilizando otra técnica de absorción atómica horno de grafito (GF - 850), ya que este equipo es más sensible determinando en concentraciones de ppb.

En la figura 15, se observa los resultados de concentración para As, Pb y Cd, en la parte alta y baja de los suelos agrícolas en el municipio de Colquencha.

La concentración de plomo en la parte alta es de 0,438 - 0,674mg/kg, lo cual muestra que el rango está por debajo del rango para suelos.

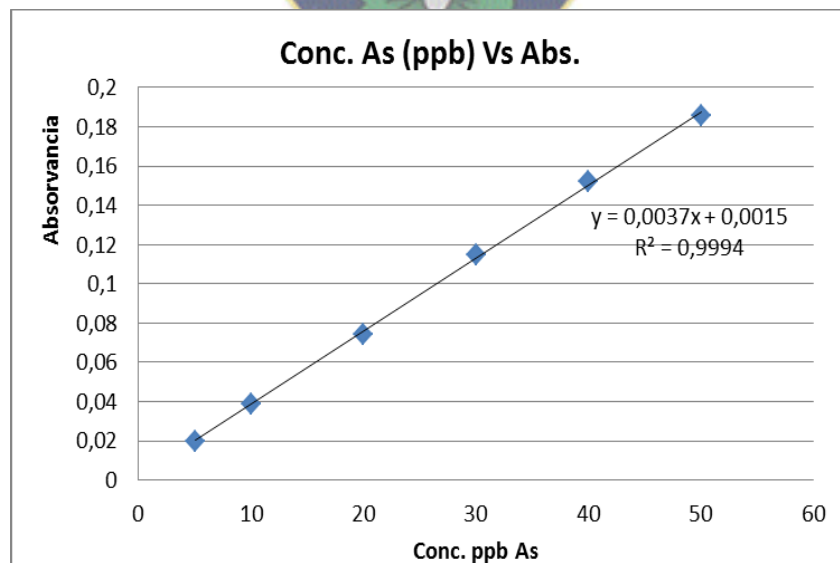
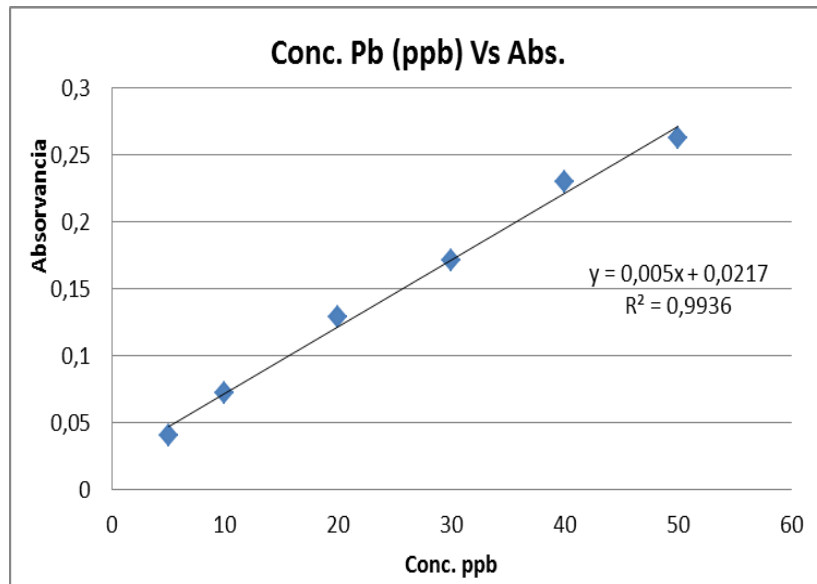
Figura 15: Resultados de concentración de Pb, As y Cd en suelos agrícolas de los cantones de Machacamarca, Marquiviri y Colquencha, por Absorción Atómica Horno de Grafito (GF - 850).



El rango de concentración de As en la parte alta de las aynokas es de 2 - 2,6mg/kg, la concentración de As es normal para suelos. Siendo aptos para cualquier cultivo. Mientras que los contenido de As en la parte alta es de 1,652-2,629mg/kg.

El rango de concentración de As en la parte baja es de 0,325 – 2,429 mg/kg), mostrando que la concentración de As es por debajo del rango normal para suelos. Comparando los resultados en la parte alta y baja, en la parte baja hay mayor acumulación de concentración de plomo, mientras que en la parte alta hay mayor acumulación de arsénico.

Figura 16: Curva de calibración de los estándares de As y Pb, por absorción atómica Horno de Grafito (GF - 850).



