

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

“ESTUDIO DE LA COMPOSICION ELEMENTAL TOTAL DE SUELOS CONTAMINADOS POR AGUAS RESIDUALES USANDO LAS TECNICAS, PIXE, RBS Y NRA”.

293700

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

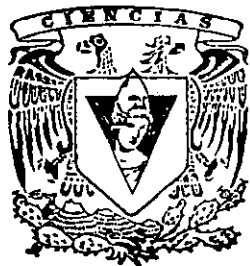
P R E S E N T A :

LAZARO HUERTA ARCOS

DIRECTOR DE TESIS: DR. JAVIER MARTIN DEL CAMPO



2001





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MEXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
**Jefa de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
 "Estudio de la composición elemental total de suelos contaminados por aguas  
 residuales usando las técnicas PIXE, RBS y NRA".

realizado por HUERTA ARCOS LAZARO

con número de cuenta 8515797-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

*Javier Miranda*

Propietario

DR. JORGE GAMA CASTRO

~~*Jorge Gama Castro*~~

Propietario

DRA. MARIA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL *ma del Pilar C. Ortiz - A*

Suplente

DR. JUAN CARLOS CHEANG WONG

*Juan Carlos Cheang Wong*

Suplente

FIS. GHIRALDO MURILLO OLAYO

*Ghiraldo Murillo Olayo*

Consejo Departamental de Física



*Patricia Goldstein Menache*

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Coordinadora de Licenciatura en Física  
 FACULTAD DE CIENCIAS  
 DEPARTAMENTO DE FISICA

**Aquí debería estar tu nombre**

**A mis padres con cariño  
A mis hermanos todos**

**A R.C.V., Sol de la tarde, precursora y motivo.**

**Al Dr. Ernesto Belmont M. por las conversaciones y acertada opinión de lo que  
acontece.**

**Al Dr. Rubén Alfaro que en las platicas y apoyo no era lo usual sino lo debido.**

**Al Dr. Enrique Barrera por su apoyo fraternal.**

**A Luis Haro y Rómulo Ordaz, cuñados.**

**Al IFUNAM por todo.**

**A la UNAM vida y obra que nos ha dado la enseñanza y el conocimiento.**

**Al lector que no encuentre su nombre a la letra y tenga curiosidad, interés o necesidad  
de este trabajo, a él se la dedico.**

## Agradecimientos

Al Dr. Javier Miranda que dirigió en este trabajo con excelente determinación.

A mis sinodales:

- Dr. Javier Miranda Martín del Campo
- Dr. Jorge E. Gama Castro
- Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal
- Dr. Juan Carlos Cheang Wong
- Fis. Ghiraldo Murillo Olayo

por revisar, criticar y adecuar este trabajo

A la M. En C. Rosalba Contreras Valadez. que hizo gran parte de esta investigación.

Al M. En C. Sergio Palacios Mayorga, amigo, por sus comentarios y correcciones en la adecuación de este trabajo.

Al Dr. Enrique Barrera de la UAM Iztapalapa, siempre preocupado del medio ambiente. Agradezco al compañero Fis. Juan Carlos Pineda Santamaría por su apoyo en los trabajos del acelerador. Al M. En C. Eustacio Pérez Zavala por mantener en condiciones adecuadas el acelerador de 5.5 MeV y colaborar ampliamente en este trabajo. Al Fis. Jorge Dorantes. Al Dr. Eduardo Andrade por brindarme la infraestructura y el espacio para introducirme al mundo de los aceleradores de partículas y la investigación en el análisis de materiales. Al Fis. Arcadio Huerta por facilitarme el medio para concluir este trabajo. A María Teresa Cázares, Secretaria, amiga y compañera. Al Manolo López porque sí.

A los estudiantes del Ifunam que andan por ahí y más temprano que tarde llegarán lejos.

A los Físicos amigos y maestros.

A los que son y no están,  
A los que están y no son.

Al IFUNAM donde tuvo lugar el desarrollo de este trabajo.  
A la U.N.A.M. sinceramente.

Agradezco ampliamente al proyecto de investigación del Instituto de Geología, UNAM-Instituto Mexicano del Transporte, por brindarme ayuda económica dentro del Proyecto de Investigación: Suelos Residuales de México.

# INDICE

INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS FÍSICOS DE ESPECTROSCOPIAS PIXE, RBS, Y NRA</b>	
1.1. Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)	3
1.1.1. Conceptos básicos de PIXE	4
1.1.2. Detección de rayos X	8
1.2. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	14
1.2.1. Cinemática de RBS	15
1.2.2. Sección eficaz de dispersión	18
1.2.3. Poder de frenamiento	23
1.2.4. Poder de frenamiento nuclear	25
1.2.5. Poder de frenamiento electrónico	28
1.2.6. Ley de Bragg	29
1.2.7. Esparcimiento de la pérdida de energía (Straggling)	29
1.3. Análisis por reacciones nucleares (NRA)	32
1.3.1. Teoría básica de reacciones nucleares	34
1.3.2. Sección eficaz de dispersión para RN	39
Bibliografía de capítulo 1	41
<b>CAPÍTULO 2. EL SUELO Y SUS CONTAMINANTES</b>	
2.1. Definición de Suelo	42
2.2. Contaminación de suelos	42
2.2.1. Definición de contaminación de suelo	42
2.2.2. Los contaminantes y su procedencia	44
2.2.3. Los metales pesados	46
2.2.4. La importancia de la especiación	50
2.2.5. Procedencias de los metales pesados en suelos	50
Bibliografía de capítulo 2	52
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1. Localización de zona y área de estudio	53
3.2. Metodología de campo	53
3.3. Metodología en laboratorio y en el Acelerador	54
3.4. Aplicación de la Técnica PIXE	54
3.5. Aplicación de la Técnica RBS	54
3.6. Aplicación de la técnica NRA	54
3.7. Programas de análisis y métodos de análisis de datos	55
3.8. Instrumentación y electrónica básica	56
Bibliografía de capítulo 3	57

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados	58
4.1.1. Resultados de NRA	58
4.1.2. Resultados de RBS	61
4.1.3. Resultados de PIXE	63
4.1.4. Resultados finales	66
4.1.5. Discusión	67
Bibliografía de capítulo 4	80

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES

81

### APÉNDICE I

Tabla A.1. Emisión de rayos X característicos de los átomos	83
---	----

### APÉNDICE II

Tablas de Resultados PIXE: Suelo regado con agua residual y de pozo	85
---	----

### APÉNDICE III

Geografía y antecedentes de la zona de estudio	97
--	----



## INTRODUCCION

Las técnicas analíticas de origen nuclear son métodos que nos permiten obtener información de la composición elemental de materiales de diferente naturaleza en general. Estas técnicas consisten en someter un material a irradiación usando una fuente radiactiva; en este caso, la fuente productora de radiación son los aceleradores de partículas. Un acelerador de partículas produce un haz coherente de iones (positivos o negativos) que al incidir sobre una muestra de material, interactúa directamente con los átomos que lo conforman. A partir de ahí, usando detectores de radiación, específicos de las distintas técnicas de análisis, se puede saber la conformación de la muestra. La radiación usada en estos procesos se llama radiación ionizante.

En este trabajo se usan las técnicas PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) y NRA (*Nuclear Reaction Analysis*). Todas ellas, con sus particulares interacciones, proporcionan información sobre el contenido elemental de la muestra que se está irradiando.

Así, la técnica PIXE lo hace a partir de la producción de rayos X característicos, provenientes de las capas internas de los átomos; la técnica RBS a partir de las colisiones elásticas e inelásticas con los núcleos atómicos y la técnica NRA, por las reacciones nucleares que se producen en los núcleos de los átomos. Estas técnicas son complementarias entre sí y su uso combinado permite obtener la mayor información posible.

Es propio mencionar que no son las únicas técnicas de análisis usando aceleradores de partículas pero que no se utilizaran en este trabajo.

Hoy día, no es sorpresa la interdisciplina que existe entre las distintas áreas del conocimiento. Tal es el caso de las técnicas por la interacción con iones en distintos campos, a saber: Ciencias Ambientales, Geología, Arqueología, Medicina, Biología, Arte e inclusive en análisis de materiales extraterrestres [1,2].

La diversidad de las técnicas analíticas de origen nuclear se aplican, en este caso, para el análisis de suelos, principal objetivo de este trabajo de tesis, buscando su composición elemental máxima; considerando las ventajas de estas técnicas, que son entre otras, relativamente rápidas en su aplicación (evitando las reacciones del suelo fuera de su ambiente natural) y sin necesidad de hacer preparaciones químicas secundarias para determinar su composición.

En general, tenemos la tendencia de considerar al suelo como un depósito de residuos, a la vez que un purificador con capacidad ilimitada; conceptos que no deben continuar indefinidamente. El suelo está biológicamente vivo, posee la capacidad de degradar o descomponer los compuestos orgánicos. Se trata de un proceso natural en el que las hojas de los árboles, las plantas muertas y otras fuentes de materia orgánica (vegetal y animal) se descomponen por la acción de la microbiota del suelo, dejando en libertad elementos nutritivos que pueden utilizarse de nuevamente en el proceso vital de las plantas. Sin embargo, existe un límite para la cantidad de materiales que el suelo puede manejar adecuadamente.

Podemos decir que la contaminación del suelo en todo el mundo es un problema grave; asimismo, el problema de contaminación en conjunto, incluyendo la del suelo, aire y agua,

se encuentran en un estado final de su fase aguda. No obstante, dada la gran dificultad que presenta la descontaminación de los suelos, debiera preocuparnos mucho lo que ocurrirá con nuestros suelos si continuamos y extendemos las prácticas actuales, si no se procede a una planificación adecuada.

Las fuentes principales de contaminación de suelos son la agricultura, la industria y las grandes urbes. Hace medio siglo en los países tecnológicamente avanzados, se había puesto en marcha la agricultura altamente tecnificada. Está revolución agrícola, también llamada revolución verde, supuestamente incluía revisiones importantes a las prácticas agrícolas: el empleo de fertilizantes químicos, desechos animales y el uso de aguas del subsuelo para riego; aunque estos materiales valiosos no son por sí mismos contaminantes, con excepción de algunos fertilizantes químicos el mal uso que de ellos se hace puede convertirlos en tales [3].

Con la propagación de estas prácticas agrícolas en el tercer mundo, las áreas cultivables quedan sometidas a la aplicación de pesticidas, fertilizantes y desechos de animales; agregando ahora la introducción del agua residual de ciudades y fábricas como sistema de riego. Es muy claro que la industrialización de los países atrasados contribuye irracionalmente al problema de contaminación del suelo.

La creciente contaminación del suelo en los años, futuros puede acentuar el carácter internacional que ya hoy presenta este problema, aun cuando la movilidad del suelo es mucho menor que la del agua o aire. Los aspectos internacionales de la contaminación del suelo entran en línea de cuenta cuando los contaminantes atraviesan la frontera entre un país y otro, transportados por aguas subterráneas, aguas superficiales, aire, alimentos, fibras textiles o productos animales. Un ejemplo clásico es la precipitación radioactiva resultante de pruebas nucleares y la lixiviación y transporte de fertilizantes y pesticidas, desde los terrenos agrícolas hasta las aguas internacionales.

El grado de contaminación de los suelos en México se ha estudiado a niveles sólo de investigación científica, sin un proyecto que contribuya fehacientemente a limitar los niveles de contaminación y eliminar las prácticas que los producen. Tal es el caso de la zona de estudio que se ha indicado en diversos trabajos publicados en revistas internacionales sobre suelos y contaminación, sin resonancia alguna por parte de las autoridades federales y locales, incluyendo los grupos ambientalistas.

El presente estudio se realiza en suelos agrícolas del estado de Hidalgo, en el llamado Valle del Mezquital, en suelos de una misma unidad edáfica que han sido regados con agua residual y agua de pozo.

En el primer capítulo de este trabajo, se desarrollan los principios físicos de las técnicas de análisis; en el segundo capítulo, se explican los principales factores que hacen considerar un suelo contaminado y la procedencia de los contaminantes; en el tercer capítulo se explica la metodología y técnicas, los trabajos de campo y los de laboratorio con el acelerador. El cuarto capítulo corresponde a los resultados de los análisis PIXE, RBS y NRA y a la discusión en comparación con la composición de suelos, según normas de algunos países y niveles de toxicidad. Finalmente, se dan las conclusiones a este trabajo.

Se incluye, además, un apéndice de los aspectos geográficos y antecedentes de la zona de estudio.

1 The Pathfinder, <http://mpfwww.jpl.nasa.gov/>, (consulta www, marzo de 2001).

2 Körner Gabriele-Elisabeth, Studying the Chronology of Galileo's Writings with PIXE, Nuclear Physics News, Vol. 6, No. 2., p. 24-30.

3 Erick E. David, Polluted in Soil, Rev. Department of Soil Science, University of Guelph, Ontario Canada, (1987) 114.

## CAPITULO 1

### PRINCIPIOS FISICOS DE ESPECTROSCOPIAS PIXE, RBS, Y NRA

#### 1.1. Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)

La técnica de análisis PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas) consiste básicamente en la medición de la energía de rayos X característicos de los átomos, al ser ionizados o excitados y posteriormente desexcitados al decaer electrones de las capas superiores. La emisión de rayos X sucede cuando el átomo emite un fotón energético al suplir la vacante de las capas donde los electrones fueron arrancados por la partícula incidente; de aquí, se produce una cascada de emisiones supliendo las vacantes subsecuentes al decaimiento de electrones a capas internas del átomo. La figura 1.1 ilustra diferentes fenómenos físicos que ocurren cuando un protón incide sobre un átomo en la técnica PIXE; estos aspectos serán retomados y explicados más adelante.