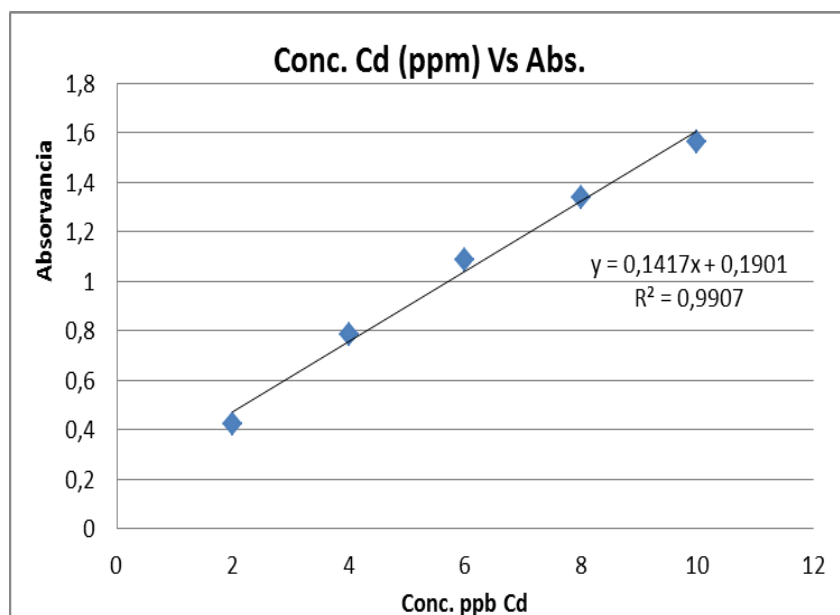


Tabla 8: Resultados de metales pesados As, Cd, Pb en concentraciones de (ug/l), en el cantón de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha por Absorción Atómica Horno de Grafito (GF - 850).

Cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha.					
CODIGO	FD	Pb ug/L	FD	As ug/L	Cd ug/L
AMMCP-2	5	10.41	5	44.47	<LD
AMMCP-3		44.76	5	25.53	<LD
AMMCP-3®	5	10.51	5	6.537	<LD
AMMCR-1	5	8.817	10	33.22	<LD
AMMCR-2	5	12.62	5	48.63	<LD
AMMCR-2®	5	20.58	5	26.47	<LD
AMMC 1año D-2	5	13.51	5	52.66	<LD
AMMC 1año D-3	5	25.84	5	5.552	<LD
Límite de detección		1,5ppb		1,5ppb	0,2ppb

Tabla 9: Resultados de conversión de (mg/kg), de metales pesados As y Pb en el cantón de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha por Absorción Atómica.

Cantones de Machacamarca, Marquirivi y Colquencha.		
CODIGO	Pb mg/kg	As mg/kg
AMMCP-2	0,518	2,215
AMMCP-3	2,233	1,272
AMMCP-3®	0,523	0,325
AMMCR-1	0,438	1,652

AMMCR-2	0,63	2,429
AMMCR-2®	1,024	1,317
AMMC 1año D-2	0,674	2,629
AMMC 1año D-3	1,288	0,277

4.7. COMPARACION DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR FRXT vs HORNO DE GRAFITO (AA)

Los resultados de concentración de Pb en suelos agrícolas por FRXT, muestran que las concentraciones de estos metales son mayores en comparación de la técnica de horno de grafito. Comparando los resultados de concentración de As salieron mayor con la técnica de FRXT a comparación de la técnica de horno de grafito, para las aynokas de AMMD 1año-2, esto se debe a que se realizó una extracción previa con la mezcla HNO₃:HCl (1:3) que no destruye la matriz de la estructura cristalina de cuarzo donde estos analitos podrían estar en mayor proporción.

4.8. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS FRXT EN LA AYNOKA DE MICAYA

Observando la figura 17, la concentración de Pb, As, Cu, Zn mg/kg en la parte alta y baja en las aynokas de Micaya por FRXT.

Se ha determinado que la concentración de Pb en la zona alta de AMC1-1 de las aynokas de Micaya, la concentración de Pb es alta (60,671 mg/kg), esto se debe a que el Pb no se encuentra en su forma biodisponible presentando mayor acumulación, comparando con los valores de bibliografía estos valores están considerados normales para suelos y se encuentran dentro del rango permitido (Bowie y Thornton, 1985). La concentración de Pb en la zona baja para AMC1-2, AMD-3, AMR-3, AMP-3 y Atajado están en el rango de 29,187-51,900 mg/kg, esto se podría deber a que el Pb en la zona baja se encuentre más disponible en comparación a la zona alta y podrían ser adsorbidos por los cultivos. La concentración de Zn en las zonas altas para AMC1-1 presenta un valor de 63,339mg/kg, esto se debería a que en la zona alta el Zn estaría en una forma no biodisponible para las raíces de las plantas en las aynokas de Micaya. Mientras que la concentración de Zn en las zonas baja para AMC1-2, AMD-3, AMR-3, AMP-3 y Atajado, están en el rango de concentración de 25,878 - 42,735 mg/kg, estas bajas concentraciones se debería a que el Zn en la zona baja está presente en el suelo en una forma biodisponible por las raíces de las plantas.

La concentración de Cu para AMC1-1, en la zona alta es de 20,454 mg/kg mientras en la parte baja para AMC1-2, AMD-3, AMR-3, AMP-3 y atajado es menor, esto se debe posiblemente a que el Cu está presente en una forma biodisponible en la zona baja para los cultivos y este es adsorbido por ser micronutriente esencial. Los valores de Cu están

dentro del rango permitido según los valores considerados para suelos (Bowie y Thornton, 1985).

Figura 17: Determinación de concentraciones de metales pesados de (Pb, As, Zn, Cu), en (mg/kg), en el canton de Micaya por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

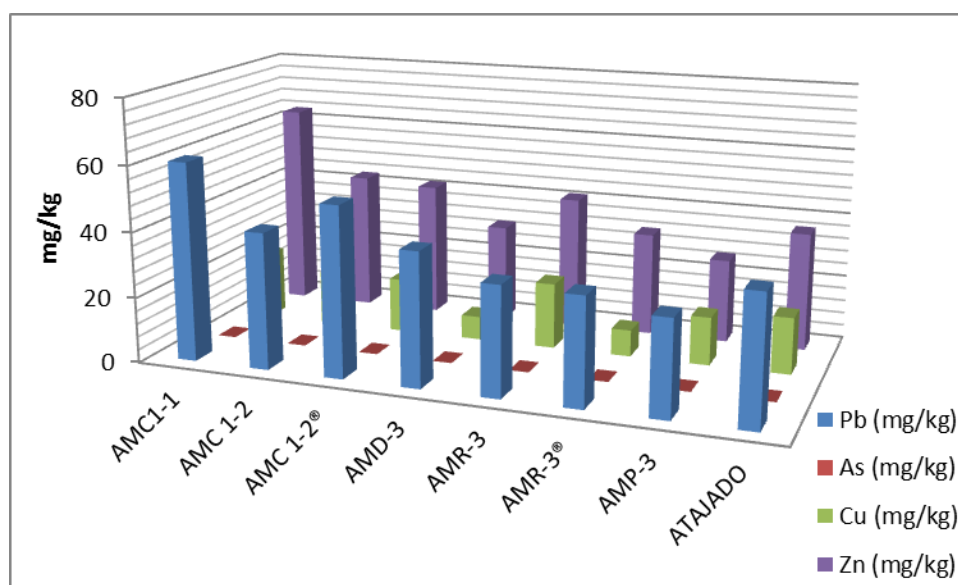


Tabla 10: Concentraciones de metales pesados Pb, As, Zn y Cu en el cantón de Micaya por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

Cantón de Micaya				
CODIGO	Pb mg/kg	As mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
AMC1-1	60,671	<LD	20,454	63,339
AMC 1-2	41,649	<LD	16,285	42,735
AMC 1-2®	51,900	<LD	16,723	41,411
AMD-3	40,704	<LD	7,244	30,010
AMR-3	33,425	<LD	20,222	41,082
AMR-3®	32,879	<LD	8,170	31,894
AMP-3	29,187	<LD	14,816	25,878
ATAJADO	38,906	<LD	17,303	36,385

Los resultados obtenidos para As en los suelos agrícolas FRXT muestran valores por debajo del límite de detección, por lo que no se pudo realizar una interpretación.

4.9. INTERPRETACIÓN DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR HORNO DE GRAFITO EN LAS AYNOKA DE MICAYA.

Figura 18: Resultados de concentración de Pb y As en mg/kg, suelos agrícolas de Micaya, por Absorción Atómica Horno de Grafito (GF-850).