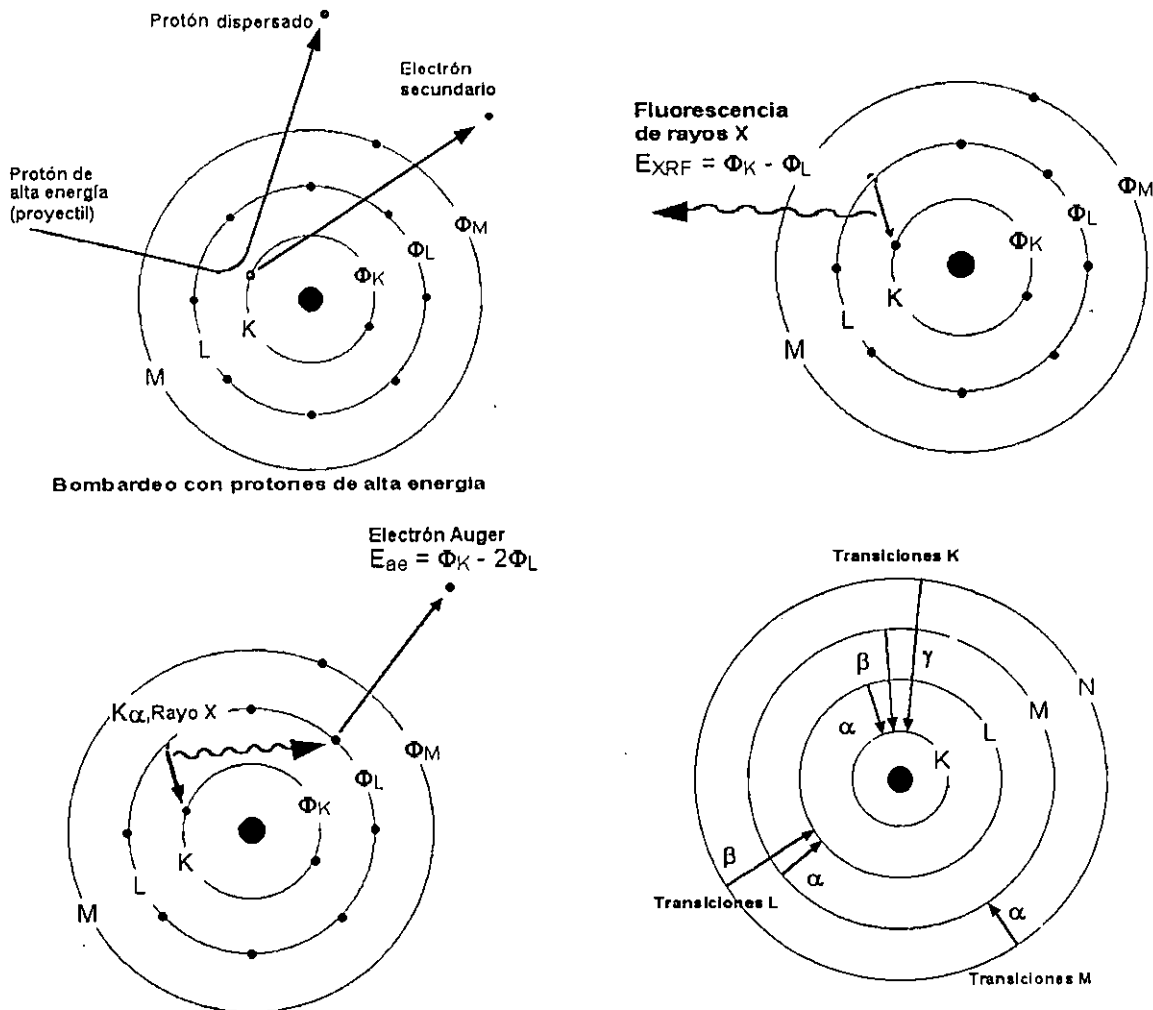


Figura 1.1 Esquema simple de los efectos que suceden al incidir un ion para la inducción de rayos X y sus transiciones.

La emisión de fotones de energía característica hará que el átomo retome su estado base o nivel más bajo de energía. La energía de los fotones emitidos cuando suplen las vacantes de capas inferiores es igual a la diferencia de energías de ionización de la capa correspondiente.

De cada electrón arrancado del átomo se emite al menos un rayos X que pueden ser medido, con energía menor a la energía de amarre de la capa correspondiente. Los electrones de las capas superiores que suplen las vacantes son llamados electrones Auger, que sucede cuando un fotón emitido, es absorbido por otro electrón del mismo átomo; en consecuencia, el electrón será emitido por efecto fotoeléctrico interno. La ilustración (fig. 1.2.), muestra el efecto Auger y el proceso por el cual se emiten los rayos X, en este caso de las capas K y L del átomo [1].

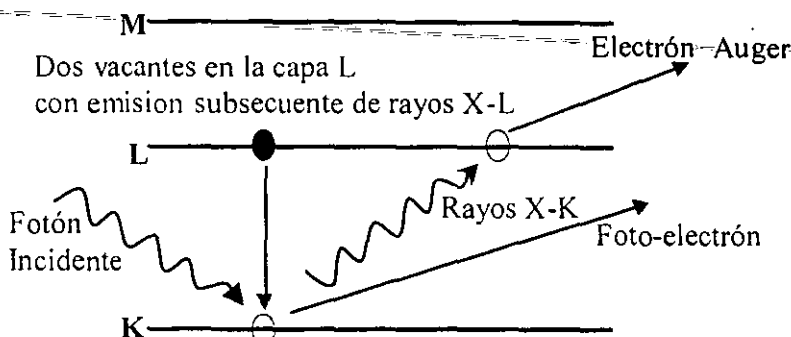


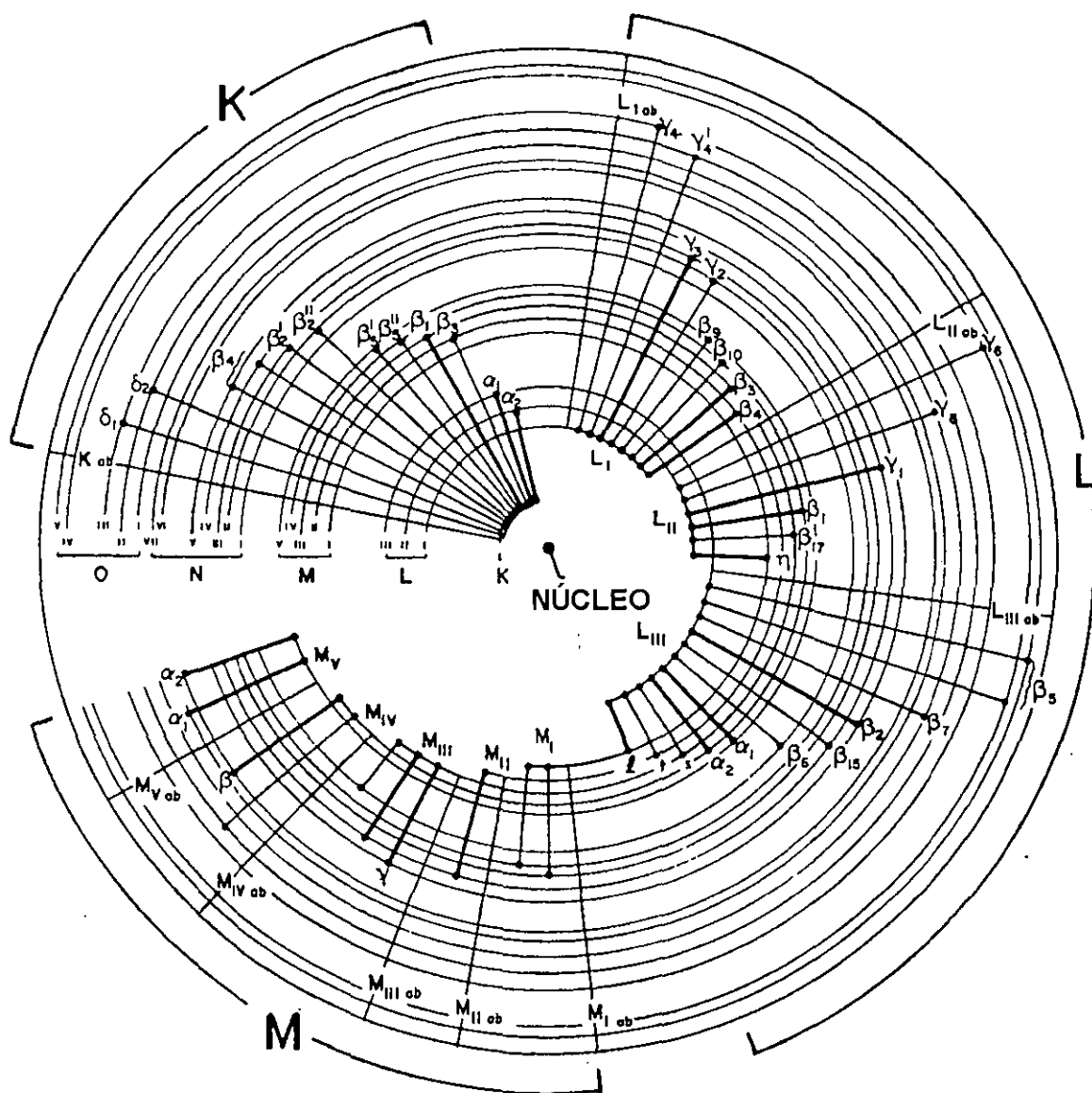
Figura 1.2. Representación esquemática de efecto Auger.

### 1.1.1. Conceptos básicos de PIXE

El nombre de la técnica PIXE proviene de sus siglas en inglés (*Particle Induced X-Ray Emission*) desarrollada principalmente en los años 70's [2, 3]. Los rayos X cuantificados provienen de las capas atómicas superiores del material que se analiza.

Según la Mecánica Cuántica, los electrones en el átomo se encuentran distribuidos alrededor del núcleo en gran variedad de niveles energéticos discretos, caracterizados por números cuánticos principales y de representación entera  $n=1, 2, 3, \dots$  o también llamados K, L, M, N, O, P, ... respectivamente; esto produce una gran variedad de fotones energéticos, solamente restringidos por la regla de selección ( $\Delta l = \pm 1$ ). La figura 1.3 muestra de manera esquemática las transiciones entre los niveles que pueden producir rayos X.

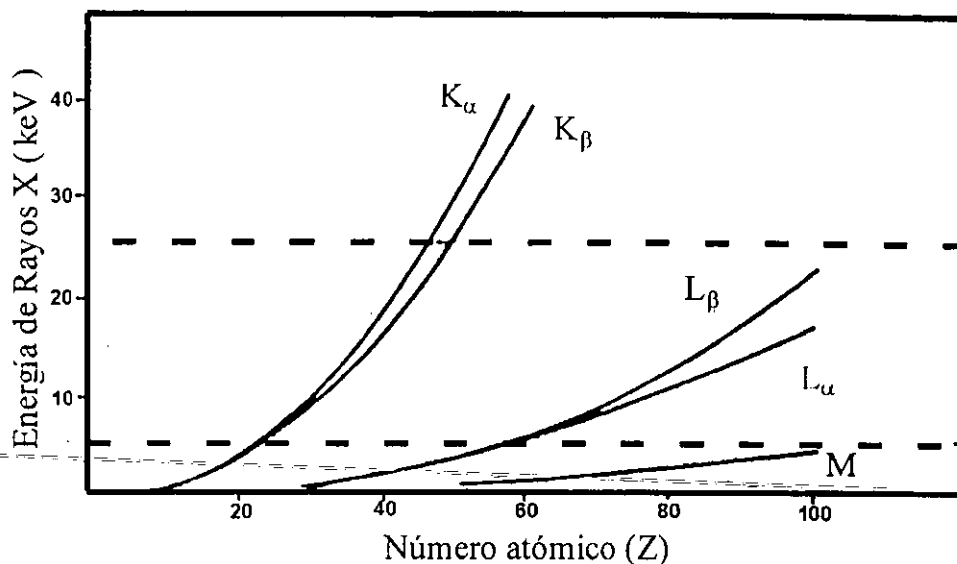
La información proveniente del átomo es característica para cada nivel energético (de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli). La probabilidad de que suceda una emisión de energía determinada depende sólo de las reglas de selección para llenar las vacantes, produciendo, por ejemplo, para la capa K los fotones de energía  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}; K_{\beta 1}, K_{\beta 2}, K_{\gamma 1}, K_{\gamma 2}, K_{\delta 1}, K_{\delta 2}$  dependiendo de la capa desde donde se suple la vacancia; análogamente para las capas L, M, ...



**Figura 1.3.** Principales líneas de rayos X que se producen por las transiciones atómicas.

La ionización de las capas internas es provocada por: Incidencia de partículas cargadas o radiación electromagnética. La longitud de onda de los fotones emitidos en forma de radiación es del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  m y se les conoce como rayos X, su energía es característica del átomo de alrededor de 50 eV a 120 keV [1].

Con la medición de los rayos X emitidos se obtiene información de los elementos que componen las muestras. La tabla A.1 (ver apéndice I) y la figura 1.4, muestran las energías de rayos X característicos que pueden producir los átomos; obsérvese que a medida que se incrementa el tamaño de la masa atómica es mayor la energía de los fotones emitidos.



**Figura 1.4.** Comportamiento gráfico de las energías de los rayos X característicos producidos en las transiciones. Se observan las principales transiciones de K y L.

La sección eficaz de ionización  $\sigma_I(E)$  es la probabilidad de ionizar un átomo y la sección eficaz de producción de rayos X  $\sigma_x(E)$ , de acuerdo a la forma en que se produce la ionización; tal que una depende de la otra según la siguiente relación:

$$\sigma_x(E) = \sigma(E)\omega_K P \quad (1.1)$$

Esto es para las capas K, siendo  $\omega_K$  la fluorescencia o probabilidad de emisión de rayos X correspondientes a la capa K para cada vacante producida y  $P$  la intensidad relativa de la línea emitida (fig. 1.5). Es importante resaltar, que existe la posibilidad de que en las capas superiores a K se produzcan transiciones no radiativas entre subcapas (transiciones de Coster-Kronig). Puesto que por ejemplo, si se crea una vacante en la subcapa  $L_1$ , puede suplirse con un electrón de la subcapa  $L_2$ , y éste, con un electrón de la subcapa  $L_3$ ; También puede haber de  $L_3$  a  $L_1$ .

En términos de las secciones de ionización y de la fluorescencia para cada subcapa tenemos:

$$\sigma_{x,L\alpha} = (\sigma_{L1}f_{1,3} + \sigma_{L1}f_{1,2}f_{2,3} + \sigma_{L2}f_{2,3} + \sigma_{L3})\omega_3F_{3\alpha} \quad (1.2)$$

$$\sigma_{x,L\beta} = \sigma_{L1}\omega_1F_{1\beta} + (\sigma_{L1}\omega_1f_{1,2} + \sigma_{L2})\omega_2F_{2\beta} + (\sigma_{L1}f_{1,3} + \sigma_{L1}f_{1,2}f_{2,3} + \sigma_{L2}f_{2,3} + \sigma_{L3})\omega_3F_{3,\beta} \quad (1.3)$$

donde  $\sigma_{L_i}$  es la sección eficaz de ionización de la subcapa  $L_i$ ,  $\omega_i$  son las fluorescencias y  $f_{i,j}$  es la probabilidad de que ocurra una transición no radiativa a la subcapa  $i$  desde la subcapa  $j$ ;  $f_{i,x}$ , es la probabilidad de que se emita una línea  $L_x$ , de todas las transiciones a la subcapa  $i$  que emitan rayos X.