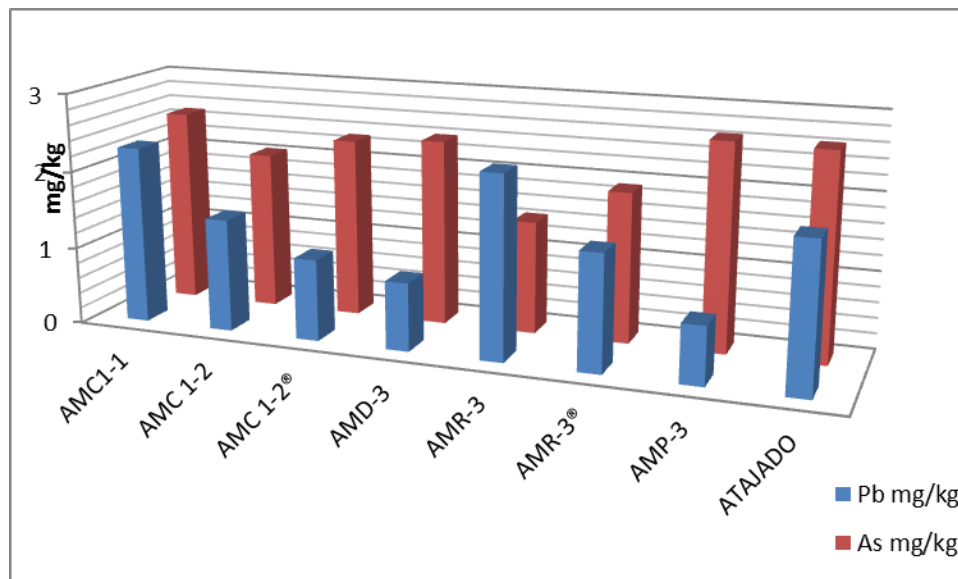


Tabla 11: Determinación de metales pesados Pb, As y Cd en el cantón de Micaya por Absorción Atómica Horno de Grafito (GF -850).

Cantón de Micaya					
CODIGO	FD	Pb ug/L	FD	As ug/L	Cd ug/L
AMC1-1	5	45,80	5	50,37	<LD
AMC 1-2	5	29,08	5	40,94	<LD
AMC 1-2®	5	20,99	5	46,32	<LD
AMD-3	5	17,58	5	48,13	<LD
AMR-3	5	47,16	10	29,23	<LD
AMR-3®	5	29,99	10	38,82	<LD
AMP-3	5	14,9	5	53,23	<LD
ATAJADO	5	37,75	5	52,77	<LD

Tabla 12: Resultados de conversión de concentraciones (mg/kg), de metales pesados As y Pb en el cantón de Micaya.

Cantón de Micaya		
CODIGO	Pb mg/kg	As mg/kg
AMC1-1	2,283	2,511

AMC 1-2	1,448	2,038
AMC 1-2®	1,048	2,312
AMD-3	0,874	2,393
AMR-3	2,336	1,448
AMR-3®	1,489	1,928
AMP-3	0,742	2,652
ATAJADO	1,883	2,632

Observando la figura 18, la concentración de Pb, As, Cd mg/kg en la parte alta y baja en las aynokas de Micaya por Horno de Grafito (GF-850).

Los resultados obtenidos en la zona alta para Pb y As de AMC1-1 por Horno de Grafito es 2,283 mg/kg para Pb y 2,511 mg/kg para As, esto se debe a que en la zona alta hay mayor acumulación de Pb y As, lo cual no es biodisponible.

Los resultados en la zona baja para el Pb AMC1-2 es 1,448 mg/kg y para As es 2,038 mg/kg que no difiere de la parte alta; en el caso de Pb esto se debería a que en la zona baja el Pb está en una forma más biodisponible. Comparado con los valores reportados por Bowie y Thornton (1985) las concentraciones de Pb y As no están en el rango de concentraciones catalogadas como tóxicos para los suelos de las aynokas de Micaya, lo cual indica que son aptos para los cultivos.

Los resultados de Pb en las aynokas de Micaya para AMD-3, AMR-3, AMP-3 y Atajado muestran un rango de concentración de 0,874-2,336 mg/kg, estos resultados obtenidos se encuentran dentro del rango permitido para suelos reportado por Bowie y Thornton (1985), lo cual muestra que son aptos para los cultivos.

Los resultados obtenidos para As en las aynokas de Micaya para AMD-3, AMR-3, AMP-3 y Atajado el rango de concentración es de 1,448-2,652 mg/kg, en la zona baja la concentración de As es mayor que en las partes altas, es posible este analito puede estar acumulándose por la presencia de arcillas ya que estos metales no son biodisponibles.

Los resultados de Cd en las aynokas de Micaya, se encuentran por debajo del límite de detección.

4.10. COMPARACION DE LOS CONTENIDOS DE METALES PESADOS DETERMINADOS POR FRXT vs HORNO DE GRAFITO (AA)

Los resultados de concentración de Pb en suelos agrícolas por FRXT, muestran que las concentraciones de Pb de estos metales salieron mayor a comparación de la técnica de horno de grafito, esto se debe a que se realizó una extracción previa con la mezcla

HNO₃:HCl (1:3) que no destruye la matriz de la estructura cristalina de cuarzo donde estos analitos podrían estar en mayor proporción.

Las concentraciones de As por FRXT, salieron por debajo del límite de detección (< LD), esto debe a la interferencia del pico de Fe que presenta con mayor de intensidad en el espectro, posteriormente se realizó las lecturas con la técnica de Horno de Grafito (GF-850). Comparado con los valores reportados por Bowie y Thornton (1985) las concentraciones de As no están en el rango de concentraciones catalogadas como tóxicos para los suelos de las aynokas de Micaya, lo cual indica que son aptos para los cultivos.

4.11. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS POR FRXT DE LAS AYNOKAS DE MACHACAMARCA, MARQUIVIRI Y COLQUENCHA, EN ETAPA DE DESCANSO, PAPA Y REMOCIÓN

Según los resultados de las aynokas en etapa de remoción (Tabla 13) es decir para los suelos en etapa de preparación de la siembra y descanso, la concentración de Pb son mayores, eso quiere decir que en las aynokas de remoción y descanso la acumulación de estos elementos son mayores lo cual no se encuentran biodisponibles; comparando los resultados en las aynokas de papa la concentraciones de Pb son menores, eso quiere decir que las concentraciones de este analito podrían estar disponibles para las raíces de los lo cual son adsorbidos. Los resultados de las aynokas en etapa de remoción y descanso la concentración Zn y Cu son mayores eso se debe a que no hay procesos de asimilación solo de acumulación por la no presencia de cultivos. La concentración de As en la etapa de descanso es mayor lo cual no se encuentran disponibles, mientras que en las aynokas de papa la concentración de As es menor, lo cual podría estar disponible en los cultivos de las aynokas de papa por la actividad bacteriana en los suelos agrícolas.

Tabla 13. Contenido de metales pesados determinados por FRXT en suelos con cultivo de papa, remoción y descanso

Aynokas/Cultivos	Pb mg/kg	As mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
AMMC-2/papa	2,765	1,185	6,961	3,308
AMMC-3/papa	10,322	<LD	8,099	16,989
AMMC-1/remoción	31,391	<LD	18,509	39,880
AMMC-2@/remoción	65,743	<LD	10,446	30,891
AMMC-2/1año descanso	19,040	3,650	15,933	35,417
AMMC-3/1año descanso	22,858	<LD	6,828	25,579

AMMC-3®/1año descanso	16,904	<LD	8,056	25,009
-----------------------	--------	-----	-------	--------

4.12. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS POR FRXT DE LAS AYNOKAS DE MICAYA

Según los resultados de las aynokas de cebada 1 año, 2 año, descanso y atajado que es un sistema de riego (Tabla 14), la concentración de Pb es mayor en comparación con las aynokas de papa, esto se podría deber a que de alguna manera el Pb se estaría acumulando. En las aynokas de cebada se encuentra la mayor acumulación de Pb, lo cual no está siendo disponible ya que presenta en la textura que estos suelos son arcillosos y presente la retención de Pb. La concentración de Cu para las aynokas cebada y remoción, las concentraciones son mayores esto se debe a la acumulación, mientras que la concentración de Cu en las aynokas de papa, atajado y descanso, son menores lo cual se encuentra disponible el Cu en los cultivos, el Cu es un micronutriente importante para los cultivos.

La concentración de Zn en las aynokas de cebada, descanso, riego y remoción, son mayores las concentraciones esto se debe a que el Zn no se encuentra disponible. La concentración de Zn en las aynokas de papa es menor ya que podría estar fácilmente disponible para los cultivos.

Tabla 14. Contenido de metales pesados determinados por FRXT en suelos con cultivo de cebada, papa, remoción y descanso

Aynokas/Cultivos	Pb mg/kg	As mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
AMC/1año cebada	60,671	<LD	20,454	63,339
AMC/2año cebada	41,649	<LD	16,285	42,735
AMC/2®año cebada	51,900	<LD	16,723	41,411
AMD/descanso	40,704	<LD	7,244	30,010
AMR-3/remoción	33,425	<LD	20,222	41,082
AMR-3®/remoción	32,879	<LD	8,170	31,894
AMP-3/siembra papa	29,187	<LD	14,816	25,878
ATAJADO/sistema de riego	38,906	<LD	17,303	36,385

5. CONCLUSION

Se determinó la concentración de metales pesados totales para As, Pb, Cu y Zn, utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total.

Según los resultados obtenidos con la técnica de FRXT como se observa en la figura 4 y 7, el analito que se encuentra presente en mayor concentración es el Pb. En la parte alta la concentración de Pb es menor en comparación a la parte baja donde se presenta mayor concentración de Pb para las aynokas de Machacamarca, Marquiviri, Micaya y Colquencha, esta acumulación en la parte baja se debe a los factores: pH, textura, materia orgánica y salinidad de las cuales depende e influyen en su acumulación (enriquecimiento) o disponibilidad de este analito en los suelos y además el Pb no es micronutriente para los cultivos. Según estas variables los metales pesados tenderán a actuar de diferentes formas y acumularse en mayor o menor grado en los suelos.