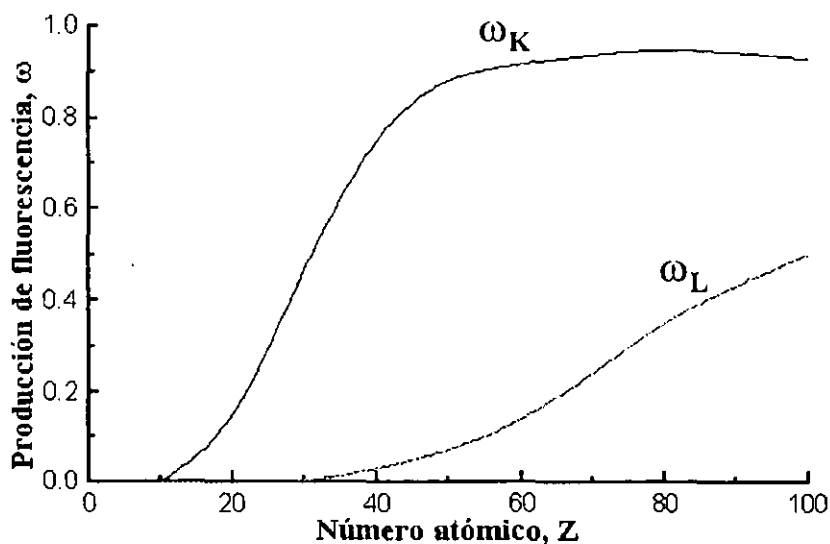


Figura 1.5. Fluorescencia promedio producida por las capas K y L en función del número atómico [8].

Se puede definir una fluorescencia promedio de la línea  $i$  para poder calcular las secciones de producción de rayos X para cada línea  $L$ , debido a que se requiere tener conocimiento de cada una de las secciones de ionización de la subcapa [4]; entonces, para la línea  $L$  la sección eficaz de producción de rayos X es:

$$\sigma_{x,L_i}(E) = \sigma_{i,L}(E)\omega_L P_i \quad (1.4)$$

donde  $\sigma_{i,L}$  es la sección de ionización total de la capa  $L$ ,  $\omega_L$  es la fluorescencia promedio, y  $P_i$  la intensidad relativa que depende de la energía de incidencia del proyectil. La figura 1.5 ilustra las fluorescencias promedio de las capas K y L en función del número atómico; recuérdese que la fluorescencia es la probabilidad de producción de rayos X, y entonces es más probable que ocurra en la capa K.

Los modelos teórico planteados para determinar la sección eficaz de ionización son [5]:

- Aproximación de Encuentro Binario (BEA),
- Aproximación Semiclásica (SCA),
- aproximación de Onda Plana de Born (PWBA),
- Corrección a la PWBA: Correcciones por pérdida de energía del ion, correcciones por efectos relativistas del electrón a expulsar, desviación coulombiana del proyectil y perturbación de estados estacionarios del electrón (ECPSSR).

La corrección a la onda plana de Born (PWBA) mediante la aproximación ECPSSR es el modelo más adecuado para calcular la sección eficaz de ionización por ser el más acorde a resultados experimentales. Esta teoría se debe a Brandt y Lapicki [5] y consiste en la incorporación de correcciones a la PWBA, debidos a los efectos de desviación coulombiana del proyectil, a la pérdida de energía del proyectil durante la colisión debido a la interacción con el núcleo atómico, al aumento de la energía de ligadura del electrón expulsado por la presencia del proyectil, estudio que se hace con la teoría de estados estacionarios perturbados, y también, por los efectos relativistas de los electrones.

Otro fenómeno que sucede al interior del átomo es el efecto fotoeléctrico, producido por los fotones energéticos (rayos X) que se producen al suplirse las vacantes de electrones. En la absorción fotoeléctrica del fotón, la energía del fotón es completamente absorbida en la expulsión del electrón. La figura 1.6 ilustra la probabilidad de que ocurra efecto fotoeléctrico exhibiendo las discontinuidades características. La probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico disminuye cuando la energía de la radiación de fluorescencia decrece y aumenta la probabilidad con el número atómico.

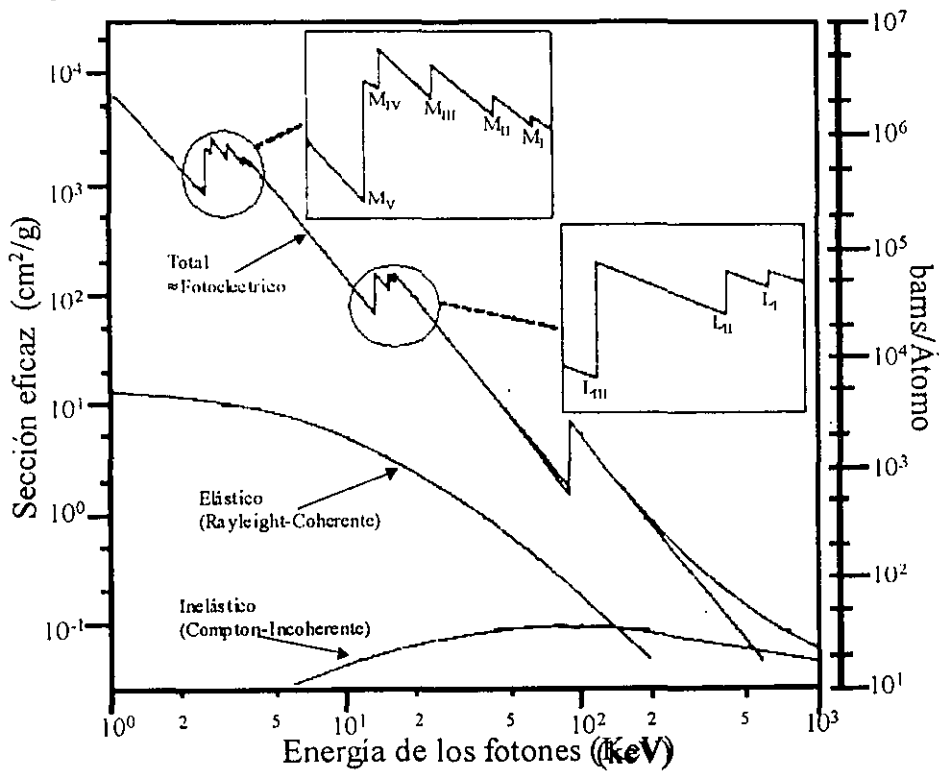


Figura 1.6. Fotointeracciones. Se ilustra la probabilidad del efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico ocurre cuando el fotón energético producido tiene energía suficiente para expulsar un electrón.; se observan, además, detalles de las líneas principales de foto-interacciones para elementos pesados, L y M.

### 1.1.2. Detección de rayos X

Los rayos X que se producen en la muestra son cuantificados con un detector de estado sólido, pero existe la posibilidad de que algunos sean absorbidos dentro de los mismos



átomos de la muestra sin llegar al detector (fig. 1.7); esto se llama atenuación de rayos X y es proporcional a su intensidad  $I$ . Por ejemplo, para una muestra homogénea:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \quad (1.5)$$

Entonces, la intensidad está dada por

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.6)$$

$\mu$  se llama coeficiente de atenuación y está relacionado con la sección eficaz de efecto fotoeléctrico, efecto Compton, fluorescencia a bajas energías y densidad atómica del blanco. Cuando la muestra es compuesta, por ejemplo  $A_n B_m \dots$ , el coeficiente de atenuación total se expresa como la suma total de las contribuciones, similar a la ley de Bragg para la sección eficaz de frenamiento (ec. 1.53):

$$\mu^{AnBm} = n\mu^A + m\mu^B \dots \quad (1.7)$$

donde  $\mu^{AnBm}$  es la sección eficaz de frenamiento en un material compuesto por  $m$  átomos  $A$  y  $n$  átomos  $B$ ,  $\mu^A$  y  $\mu^B$  son las secciones de frenamiento de  $A$  y  $B$  respectivamente.

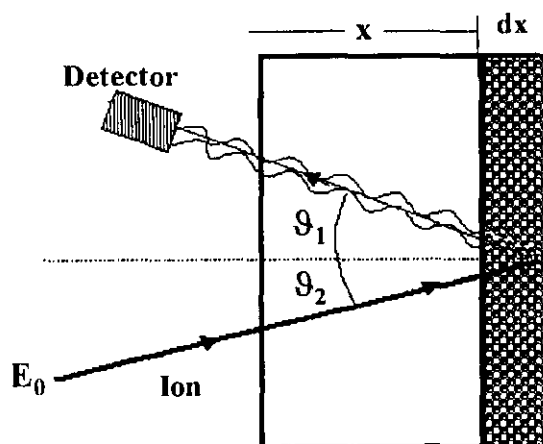


Figura 1.7. Arreglo experimental en PIXE.

Al hacer incidir un haz de partículas sobre una muestra, el número de fotones provenientes de la capa  $x$  y  $x + dx$  que llegan al detector, están dados por la expresión:

$$dN_x = Q \frac{\Omega}{4\pi} N \varepsilon \sigma_x(E(x)) e^{-\mu x / \cos \theta_1} dx \quad (1.8)$$

donde  $Q$  es el número de partículas incidentes en la muestra,  $\varepsilon$  es la eficiencia del detector,  $N$  la intensidad atómica del átomo y  $\Omega$  el ángulo subtendido por el detector, llamado

también, ángulo sólido. La figura 1.8 ilustra el concepto de ángulo sólido del detector y en la figura 1.9 se observa la geometría en la muestra.

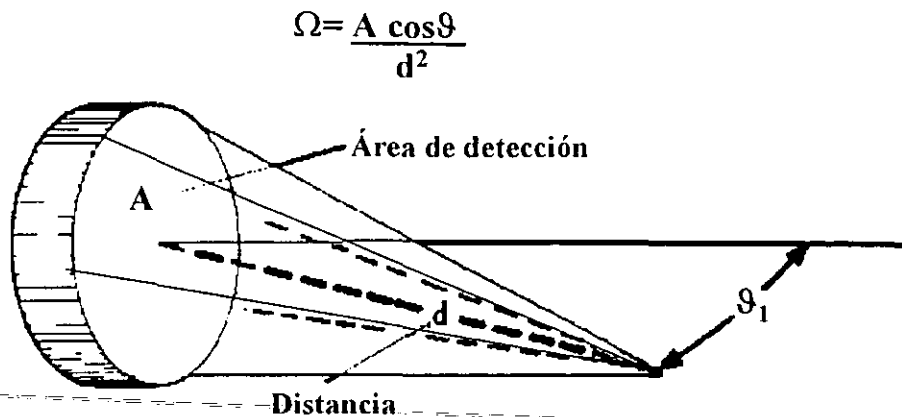


Figura 1.8. Geometría del detector respecto del origen de producción de rayos X.

Cuando se cuantifica la radiación se presenta una radiación *bremsstrahlung*. El *bremsstrahlung* es causado por el frenamiento de las partículas por la interacción con los núcleos y por el frenamiento de los electrones secundarios. El *bremsstrahlung* enmascara la intensidad de la radiación X característica que llegará al detector. El efecto de frenamiento tiene mayor importancia cuando la energía del ion incidente es alta o cuando el ion es de masa pequeña (protones), debido a que penetra mayor distancia en la muestra y por lo tanto tiene más interacciones con los átomos.

También se producen rayos gama cuando los iones interaccionan con los núcleos y son de energía suficiente capaz de producir excitaciones. Los rayos gama producen radiación de fondo en el espectro, debido al efecto Compton. Se puede disminuir este efecto usando partículas pesadas y de mayor energía; Por ejemplo, al usar protones como iones incidentes en el análisis PIXE, aunque su sección es mayor, conforme aumente su energía la contribución al *bremsstrahlung* es mayor.

Más en particular, el análisis PIXE se divide para tres tipos de análisis, a saber, películas delgadas, blancos intermedios y blancos gruesos. Esta distinción depende del espesor del blanco y la penetración de la partícula incidente en la muestra. Si el blanco es suficientemente delgado la sección eficaz puede considerarse constante y la atenuación de rayos X que atraviesan el espesor, comparados con las producidas en la superficie, es despreciable. La otra consideración, cuando el blanco es grueso, es muy severa para rayos X de baja energía, con factores de atenuación muy significativos, principalmente para elementos de Z pequeña ( $Z < 20$ ) [2].

La razón de conteo,  $\eta_x$ , para rayos X en particular para un átomo x, observados en muestras homogéneas es:

$$\eta_x = N_p T_x \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{N_o}{A_x} \right) \omega_x b_x \epsilon_x c_x I_x \quad (1.9)$$

donde  $N_p$  es el número de partículas incidentes;  
 $T_x$  es la transmisión de Rayos X que atraviesan el filtro y que llegan al detector;  
 $\Omega$  es el ángulo sólido;  
 $N_o$  es el número de Avogadro;  
 $A_x$  es el peso atómico;  
 $\omega_x$  es la fluorescencia de la capa del nivel atómico correspondiente;  
 $b_x$  es el nivel de la línea del nivel atómico particular de rayos X;  
 $\varepsilon_x$  es la eficiencia intrínseca del detector por el fotón de rayos X;  
 $c_x$  es la concentración del elemento;  
 $e I_x$  incorpora los efectos de la matriz.

$$I_x = \int \sigma_x(E) \exp \left[ \frac{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_x \rho_x}{\cos \vartheta_1} \right] d\rho_x \quad (1.10)$$

donde  $\sigma_x(E)$  es la sección eficaz de producción del nivel atómico incorporado en la ionización de la sección eficaz y el coeficiente de Coster-Kronig;  
 $\rho$  es la densidad de la muestra;

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_x$  es el coeficiente de atenuación para los rayos X producidos en la muestra;

y  $\vartheta_1$  es el ángulo que forma con la normal en la producción de rayos X en la muestra. La energía del proyectil depende del poder de frenamiento en la muestra,  $S(E)$ , con

$$E = E_0 - \int S(E) d\rho_x, \quad (1.11)$$

donde  $E_0$  es la energía del proyectil incidente.