La concentración de Cu en la parte alta es menor en comparación con la parte baja, esto se debe a la acumulación o enriquecimiento de este analito en la parte baja debido a la mineralización de la roca, debido a que el Cu es un micronutriente muy importante para los cultivos. Mientras que la concentración de Zn en la parte alta es mayor que en la parte baja, esto se debe a que el Zn se encuentra menos disponible en la parte alta. Mientras que en la parte baja la concentración de Zn es menor esto se podría deber a que el Zn en las zonas bajas es más fácilmente disponible para las raíces de las plantas y sean asimiladas, lo que explica la menor concentración en la parte baja.

Las concentraciones de As por FRXT, se encuentran por debajo del límite de detección ($< LD$), esto se debe a la interferencia del analito Fe que presenta mayor intensidad en el espectro, como se observa en la figura anexo, esto hace que los demás picos de menor intensidad no sean tomadas en cuenta en el momento de la cuantificación de las concentraciones de las muestras. La concentración de As en la aynokas de Machacamarca, Marquiviri y Colquencha, para AMMCP-2 y AMMC1 año D-2, que están en el rango de 1,185 - 3,650 mg/kg); en la parte alta la concentración de As es mayor en comparación en la parte baja donde las concentraciones de As están por debajo de límite de detección ($< LD$), comparado con los valores reportados por Bowie y Thornton (1985) las concentraciones de As no están en el rango de concentraciones de As como tóxicos para los suelos de las aynokas de Machacamarca, Marquiviri y Colquencha, lo cual indica que son aptos para los cultivos.

Para la determinación de metales pesados pseudo totales, se utilizó un procedimiento de digestión ácida utilizando HNO_3 y HCl una relación de (1:3). Se determinó la concentración de Pb, As y Cd, mediante la técnica de Absorción Atómica Horno de Grafito. Como se observa en la tabla 4 y 7, los resultados de concentración que se analizaron no son las concentraciones totales, debido a que no se realizó una digestión total de la matriz, es por ello que se denota como pseudo total. Para la determinación de metales totales se debe extraer con una mezcla de HF, HNO_3 y HCl , para tener las concentraciones totales de estos analitos.

Comparando los resultados con la técnica de Horno de Grafito (GF-850) y FRXT los resultados obtenidos son muy diferentes, esto se debe a que por los resultados por FRXT los resultados de concentraciones de los analitos son los totales, por la alta radiación de energía que se aplica a la muestra y eso hace que detecte el total de la concentración de estos analitos. Mientras que por la técnica de horno de grafito no es la concentración total de los analitos, ya que con el método de digestión con agua regia la matriz de cuarzo no es desintegrada.

La interferencia que se presentó en la técnica FRXT, es que la intensidad de Fe es muy alta en el momento de la cuantificación, presentando un pico de mayor intensidad haciendo que desprecie los picos de menor intensidad, es por eso que debe tratar de eliminar toda interferencia posible antes de analizar en el equipo de FRXT.

La calidad de estos suelos agrícolas según los valores de los resultados nos indica que estos suelos son de baja fertilidad, que se demuestra en la baja concentración de materia orgánica, fósforo y nitrógeno. Se concluye con respecto de metales pesados en suelos agrícolas que no son tóxicos para los cultivos, cuyas concentraciones para As, Pb, Cu y Zn están dentro de los valores para suelos considerados normales.

6. BIBLIOGRAFÍA

Adriano, D. C. 2001. Arsenic. En: Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer-Verlag. New York. 867pp.

Alloway, B. J. 1995 b. The origin of heavy metals in soils. En: Heavy Metals in Soils. Ed. Alloway B. J. New York. 368pp.

Angelova, et al. 2004. Phytoremediation and hyper accumulator plants. Topics in Current Genetics. Vol.14. Eds. Molecular biology of Metal Homeostasis and Detoxification.

Bohn, H. L., McNeal, B. L., Connors, G. A. 1993. Química de suelos, Limusa, Mexico.

Pérez Carlos Alberto, Tesis Doctoral, Análisis por micro-fluorescencia de rayos X con radiación sincrotrón utilizando óptica capilar: principios, desarrollos y aplicaciones.

Chang, A. C., Granato, T. C., Page, A. L. 1992. A methodology for establishing phytotoxicity. Criteria for chromium, copper, níquel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. J. Environ. Qual. 21. pp521-536.

García, I., Dorronsoro, C. 2005. Contaminación por metales pesados. En: Tecnología de Suelo. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. (<http://edafologia.urg.es/conta/tema15/introd.htm>).

IHOBE. 1998. Calidad del suelo. Valores Indicativos de Evaluación. Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierna Vasco, Victoria-Gastiez. 272pp.

Jenkins R. et alit - Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, Nova Lorque, 1981, 588 pag.

Jenkins R., X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Edition, Volume 152 in chemical Analysis: A series of monographs on Analytical chemistry and its applications, 2000.