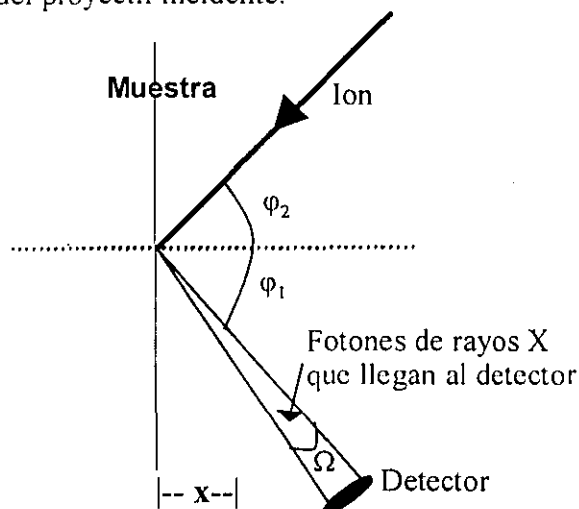
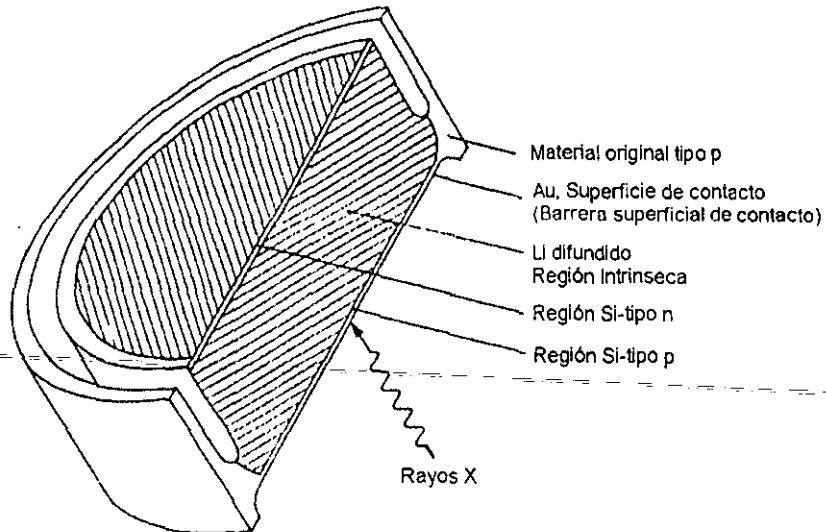


Figura 1.9. Geometría para el análisis PIXE de una muestra.

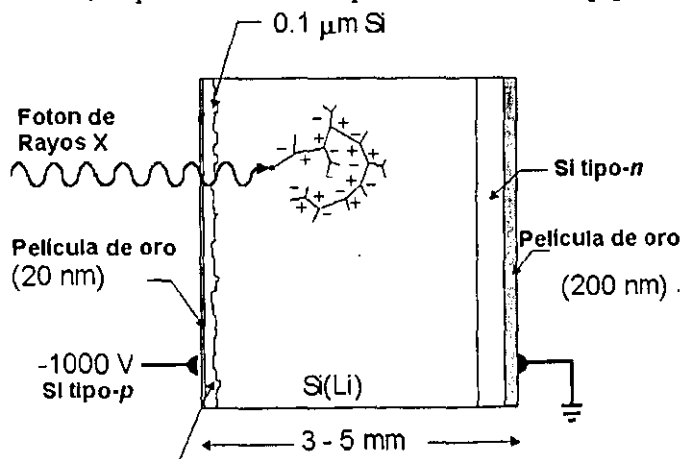
El detector de rayos X utilizado en el análisis PIXE, es un detector de estado sólido que consiste en una tableta de un semiconductor intrínseco, entre dos tabletas de semiconductor extrínseco; en arreglo p-i-n. El arreglo de semiconductores requiere de polarización inversa ( $V < -1000$ ). Las figuras 1.10 y 1.11 ilustran la estructura de un detector de Si(Li).



**Figura 1.10.** Estructura de un detector de estado sólido tipo Si(Li) y los materiales usados en su composición.

El detector de Si(Li) es manufacturado con un cristal de silicio de alta pureza; un cristal es de silicio tipo p (exceso de huecos) causado por impurezas; es decir, es un semiconductor extrínseco, que es compensado con otro cristal de silicio tipo n (exceso de electrones) al dopado con litio. El litio es difundido en el cristal a temperaturas de 350-450°C bajo un gradiente eléctrico. Los átomos de litio compensan los portadores de carga en el silicio tipo p y proveen una región de alta resistencia. El detector es polarizado cuando está frío (con  $N_2$  criogénico) para prevenir la interdifusión y reducir el nivel de ruido por el movimiento térmico de los portadores de carga [1].

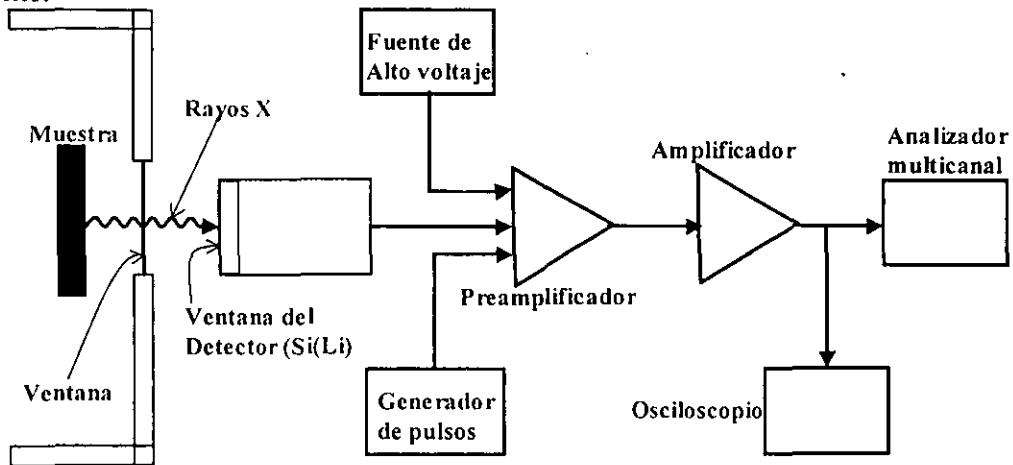
Un detector de Si(Li) con su electrónica asociada puede analizar rayos X de diferentes energías simultáneamente, y tiene una eficiencia de detección de casi 100% para rayos X de energías entre 4 y 40 KeV, dependiendo del espesor del detector [6].



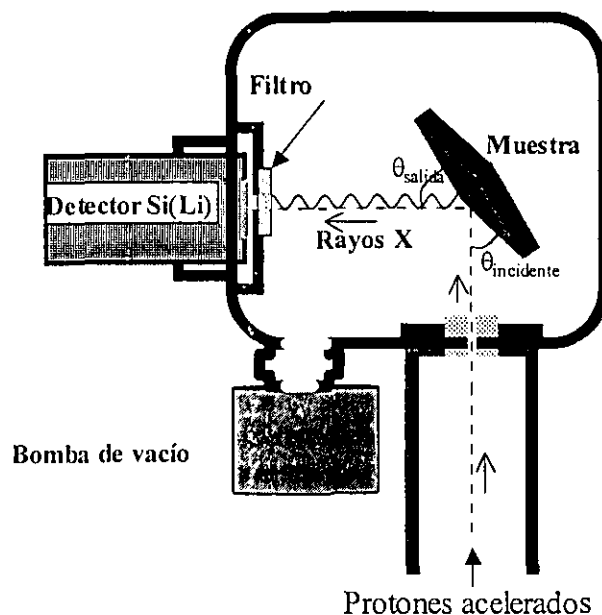
**Figura 1.11.** Perfil de un detector de Si(Li).

La eficiencia del detector es constante para energías determinadas del proyectil incidente pero depende de la energía del fotón de rayos X y de filtro de entrada, que a su vez están relacionados con la zona activa del detector (tamaño del cristal de Si).

Un esquema de la instrumentación típica para PIXE se observa en la figura 1.12. La figura 1.13 ilustra el arreglo experimental y la figura 1.14. es un espectro característico PIXE de una muestra geológica obtenida con un detector de Si(Li), usando protones como ion incidente.



*Figura 1.12. Arreglo experimental para el análisis PIXE, usando un detector de Si(Li). La muestra se encuentra en una cámara al vacío para este experimento.*



*Figura 1.13. Arreglo experimental para el análisis PIXE al vacío de muestras de suelo en la cámara de bombardeo.*

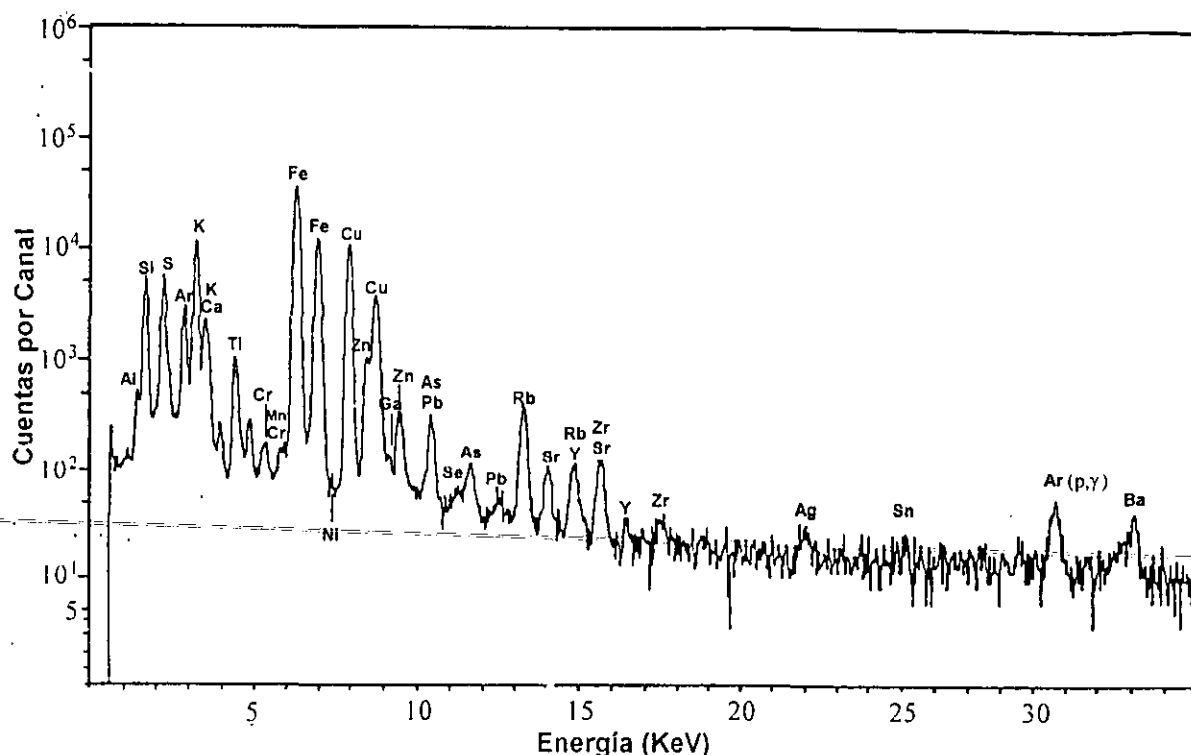


Figura 1.14. Espectro PIXE característico de una muestra geológica[3].

## 1.2. Retrodispersión de Rutherford (RBS)

En 1911 Ernest Rutherford es el primero en presentar el concepto de que los átomos tienen núcleos. La retrodispersión de Rutherford, RBS, por sus siglas en inglés, Rutherford Backscattering Spectrometry; se basa en colisiones entre los núcleos atómicos.

Esta técnica consiste en medir el número y la energía de iones retrodispersado al hacer incidir un haz de partículas monoenergéticas para chocar con los núcleos de los átomos, con esta información, es posible determinar la masa atómica y concentraciones elementales desde cierta profundidad ( $\sim 300\text{\AA}$ ) debajo de la superficie[7].

Cuando una muestra se bombardea con un acelerador de partículas a alta energía, las partículas incidentes se implantan en el material; la gran mayoría no escapa, modificando ligeramente las propiedades de las muestras. Sin embargo este no es motivo por el cual no se pueda determinar la concentración elemental de las muestras bombardeadas, debido a la gran cantidad de átomos que contiene la muestra en comparación con las partículas que se puedan implantar. Las partículas incidentes se implantan debido a que el diámetro de un núcleo atómico es del orden de  $10^{-15}$  m, mientras que el espacio entre los núcleos es del orden de  $10^{-10}$  m [8].

Una fracción pequeña de las partículas incidentes experimenta una colisión directa con un núcleo de uno de los átomos, penetrando en la muestra unos micrómetros (dependiendo de la partícula incidente y de la energía de bombardeo). La colisión con la muestra no implica realmente el contacto directo entre el ion del proyectil y el átomo del blanco. El intercambio de la energía ocurre debido a las fuerzas de Coulomb, entre los núcleos en

proximidad cercana el uno al otro. Sin embargo, la interacción se puede modelar exactamente como colisión elástica usando la física clásica, excepto cuando se bombardea fuera de la barrera coulombiana, por ejemplo, para partículas alfa la barrera coulombiana se rompe a energías mayores a 2.51 MeV [1].

La energía de retrodispersión de una partícula se mide para una a un ángulo dado, que depende de dos procesos, a saber:

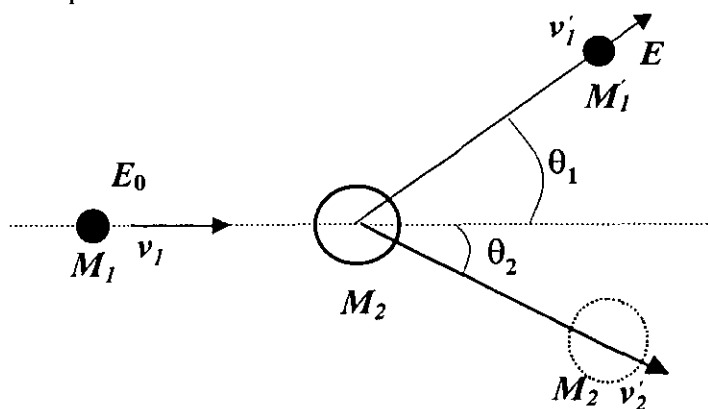
- Las partículas pierden energía inicial mientras pasan a través de la muestra, esto sucede antes y después una colisión.
- La cantidad de energía perdida depende del poder de frenamiento para el material (esto tiene que ver con la composición de la muestra).