Kabata-Pendias, A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida. 411pp.

Leyden, D. 1998. Fundamentals of X-ray spectrometry as Applied to Energy Dispersive Techniques, Tracor Xray Inc., Mountain View, California, 1984.W. Greiner: Quantum Mechanics - Special Chapters, Ed. Springer.

Linday, W. L. 1972. Adv. Agronomía, 24, página 147.

Martín J., Sanz A. 1990. Capítulo: Fluorescencia de Rayos X, en: Blanco, M., Sanz, A., Espectrometría Atómica Analítica, Serie Química Analítica, Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.

Muller, R. Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence, Adam Hilger Ltd., London, 1972.

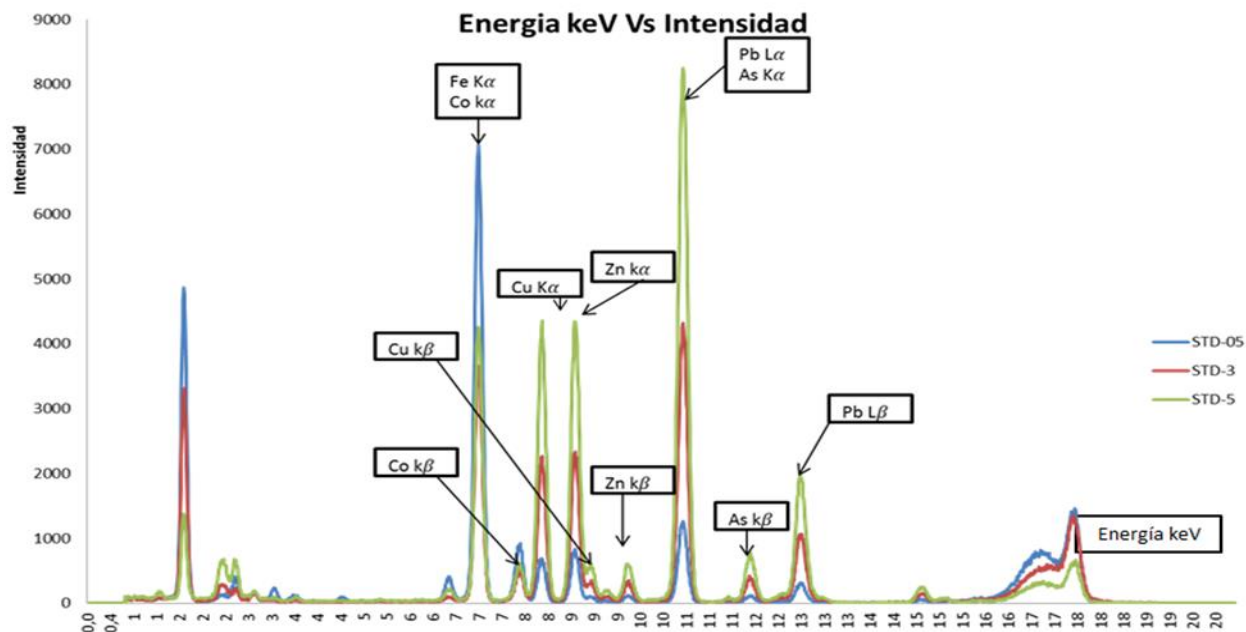
O'Neill, P. 1995. Arsenic. En: Heavy Metals in Soil. Ed. Alloway B. J. Blackie Academic and Professional Publ. New York, 368 pp. Galindo A., Pascual P., Quantum mechanics I, Ed. Springer, 1900.

Virgilio F, Lab. De Instrumentacao Nuclear/CENA/USP Piracicaba, Sao Paulo, 1999.