Una partícula también perderá energía como resultado de la colisión misma. La energía perdida en la colisión depende de las masas del proyectil y los átomos del blanco. La relación de transformación de la energía antes y después de la colisión del proyectil se llama el factor cinemático y está dado por la ecuación 1.17.

El número de retrodispersiones que provoque la partícula incidente depende en primer lugar de la probabilidad de que un proyectil choque con el núcleo de algún átomo. Es obvio que el átomo que abunde mayormente en la muestra tiene mayor posibilidad de retrodispersar partículas por el choque con su núcleo, cuantificándose así su concentración en la muestra. La probabilidad de que una partícula colisione con un átomo del material se llama sección eficaz de la dispersión.

### 1.2.1. Cinemática de RBS

Para dispersar en la superficie de la muestra el único mecanismo de pérdida de energía es la transferencia del ímpetu al átomo del blanco. La relación de energía del proyectil después de una colisión a la energía del proyectil antes de una colisión se define como factor cinemático de dispersión.



*Figura 1.15. Esquema de la colisión de un proyectil con un átomo en reposo y los productos resultantes después de la colisión, desde el sistema de referencia del laboratorio.*

Una partícula incidente que es retrodispersada elásticamente por la colisión con un átomo de la superficie de la muestra, se puede describir por conservación de la energía y del momento lineal de la siguiente manera: desde el sistema de referencia del laboratorio, la energía de dispersión  $E$  del proyectil con energía incidente  $E_0$  y masa  $M_1$  antes de la dispersión,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $M_2$  es la masa del núcleo del blanco (fig. 1.15).

$$\text{Si } E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 \quad \text{y} \quad E = \frac{1}{2} M_1 v_1'^2 \quad \text{entonces} \quad (1.12)$$

$$M_1 v_1 = M_1 v_1' \cos \theta_1 + M_2 v_2' \cos \theta_2 \quad (1.13)$$

$$0 = M_1 v_1' \sin \theta_1 + M_2 v_2' \sin \theta_2 \quad (1.14)$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_1^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2'^2 \quad (1.15)$$

Ahora despejando  $E$  se tiene:

$$E = \left[ \frac{M_1 \cos \theta_1 + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta_1}}{M_1 + M_2} \right]^2 E_0 \quad (1.16)$$

de donde se obtiene el factor cinemático: el cociente de la energía del proyectil inmediatamente antes de la dispersión y la energía del proyectil incidente inmediatamente después de la dispersión:

$$K = \frac{E_{\text{dispersión}}}{E_{\text{incidente}}} = \frac{E}{E_0} \left[ \frac{M_1 \cos \theta_1 + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta_1}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1.17)$$

La ecuación 1.17, se llama factor cinemático (para dispersiones elásticas).

El factor cinemático es un caso particular de la cinemática de colisiones cuando pueden ocurrir interacciones nucleares entre un proyectil,  $x$ , y un núcleo,  $X$ ; por efecto de la colisión se producen partículas diferentes a las iniciales; proyectil después de la colisión,  $y$ , y núcleo después de la colisión,  $Y$ . Se denota  $X(x,y)Y$  para señalar este tipo de interacciones atómicas entre proyectiles y núcleos. Cuando la colisión es totalmente elástica, las partículas iniciales son las mismas, excepto la energía. El tamaño del blanco (núcleo atómico) produce una partícula retrodispersada con energía proporcional al tamaño del núcleo, la figura 1.16 ilustra una colisión totalmente elástica, donde las partículas iniciales y finales se conservan.



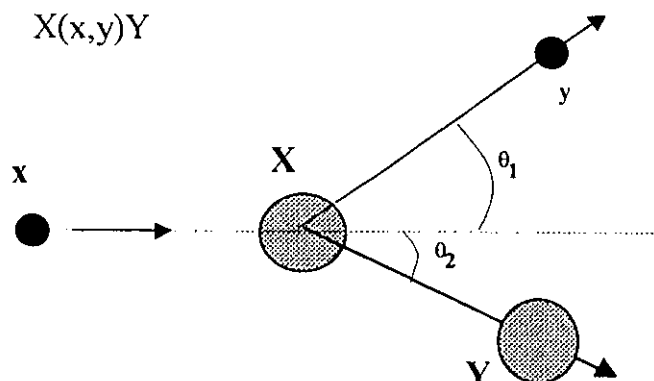


Figura 1.16. Esquema de una colisión totalmente elástica.

Hay separación mucho mayor entre las energías de partículas retrodispersadas de elementos ligeros que de elementos pesados, porque una cantidad significativa de ímpetu se transfiere de la partícula del incidente a un átomo ligero del blanco. Si la masa del átomo del blanco aumenta, menos ímpetu se transfiere al átomo del blanco y la energía de la partícula retrodispersada tiene un comportamiento asintótico a la energía de la partícula del incidente. Esto significa que RBS es más útil para distinguir entre dos elementos ligeros que distinguir entre dos elementos pesados. En conclusión RBS tiene buena resolución total para elementos ligeros, pero resolución total mala para elementos pesados.

Por ejemplo, cuando  ${}^4\text{He}^{++}$  colisiona con elementos ligeros tales como C, N, u O, una fracción significativa de la energía del proyectil se transfiere al átomo del blanco y la energía registrada para ese acontecimiento en la retrodispersión es mucho más baja que la energía de bombardeo. Generalmente es posible resolver C de N o de P del Si, aunque estos elementos diferencian en masa por solamente cerca de 1 uma. Sin embargo, a medida que aumenta la masa del átomo que es bombardeado, una porción más pequeña de la energía del proyectil se transfiere al blanco durante la colisión, y la energía de retrodispersión tiene valores muy semejantes, siendo en el espectro producido, prácticamente indistinguibles. No es posible resolver el Fe del Ni cuando estos elementos están presentes en las mismas profundidades en la muestra, aunque estos elementos, más pesados, también diferencian en masa por solamente cerca de 1 uma (fig. 1.18).

Una situación importante es que los átomos de masa menor o igual al proyectil no se retrodispersan si están contenidos en la muestra (por ejemplo H, He). Los elementos tan ligeros como el ion incidente se dispersará en la trayectoria delantera con energía significativa. Así, estos elementos no se pueden detectar el usar de RBS, pues el detector se encuentra en ángulos entre  $30^\circ$  y  $90^\circ$  frente a la superficie bombardeada de la muestra. Sin embargo, colocando un detector para poder registrar estos acontecimientos delante de la dispersión (o aun ángulo pequeño  $0$  a  $15^\circ$ ), se pueden medir cuantitativamente usando los mismos principios que RBS. A este método se le llama Análisis por Detección de Eetrocesos Elásticos (ERDA) [1].

### 1.2.2. Sección eficaz de dispersión

El número relativo de partículas retrodispersadas de un átomo del blanco en un ángulo sólido dado para un número dado de partículas incidentes se relaciona con la sección eficaz diferencial de dispersión. La sección eficaz de dispersión es básicamente proporcional al cuadrado del número atómico del átomo del blanco y es la probabilidad de que las partículas dispersadas a un ángulo determinado sean detectadas.

Si  $Q$  es el número total de partículas que inciden en el blanco y  $dQ$  son las partículas dispersadas a un ángulo  $\theta$ , dentro de una fracción del ángulo sólido  $\Omega$ , se define la sección diferencial como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{NtQ} \left( \frac{dQ}{d\Omega} \right) \quad (1.18)$$

donde  $t$  es el espesor de la muestra y  $N$  la densidad atómica volumétrica del material; entonces  $Nt$  es la densidad superficial atómica del material. La definición supone un espesor  $t$  pequeño y que la pérdida de energía es proporcional a cualquier profundidad del blanco. La sección eficaz diferencial de dispersión tiene unidades de área.

La sección eficaz promedio a un ángulo sólido  $\Omega$  se escribe como:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (1.19)$$

entonces, para ángulos sólidos pequeños,  $\sigma$  es aproximadamente  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$

Si un haz de partículas incide normal a la superficie del blanco a partir de las ecuaciones 1.18 y 1.19 el número total de partículas detectadas se escribe:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad (1.20)$$

de tal manera que si  $\sigma$  y  $\Omega$  son conocidos y se cuantifican las partículas dispersadas a un ángulo  $\theta$ , se puede determinar la densidad atómica superficial

Considerando, ahora, la interacción coulombiana entre el núcleo con carga  $Z_2$  y las partículas de carga  $Z_1$ , además de las consideraciones de que se trata de una colisión elástica entre la partícula incidente y el núcleo, la sección eficaz diferencial respecto al marco de referencia del laboratorio se escribe como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{[(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)]^2}{[M^2 - m^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.21)$$

donde  $v = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}$ , y  $q$  es la carga del electrón en coulombs; obsérvese que la sección eficaz

diferencial depende inversamente del ángulo de dispersión y del inverso de la energía de las partículas, esto quiere decir que entre menor sea el ángulo de dispersión y menor sea la energía que tengan las partículas, se observará una mayor cantidad de partículas dispersadas. Además, la dependencia cuadrática de  $Z_2$  y  $Z_1$  indica que las partículas más pesadas son dispersadas con mayor facilidad así como los átomos pesados son mejores dispersores como se verá mas adelante (fig. 1.8).

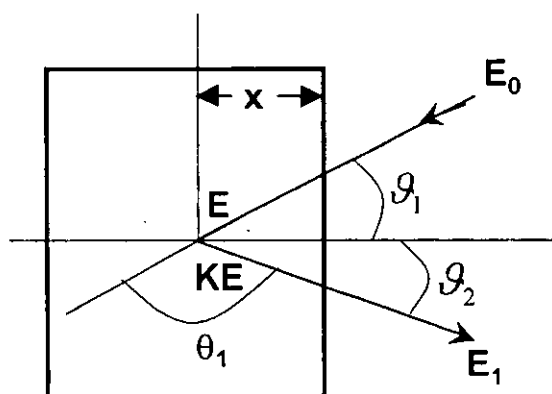


Figura 1.17. Esquema de la Sección eficaz de dispersión y los cambios de energía del ion que entra y sale de una muestra.

Aunque en este trabajo no es específicamente importante tratar el caso de medición de profundidades aplicando la técnica de análisis RBS, excepto porque la energía de elementos pesados a cierta profundidad se superponen a elementos ligeros de la superficie, debido a la pérdida de energía del ion incidente cuando entra y sale retrodispersado hacia el detector; es importante saber, en el análisis de un espectro, que se obtiene de un elemento a una profundidad dada, que llegará al detector con energía menor a las retrodispersiones del mismo elemento que ocurran en la superficie de la muestra. Haciendo el análisis de la figura 1.17, si  $E_0$  es la energía de la partícula incidente,  $E$  es la energía de la partícula después de avanzar una distancia  $\frac{x}{\cos \vartheta_1}$  antes de la colisión con energía,  $KE$ , y energía  $E_1$

luego de ser retrodispersada al salir de a la superficie y  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$  es la energía pérdida por unidad de longitud (esto es el poder de frenamiento que se verá en la sección 1.2.3); entonces, las relaciones de pérdida de energía por unidad de longitud son:

$$\frac{x}{\cos \vartheta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (1.22)$$

$$\frac{x}{\cos \vartheta_1} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (1.23)$$

Suponiendo  $\frac{dE}{dx}$  constante en las trayectorias de entrada y salida, de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \vartheta_1} = \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{entrada}} \quad (1.24)$$

y

$$E_1 = E_0 - \frac{x}{\cos \vartheta_2} = \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{salida}} \quad (1.25)$$

Si se elimina  $E$  de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$KE_0 - E_1 = [S]x \quad (1.26)$$

ó

$$\Delta E = [S]x \quad (1.27)$$

donde  $[S]$  es el factor de pérdida de energía.

Lo que implica que:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (1.28)$$

entonces,

$$[S] = \frac{K}{\cos \vartheta_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \vartheta_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{salida}} \quad (1.29)$$

Utilizando la sección eficaz de frenamiento (ec. 1.38) y ec. 1.29 se escriben:

$$[\varepsilon] = \frac{K}{\cos \vartheta_1} \varepsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \vartheta_2} \varepsilon_{\text{salida}} \quad (1.30)$$

y entonces,

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (1.31)$$

esto es válido sólo si se supone que  $\frac{dE}{dx}$  se considera constante.

Como  $\frac{dE}{dx}$  depende de la energía de bombardeo, el ion debe tener una energía entre  $E$  y  $E_0$  a la entrada y  $KE$  y  $E_1$  a la salida. Entonces podemos obtener la energía media, evaluando  $\frac{dE}{dx}$  en

$$\bar{E}_{entrada} = \frac{E + E_0}{2}, \quad (1.32)$$

y en

$$\bar{E}_{salida} = \frac{KE + E_1}{2}; \quad (1.33)$$

ahora, suponiendo que se pierde la mitad de la energía total en la entrada

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (1.34)$$

y otra mitad en la salida tenemos que:

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \Delta E, \quad (1.35)$$

entonces:

$$\bar{E}_{entrada} = E_0 - \frac{\Delta E}{4} \quad \text{y} \quad \bar{E}_{salida} = E_1 + \frac{\Delta E}{4}. \quad (1.36)$$

Evaluando  $\frac{dE}{dx}$  en las ecuaciones anteriores se obtiene  $[S]$ , que es una aproximación de la energía media.

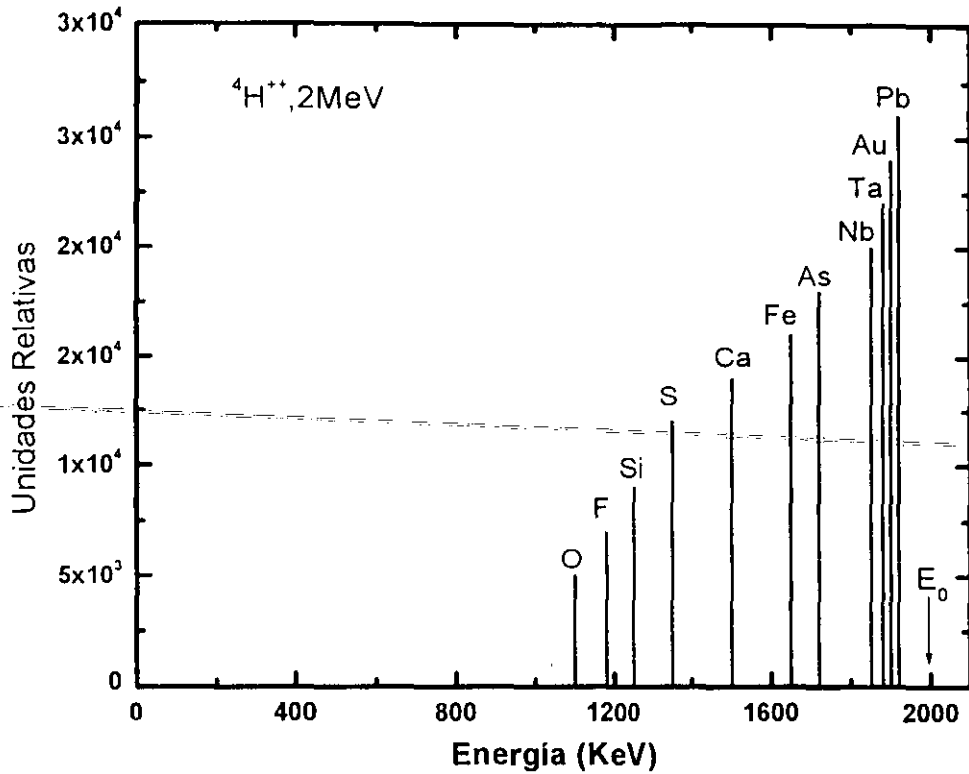


Figura 1.18. Producciones relativas de retrodispersión en función de la energía.

La figura 1.18. muestra las producciones relativas para la retrodispersión de núcleos de helio por elementos seleccionados, a una energía incidente de 2 MeV. El gráfico indica que RBS es 100 veces más sensible para los elementos pesados que para los elementos ligeros, debido a las secciones transversales donde la dispersión es más grande para elementos pesados.

En la figura 1.19. se observa que las partículas retrodispersadas tienen una energía menor que  $E_0$ , como se explicó anteriormente.

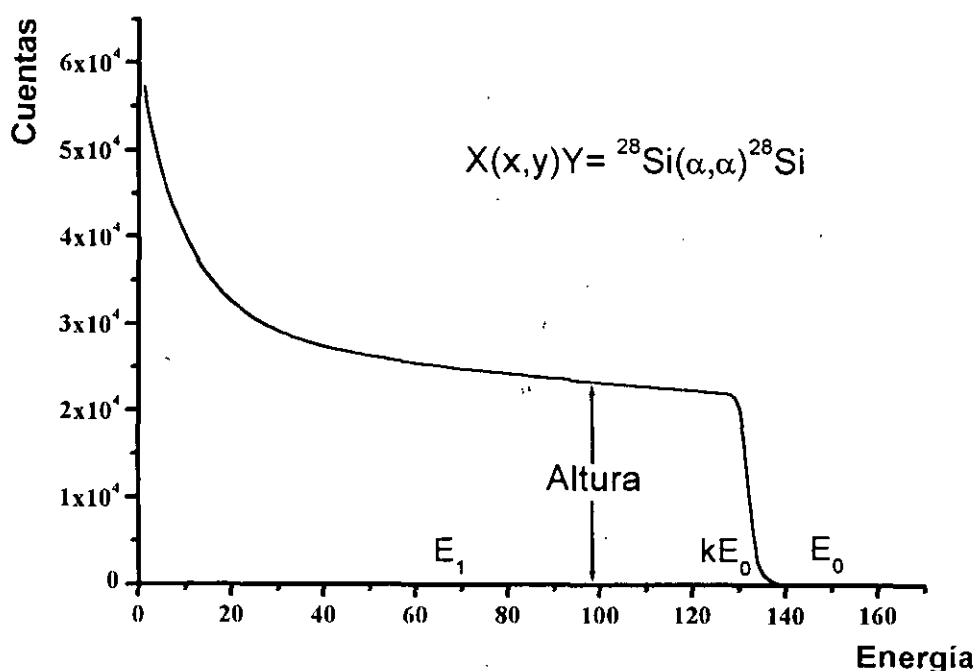


Figura 1.19. Espectro de energía de partículas alfa retrodispersadas para un solo elemento.

### 1.2.3. Poder de frenamiento

Solamente una fracción pequeña de las partículas incidentes experimentan acercarse al núcleo atómico y son retrodispersadas fuera de la muestra. La gran mayoría de los iones incidentes terminan implantados en la superficie de la muestra. Cuando las partículas que llegan penetran cierta profundidad en un medio denso, la energía del proyectil se disipa, debido a las interacciones con los electrones (poder de frenamiento electrónico) y a las colisiones que suceden con los núcleos de los átomos del blanco (poder de frenado nuclear). Esto significa que una partícula que se retrodispersa en un elemento a una cierta profundidad en una muestra tiene menos cantidad de energía, que una partícula que sea retrodispersada por el mismo elemento en la superficie de la muestra. La cantidad de energía que un proyectil pierde por la distancia atravesada en una muestra depende del proyectil, de su velocidad, de los elementos en la muestra, y de la densidad del material de la muestra. Las pérdidas de energía típicas para 2 MeV son entre 100 y 800 eV/nm. Esta dependencia de la pérdida de energía por composición y densidad de la muestra permite a RBS medidas de los espesores de la capa (fig. 1.20).

El poder de frenado electrónico causa la mayoría de pérdida de energía. El poder de frenado nuclear contribuye con pérdidas de energía significativas solamente cuando se bombardea a bajas energías. La relación de transformación de la pérdida de energía a la densidad de (área) del átomo para un material dado se conoce como sección eficaz de frenado ( $\epsilon$ ), medida comúnmente en unidades de eV-cm. Puesto que las interacciones con

los electrones causan la mayoría de pérdida de energía, la estructura electrónica del material del blanco hace que sea significativo el efecto sobre el poder de frenado.

Las predicciones teóricas del poder de frenamiento son complicadas e inexactas; por lo tanto, ecuaciones de poder de frenamiento empíricos se utilizan a menudo en cálculos de RBS. Se utiliza generalmente una ecuación matemática polinomial y un vector de coeficientes proporcional a los cálculos del poder de frenamiento incluido para una amplia gama de energías y de elementos.

Para calcular la pérdida de energía por unidad de profundidad en una muestra se puede multiplicar la sección transversal por la densidad del material de la muestra (átomos/cm<sup>2</sup>). Nótese que las densidades de la muestra pueden variar perceptiblemente; entonces es necesario saber la densidad del material de la muestra para calcular la profundidad lineal o el espesor de una capa de RBS. Los programas de computo hacen esto automáticamente, haciendo un promedio de la masa y la densidad atómica que uno va proponiendo a la hora de simular el ajuste de un espectro teórico a uno experimental.

Se define el poder de frenamiento  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$  como la energía perdida por unidad de longitud:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1.37)$$

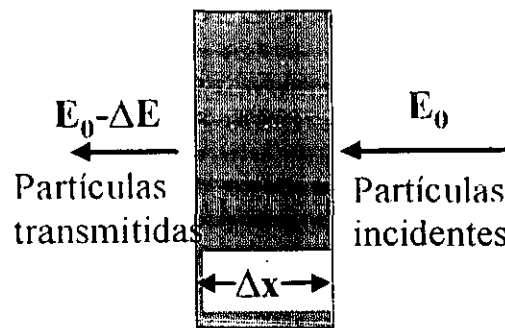


Figura 1.20. Esquema de la pérdida de energía de iones que atraviesan un material denso.

Experimentalmente se ha demostrado que  $\frac{dE}{dx}$  depende de la energía del ion incidente, siendo mayor el poder de frenado nuclear a bajas energías, y el poder de frenado electrónico aumenta a energías mayores. Esto se puede observar en la figura 1.21.

En términos de la sección eficaz, dividiendo  $\frac{dE}{dx}$  entre el número de átomos por unidad de volumen en el blanco, se obtiene la relación que se le ha llamado: sección eficaz de frenamiento, que depende directamente del átomo correspondiente [1]:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left( -\frac{dE}{dx} \right) \quad (1.38)$$



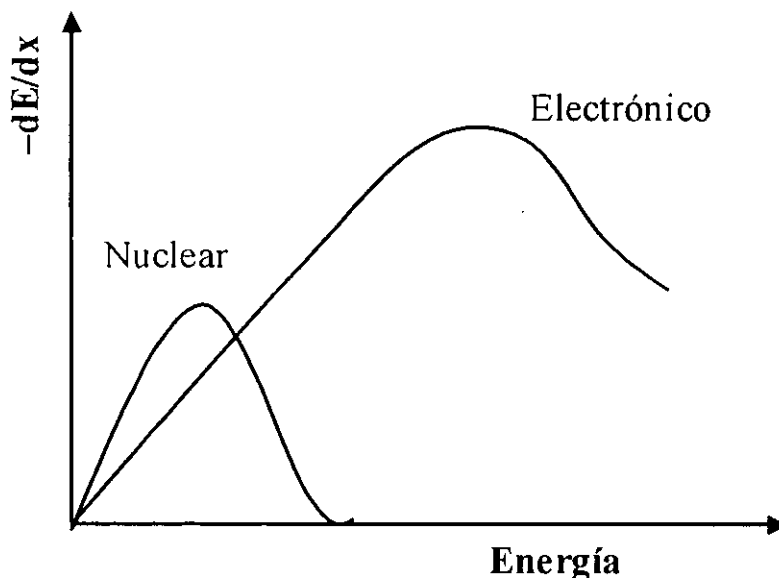


Figura 1.21. Poder de frenamiento nuclear y electrónico en función de la energía.

#### 1.2.4. Poder de frenamiento nuclear

Este tipo de poder de frenamiento es producido por las colisiones elásticas entre el ion y el núcleo de un átomo del blanco. Puesto que en este tipo de frenamiento interviene la sección eficaz diferencial de dispersión cuando un ion incide directamente sobre un núcleo atómico o cuando pasa muy cerca de este es importante hacer una descripción de cómo sucede este fenómeno. A continuación se hace un desarrollo breve del poder de frenamiento nuclear.

Suponiendo que en un material de densidad volumétrica  $N$  con un espesor dado, el ion penetra una distancia  $dx$ , entonces en  $Ndx$  átomos representa la profundidad donde se localiza el punto de la colisión. La figura 1.22.A. representa una colisión entre dos partículas con un parámetro de impacto  $p$ ; la energía que se transfiere en la colisión es  $T(E, p)$  retrocediendo un ángulo  $\theta_2$ ; la partícula incidente se desvía un ángulo  $\theta_1$ . Ahora, como se trata de una densidad volumétrica los átomos en  $2\pi p dp N dx$  están a una distancia  $p$  y  $p+dp$  perpendiculares a la trayectoria del ion. Entonces, la energía transferida por el proyectil en  $dx$  (su recorrido) está dada por:

$$\Delta E = -N \Delta x \int_0^{\infty} T(E, p) 2\pi p dp \quad (1.39)$$

de donde,

$$-\frac{dE}{dx} = N \int_0^{\infty} T(E, p) 2\pi p dp \quad (1.40)$$

o,

$$-\frac{dE}{dx} = N \int_{T_{min.}}^{T_{max.}} T d\sigma(E \cdot T) \quad (1.41)$$

considerando la sección eficaz diferencial de dispersión a una energía  $E$  que involucra la transferencia de energía  $T$ , donde  $T_{max.}$  es la transferencia máxima de energía, correspondiente a una colisión frontal y  $T_{min.}$  es la mínima transferencia de energía que se determina de acuerdo al ángulo en el modelo de dispersión.

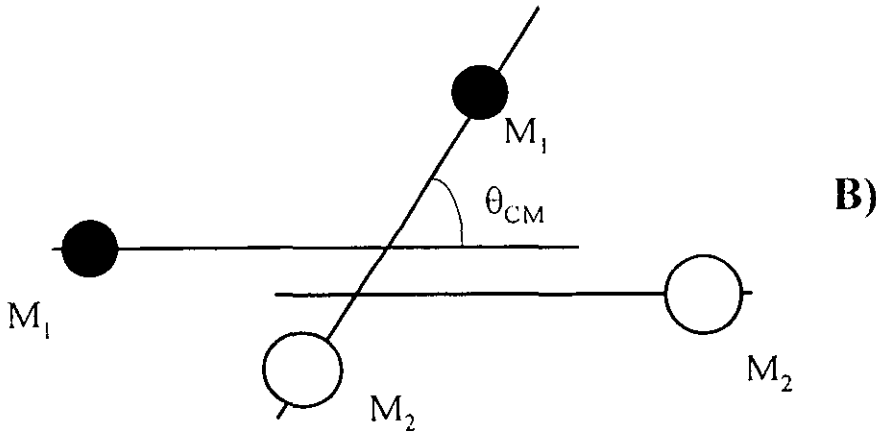
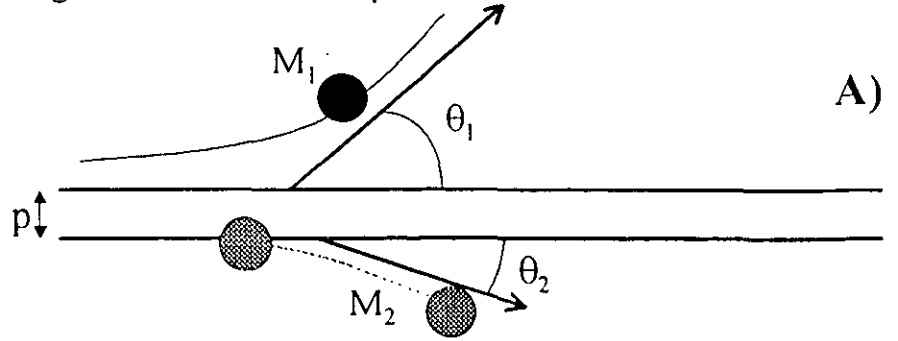


Figura 1.22. Colisión entre dos cuerpos. A) Esquema de colisión de entre un ión y un núcleo atómico con un parámetro de impacto  $p$ . B) Esquema de una colisión entre el proyectil y el núcleo del átomo desde el sistema de referencia del centro de masa.