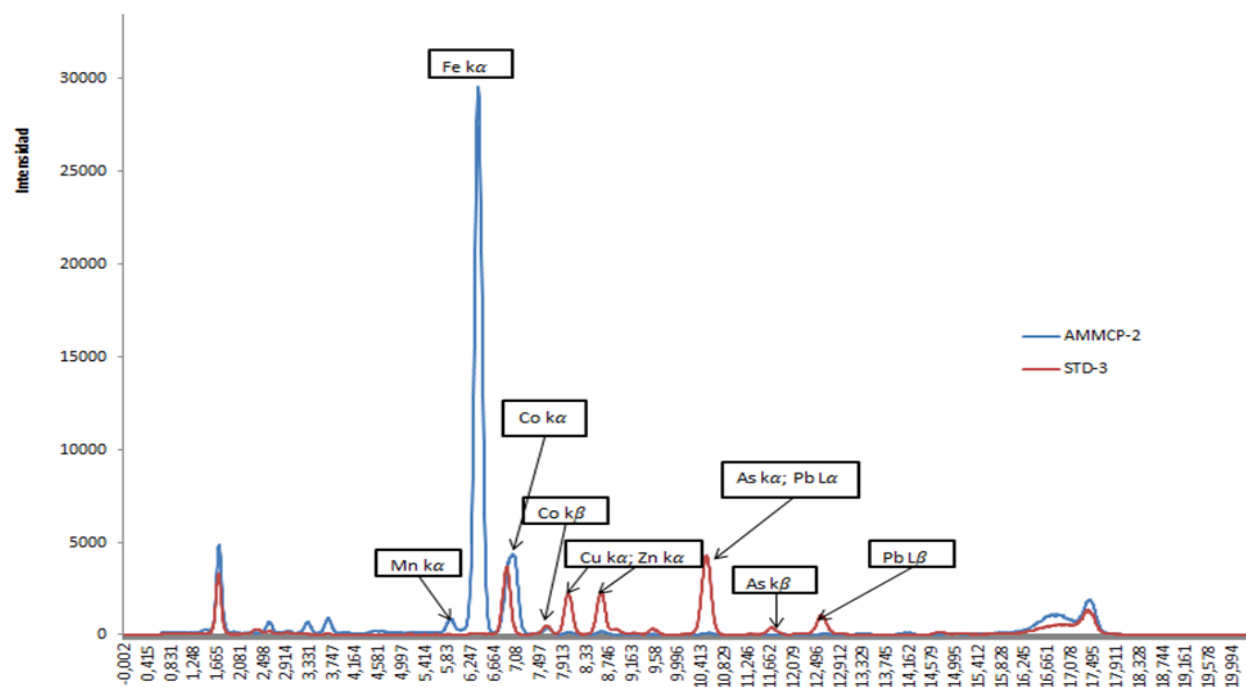


7. ANEXOS

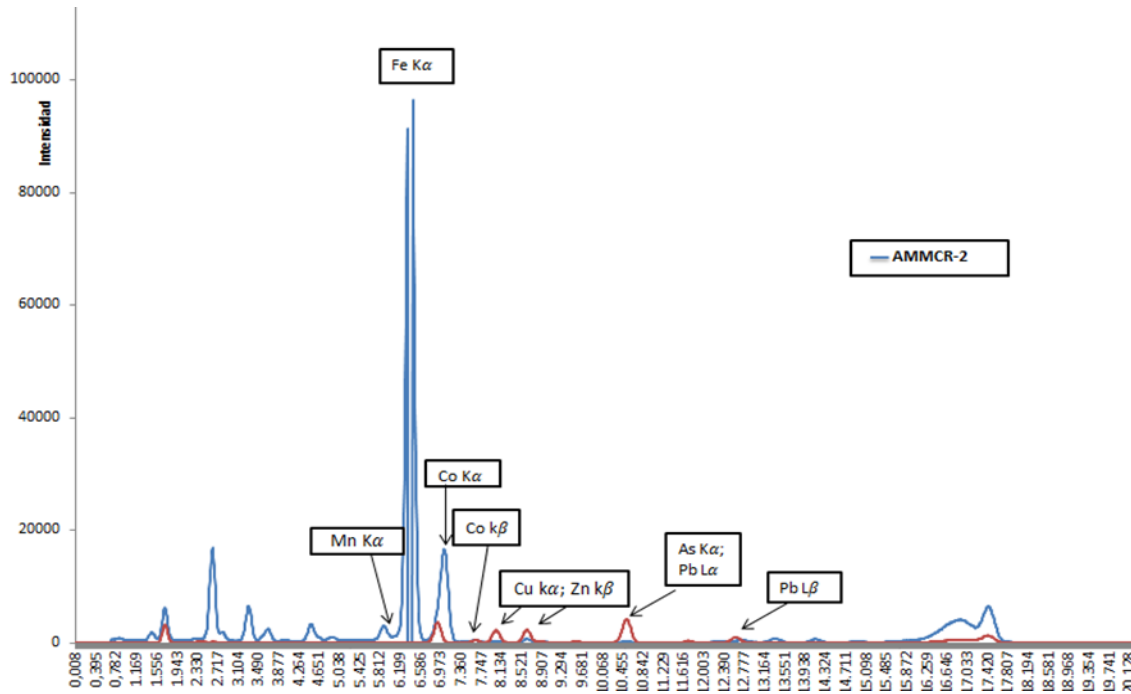
Grafica 1: Espectro obtenido de Estándares de As, Pb, Zn y Cu por análisis cualitativo FRXT.



Grafica 2: Espectro de la aynokas de MMC de papa, por análisis cualitativo por FRXT.



Grafica 3: Espectro de la aynokas de MMC suelo en remosion, por analisis cualitativo por FRXT.



Grafica 4: Espectro de la aynokas de Micaya suelo en descanso, por analisis cualitativo por FRXT.