Ahora, desde el sistema de referencia del centro de masa (fig. 1.22.B) en donde  $E_{CM}$  es:

$$E_{CM} = \frac{E\mu}{M_1}, \quad (1.42)$$

donde  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  es la masa reducida.

Suponiendo que la energía y momento angular se conservan, se obtiene:

$$\dot{u}^2 + u^2 = \frac{1}{p^2} \left( 1 - \frac{V\left(\frac{1}{r}\right)}{E_{CM}} \right); \quad (1.43)$$

con  $u = 1/r$

cuya solución es:

$$\theta_{CM} = -2p \int_0^{u_{max}} \frac{du}{\left(1 - \frac{V(u)}{E_{CM}} - p^2 u^2\right)^{\frac{1}{2}}}; \quad (1.44)$$

La solución de esta ecuación diferencial no es fácil, es necesario conocer la forma analítica del potencial nuclear y satisfacer algunas otras consideraciones para que pueda ser integrada.

Desde el sistema de referencia del laboratorio, la transferencia de energía  $T$  se calcula con las siguientes ecuaciones:

$$\tan \theta_1 = \frac{\text{sen } \theta_{CM}}{\cos \theta_{cm} + \frac{M}{M_2}}; \quad (1.45)$$

$$T = E \text{sen}^2 \left( \frac{\theta_{CM}}{2} \right) \quad (1.46)$$

por lo que:

$$\cos \theta_1 \left( 1 - \frac{T}{E} \right) = 1 - \frac{(M_1 + M_2)T}{2M_1 E} \quad (1.47)$$

El potencial nuclear tiene comportamiento logarítmico en el gráfico  $r$  vs.  $V(r)$ , y existen aproximaciones teóricas para poder calcularlo (Fermi, Moliere, entre otras) [9]. Una aproximación sencilla es la de Rutherford, válida solamente a energías altas, distancias cortas al núcleo y considerando sólo repulsión electrostática del núcleo se escribe:

$$p = b \cot \left( \frac{\theta_{CM}}{2} \right); \quad (1.48)$$

donde  $b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_{CM}}$

Ahora, la sección eficaz de dispersión diferencial para la transferencia de energía  $T$  en el sistema de referencia del centro de masa es:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{1}{4} \frac{\pi b^2 T_{max.}}{T^2} \quad (1.49)$$

sustituyendo en la sección eficaz diferencial de dispersión, se obtiene:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{1}{4} Nb^2 T_{max.} \int_{T_{min.}}^{T_{max.}} \frac{dT}{T} = \frac{1}{4} Nb^2 T_{max.} \ln\left(\frac{T_{max.}}{T_{min.}}\right) \quad (1.50)$$

donde  $T_{min.}$  se relaciona con el espacio interatómico del blanco, pues recuérdese que es la mínima transferencia de energía posible.

### 1.2.5. Poder de frenamiento electrónico

En los aceleradores de partículas por ser la masa de los iones mayor en masa que la de los electrones, se evita que haya una desviación importante de su trayectoria; además de que el tamaño del núcleo es mucho menor que el radio del átomo, las interacciones con los electrones que provocan frenamiento son mayores, máxime si los iones incidentes son de masa pequeña.

Cuando la velocidad del ion, debido a su energía, es mayor que la velocidad del electrón en su órbita (velocidad de Bohr  $v_0 = \frac{Z_1 e^2}{h}$ ), el poder de frenamiento electrónico se puede calcular, considerando las interacciones del ion con el electrón. Aquí, la transferencia de energía debe considerarse como una perturbación del estado estacionario del átomo [10]. Un resultado cuántico (realizado por Bethe en 1931) haciendo consideraciones como, colisiones directas entre el ion y los electrones y la transferencia de energía a distancia por resonancia, es la siguiente:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I}; \quad (1.51)$$

donde  $I$  es la energía promedio de excitación del electrón (para la mayoría de los elementos es  $10Z_1$  [eV]). El poder de frenamiento resulta menor, debido a que el electrón permanece menos tiempo cerca del núcleo atómico a energía mayor y por lo tanto su velocidad también es mayor. Se puede observar que el poder de frenamiento del ion es dependiente de su velocidad.

A partir del modelo de Thomas-Fermi, hay otra expresión para el poder de frenamiento electrónico desarrollada por Lindhard y Scharff [11] y es la siguiente:

$$-\frac{dE}{dx} = \xi_e 8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2 \left( Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{v}{v_0} \quad (1.52)$$

donde  $\xi_e$  es una constante adimensional del orden de  $Z_1^{\frac{1}{6}}$ ,  $a_0$  es el radio de Bohr y  $v_0$  es la velocidad de Bohr. Nuevamente se hace notar que el poder de frenamiento electrónico es proporcional a la velocidad del ion.

### 1.2.6. Ley de Bragg

Según lo analizado en otras secciones, las partículas pierden energía al cruzar la muestra, con las interacciones entre electrones o con los núcleos de átomos. Así, cuando el material del blanco contiene átomos distintos (generalmente es así), la sección eficaz de frenamiento es la suma de las secciones eficaces de frenamiento de cada uno de los átomos que lo forman. Puesto que ocurre este proceso con más de un átomo al mismo tiempo, un encuentro dado no es afectado por ningún encuentro anterior o por ningún encuentro siguiente. Esto significa que si las secciones transversales de frenamiento para cada elemento se pueden conocer, entonces, la sección transversal para una muestra compuesta puede ser calculada simplemente multiplicando la sección transversal de cada elemento por su concentración.

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (1.53)$$

donde  $\varepsilon^{A_m B_n}$  es la sección eficaz de frenamiento en un material compuesto por  $m$  átomos  $A$  y  $n$  átomos  $B$ ,  $\varepsilon^A$  y  $\varepsilon^B$  son las secciones de frenamiento de  $A$  y  $B$  respectivamente.

Este concepto primero fue presentado por Bragg y Kleeman en 1905 y se conoce como regla de Bragg. Los diversos enlaces de los compuestos de las muestras que pueden estar presentes en las muestras causan a menudo resultados imprecisos para otros métodos analíticos tales como SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) o AES (Auger Electron Spectroscopy), pero debido a la alta energía de las partículas que se usan, comparadas a las energías de enlace molecular que son muy pequeñas (algunos eV), éste no es un problema para RBS. Éste es una de las razones por las que los análisis cuantitativos de RBS se pueden realizar generalmente sin el uso de patrones [2].

### 1.2.7. Esparcimiento de la pérdida de energía (*Straggling*)

Al pasar los iones proyectados a través de un blanco de espesor finito no sólo perderá energía, sino que dejarán de ser monoenergéticos. Ahora, tendrán distribuciones imprecisas de energía que se puede predecir por cálculos.

El proceso por el cual los átomos pierden energía es por la gran cantidad de interacciones con los átomos a lo largo de su trayectoria a través de la muestra. Esto causa las fluctuaciones estadísticas en el proceso de la pérdida de energía que, junto con los límites inherentes de resolución de energía en el sistema de detección de RBS, limitan la resolución de la energía que se pueden alcanzar para los átomos retrodispersados de profundidades más grandes en la muestra. Esto causa una incerteza en la medición de

profundidad, ya que los cálculos dependen totalmente de la energía de retrodispersión de la partícula; esto puede intuirse a partir de la figura 1.23.

Estas fluctuaciones de pérdida de energía de iones energéticos cuando inciden sobre un material se llama esparcimiento de energía [12]. La dispersión de energía de los iones incidentes puede representarse por una  $\delta$  de Dirac. El efecto de los iones incidente al atravesar el blanco de espesor  $t$ , provoca una pérdida de energía  $\Delta E$ . Si hacemos incidir un haz de energía  $E$  a una cierta profundidad se obtiene una energía de los iones retrodispersados; sin embargo, los iones emergentes del blanco ya no tendrán una energía única; sino que tienen ahora, una distribución de energías, cuyo promedio es  $E_1$ . Este concepto de fluctuaciones en la pérdida de energía es muy importante cuando se analizan blancos gruesos, debido a que se obtiene muy mala resolución en masa y energía. La figura 1.23, ilustra este proceso.

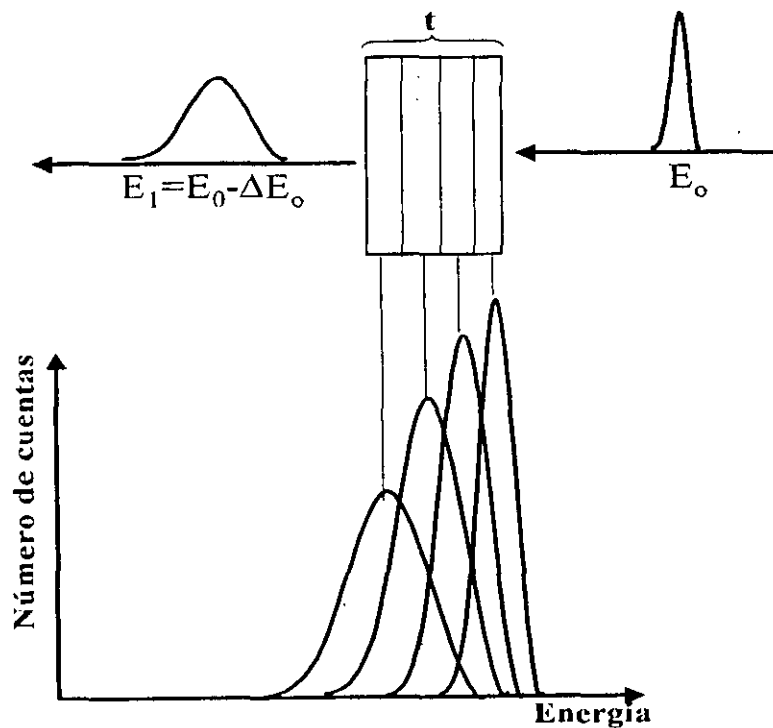


figura 1.23. Efecto "straggling" de un blanco grueso. En los espectros se han retrodispersado partículas a distinta profundidad.

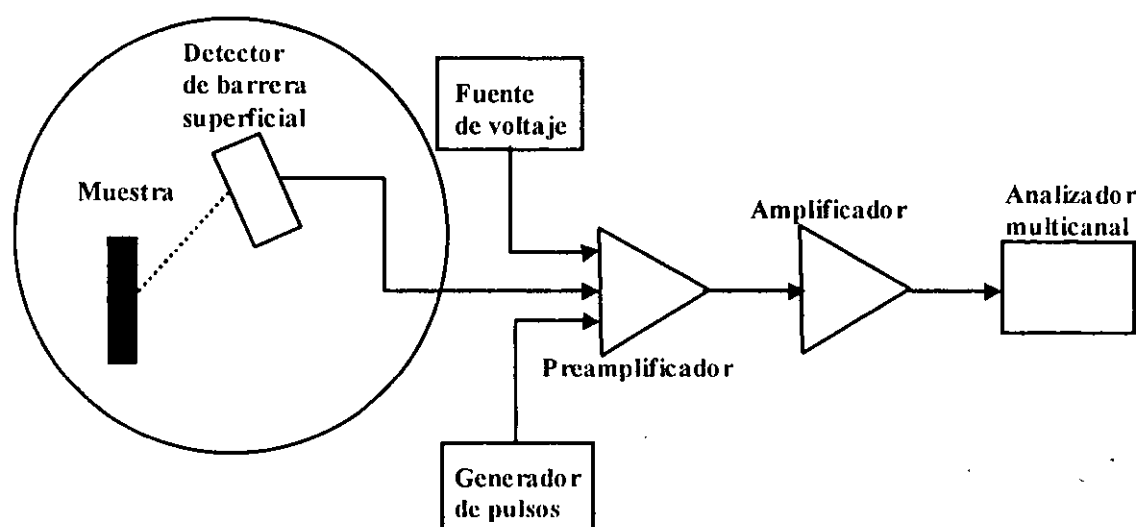
Existen varias teorías para explicar estas distribuciones de energía; una de las más usadas (por simplificadas) es la de Bohr, quien explica esta distribución por una función gaussiana, con promedio  $E_1$  y desviación estándar  $\Omega$ , de la siguiente forma:

$$\Omega^2 = 4\pi(Z_1 \cdot e^2)^2 Z_2 N \cdot t \quad (1.54)$$

Según se observó antes, la mayor pérdida de energía ocurre por interacciones con los electrones (fig. 1.21). Así, consecuentemente, aumentos de esparcimiento por pérdida de

energía implican elementos más pesados en el blanco, puesto que el número atómico también refleja el número de los electrones presentes. La pérdida de energía por esparcimiento implica mala resolución en los bordes bajo los picos de energía. Este factor (*straggling*) es muy importante, porque se pueden confundir las señales en el espectro parecido a mezcla de capas atómicas. La exactitud de la resolución de la profundidad depende de cómo se calcula la contribución de energía por esparcimiento.

Los detectores de radiación usados en este trabajo son para baja energía, de estado sólido y semiconductores (de barrera superficial); la característica en común de los detectores de radiación, es que producen una señal que se puede analizar, que es amplificada; cuando llega al analizador multicanal se cuantifica el número de dispersiones producidas provenientes de la muestra.



*Figura 1.24. Arreglo experimental para las técnicas RBS y NRA; el detector de barrera superficial y la muestra se encuentran en una cámara de vacío.*

La figura 1.24, 1.25 y 1.26 muestra un esquema general del arreglo experimental para RBS y RNA. La muestra se coloca en vacío y se usa un detector semiconductor de barrera superficial.

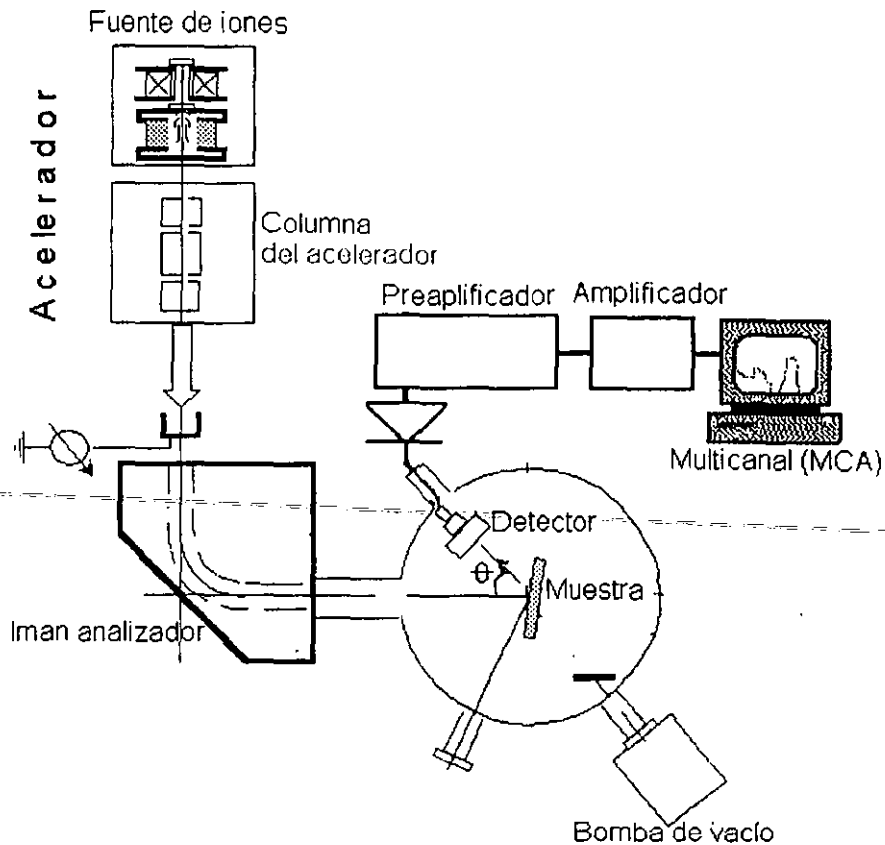


Figura 1.25. Instrumentación típica para RBS y NRA.

### 1.3 Análisis por reacciones nucleares (NRA)

Los elementos ligeros, del hidrógeno al flúor, no son analizados fácilmente por las técnicas convencionales de RBS o de PIXE. En muchos casos, estos elementos pueden detectarse usando un efecto de resonancia. Bajo condiciones apropiadas, las partículas aceleradas retrodispersadas por el choque con el núcleo del átomo del blanco, emiten rayos gama o partículas secundarias (alfas y/o protones), según la energía de bombardeo o las propiedades intrínsecas del ion acelerado (destrucción del núcleo con la colisión, retrodispersión fuera de la barrera coulombiana). Este efecto resonante se pone en ventaja en el análisis por reacciones nucleares, NRA, por sus siglas en inglés (*Nuclear Reaction Analysis*)

Las técnicas típicas de NRA usadas en el acelerador de 5.5 MeV del IFUNAM, donde se utilizan iones de  $H^+$ ,  $^2H^+$ ,  $^3He^{++}$  y  $^4He^{++}$ , permiten mediciones cuantitativas de elementos como el litio, berilio, boro, carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor, limitadas sólo por las secciones de resonancia que se incluyen en los programas de análisis; ahí, un factor muy importante es el ángulo de dispersión al cual se analizan los materiales. En este trabajo se utiliza el deuterio como ion incidente para obtener mediciones de contenidos de oxígeno y carbono.



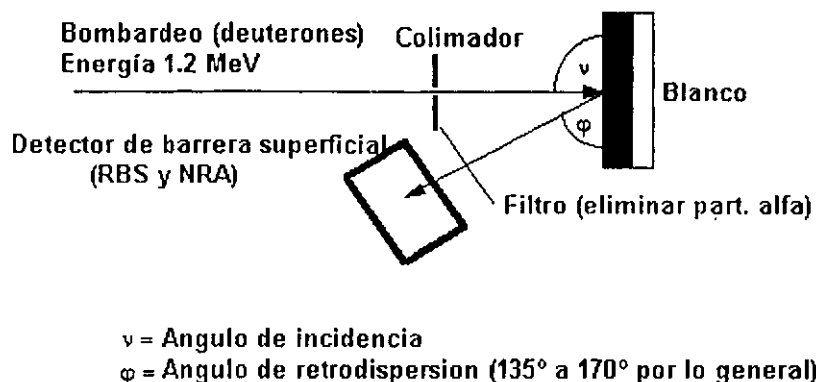


Figura 1.26. Esquema del bombardeo de un material con deuterones ( ${}^2\text{H}^+$ ) para producir reacciones nucleares. El sistema debe estar en vacío.

El principio básico de las reacciones nucleares (NR) es como sigue: una partícula acelerada, al penetrar el material de la muestra, pierde energía; a cierta profundidad la partícula entrante puede experimentar una reacción nuclear con los átomos de la muestra, produciendo partículas secundarias. La energía de los productos de la reacción es una función de la energía de los iones entrantes. De esta manera es posible calcular las distribuciones de la energía de los productos de la reacción y la distribución de la profundidad de los átomos que reaccionan con los iones entrantes. Utilizamos, entre otras, la reacción nuclear de la figura 1.27.

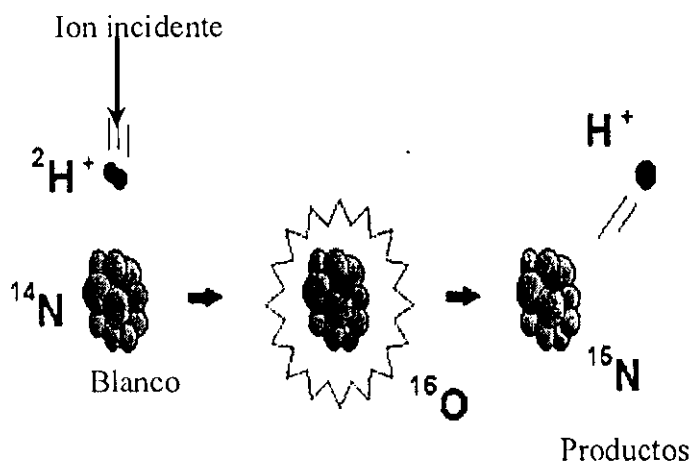


Figura 1.27. Ilustración de una reacción nuclear típica, usando un ion de deuterio. El análisis corresponde a  $A(a, b)B = {}^{14}\text{N}(d, p){}^{15}\text{N}$ .

Las reacciones nucleares son específicas del isótopo que se utiliza. Entre los elementos ligeros hay varias reacciones potencialmente útiles, tales como la que se muestra en la

figura. En este caso, un núcleo de  $^{14}\text{N}$  absorbe un deuterón y emite puntualmente un protón a alta energía, habiendo modificado el átomo que sirvió para la reacción. La medida de la energía del protón indica la profundidad desde la cual se presentó. Ésta es la técnica del análisis de la reacción nuclear; para más detalles, ver cita [13]

En resumen las posibilidades de la técnica NRA son: sensibilidad alta en la determinación de núcleos ligeros específicos y excelente sensibilidad para identificar algunos núclidos (y por ende el átomo) que se dificultan con otras técnicas no destructivas. [14].

### 1.3.1. Teoría básica de reacciones nucleares

Una partícula cargada (un ion) no puede penetrar al núcleo, a menos que tenga una energía comparable a la barrera de Coulomb de los núcleos blancos, lo que impone un límite inferior a la energía del proyectil. Si un núclido tiene energía suficiente para remontar la barrera coulombiana, puede ser capturado por el núcleo, para formar un núcleo compuesto. El núcleo compuesto estará en un estado altamente excitado y la energía cinética de la partícula incidente también se suma a la energía de excitación. En el modelo del núcleo compuesto, se supone que la energía de excitación está distribuida al azar entre los nucleones del núcleo resultante, de tal manera que ninguno de ellos tiene suficiente energía para escapar inmediatamente; por lo que al núcleo compuesto se le asigna una vida media de entre  $10^{-14}$  a  $10^{-18}$  s, que es larga en comparación con el tiempo que tarda un nucleón al atravesar el núcleo ( $10^{-21}$  -  $10^{-22}$  s)[15].

Las reacciones nucleares a baja energía son en su mayor parte las de tipo



donde  $A$  es el núcleo del blanco,  $a$  la partícula incidente y  $B$  y  $b$  los productos de la reacción;  $b$  es de ordinario el núcleo ligero ( $p$  ó  $\alpha$ ), neutrones o rayos gamma. La reacción nuclear también se representa mediante la notación de Bothe:



donde  $A$  es el núcleo del blanco,  $a$  es el proyectil incidente,  $b$  es una partícula saliente e  $Y$  es el núcleo residual.

Si la dispersión es elástica entonces,  $a=b$  y  $A=B$ ; si es dispersión inelástica entonces,  $a \neq b$  y  $B \neq A$ . En la técnica de análisis por reacciones nucleares (NRA), por lo general ocurren ambos tipos de dispersión y en consecuencia se obtiene un espectro que contiene una parte elástica y una inelástica. En la figura 1.29 se puede observar la parte inelástica de un espectro.

Según está notación, la dispersión elástica de un protón se representa por  $A(p,p)A$ , la captura de un neutrón seguida de la emisión de un rayo gamma, por  $A(n,\gamma)B$  y así sucesivamente.

La  $Q$  de la reacción es la diferencia de masa en reposo entre el primer miembro y el segundo miembro de la ecuación multiplicada por  $c^2$ . Si  $Q$  es positivo, la reacción es exotérmica (o exoenergética); si  $Q$  es negativo, la reacción es endotérmica (o endoenergética); y, si  $Q=0$ , la dispersión es elástica.

Usando la ley de conservación de la energía del sistema que da origen a la definición de la  $Q$  de la reacción nuclear, la cual es la diferencia de las masas antes y después de la colisión; pero también se define como la diferencia de energía antes y después de la reacción nuclear. Entonces:

$$Q = [M_a + M_A - (m_b + M_B)]c^2 \quad (1.57)$$

ó

$$Q = E_a + E_A - E_b - E_B \text{ [keV]} \quad (1.58)$$

En este caso  $|Q|$  es la energía mínima que se debe comunicar a las dos partículas del primer miembro y el segundo miembro, en el sistema de su centro de masa, si ha de producirse la reacción. El bombardeo representado por la ec. 1.55, con  $A$  en reposo en el sistema de referencia del laboratorio; a la partícula incidente,  $\alpha$ , hay que comunicarle una energía mayor que  $|Q|$  para conseguir la reacción, puesto que no cabe disponer toda la energía cinética de  $\alpha$  debido a la necesidad de que se conserve el impulso del centro de masa. En la aproximación no relativista, las velocidades de  $\alpha$  y  $A$  en el sistema del centro de masa están ligadas por

$$m_a v_a + m_A v_A = 0 \quad (1.59)$$

y para la energía cinética mínima a que se produce una reacción endotérmica ( $Q < 0$ ) se tiene

$$\frac{1}{2}(m_a v_a^2 + m_A v_A^2) = |Q| \quad (1.60)$$

En el sistema del laboratorio (sistema  $S'$ ) es.

$$v'_A = 0 \quad (1.61)$$

y la velocidad mínima  $v'_a$  a que se produce una reacción vale, en consecuencia,

$$v'_a = v_a - v_A \quad (1.62)$$

Las ecuaciones 1 y 2 dan para la energía cinética de  $\alpha$  en el sistema del laboratorio:

$$\frac{1}{2} m_a v_a'^2 = \frac{1}{2} m_a v_a^2 \left(1 - \frac{m_a}{m_A}\right)^2 = |Q| \frac{m_A + m_a}{m_A} \quad (1.63)$$

el umbral se alcanza, pues, para una velocidad  $v'_a$  tal que:

$$\frac{1}{2} \frac{m_a m_A}{m_A + m_a} v_a'^2 = |Q| \quad (1.64)$$

La partícula debe tener una velocidad  $v'_u$  tal que una partícula que posea la masa reducida

$$\mu = \frac{m_a m_A}{m_A + m_a} \quad (1.65)$$

y se mueva con la velocidad de  $v'_a$ , tiene la energía cinética  $|Q|$ .

En buena parte de los estudios acerca de las reacciones nucleares, las consideraciones cinemáticas son de gran importancia. En la física nuclear de bajas energías, la aproximación no relativista, por lo general, resulta adecuada. Por otra parte, siempre es necesario aplicar las fórmulas relativistas exactas en la física nuclear de altas energías[9].

Análogamente a lo que se presentó en la sección de RBS la cinemática para la descripción cuantitativa de las reacciones nucleares se da a continuación.

*Tabla 1.2. Relaciones usadas para el cálculo de la cinemática de reacciones nucleares[16].*

	Masa	Energía
Ion incidente	$M_1$	$E_1$
Núcleo del blanco	$M_2$	0
Productos ligeros	$M_3$	$E_3$
Productos pesados	$M_4$	$E_4$
Energía liberada en la reacción		Q
Energía Total	$E_T = E_1 + Q = E_3 + E_4$	(1.66)

Definiendo las siguientes cantidades tenemos:

$$A_{13} = \frac{M_1 M_3}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \frac{E_1}{E_T} \quad (1.67)$$

$$A_{14} = \frac{M_1 M_4}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \frac{E_1}{E_T} \quad (1.68)$$

$$A_{23} = \frac{M_2 M_3}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \frac{Q}{E_T} \right) \quad (1.69)$$

$$A_{24} = \frac{M_2 M_3}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \frac{Q}{E_T} \right) \quad (1.70)$$

La energía  $E_3$  de los productos ligeros creados en la reacción nuclear desde el sistema de referencia del laboratorio está dada por:

$$E_3 = E_T A_{13} \left[ \cos \theta \pm \sqrt{\frac{A_{24}}{A_{13}} - \text{sen}^2 \theta} \right]^2 \quad (1.71)$$

$\theta$  es el ángulo de emisión de los productos ligeros en el sistema del laboratorio; el máximo ángulo posible es:

$$\theta_{\text{máx}} = \arcsen \left( \sqrt{\frac{A_{24}}{A_{13}}} \right). \quad (1.72)$$

La energía  $E_4$  de los productos pesados, creados por la reacción nuclear desde el sistema de referencia del laboratorio es,

$$E_4 = E_T A_{14} \left[ \cos \phi \pm \sqrt{\frac{A_{23}}{A_{14}} - \text{sen}^2 \phi} \right]^2 \quad (1.73)$$

$\phi$  es el ángulo de emisión de los productos pesados en el sistema del laboratorio; el máximo ángulo posible es:

$$\phi_{\text{máx}} = \arcsen \left( \sqrt{\frac{A_{23}}{A_{14}}} \right). \quad (1.74)$$

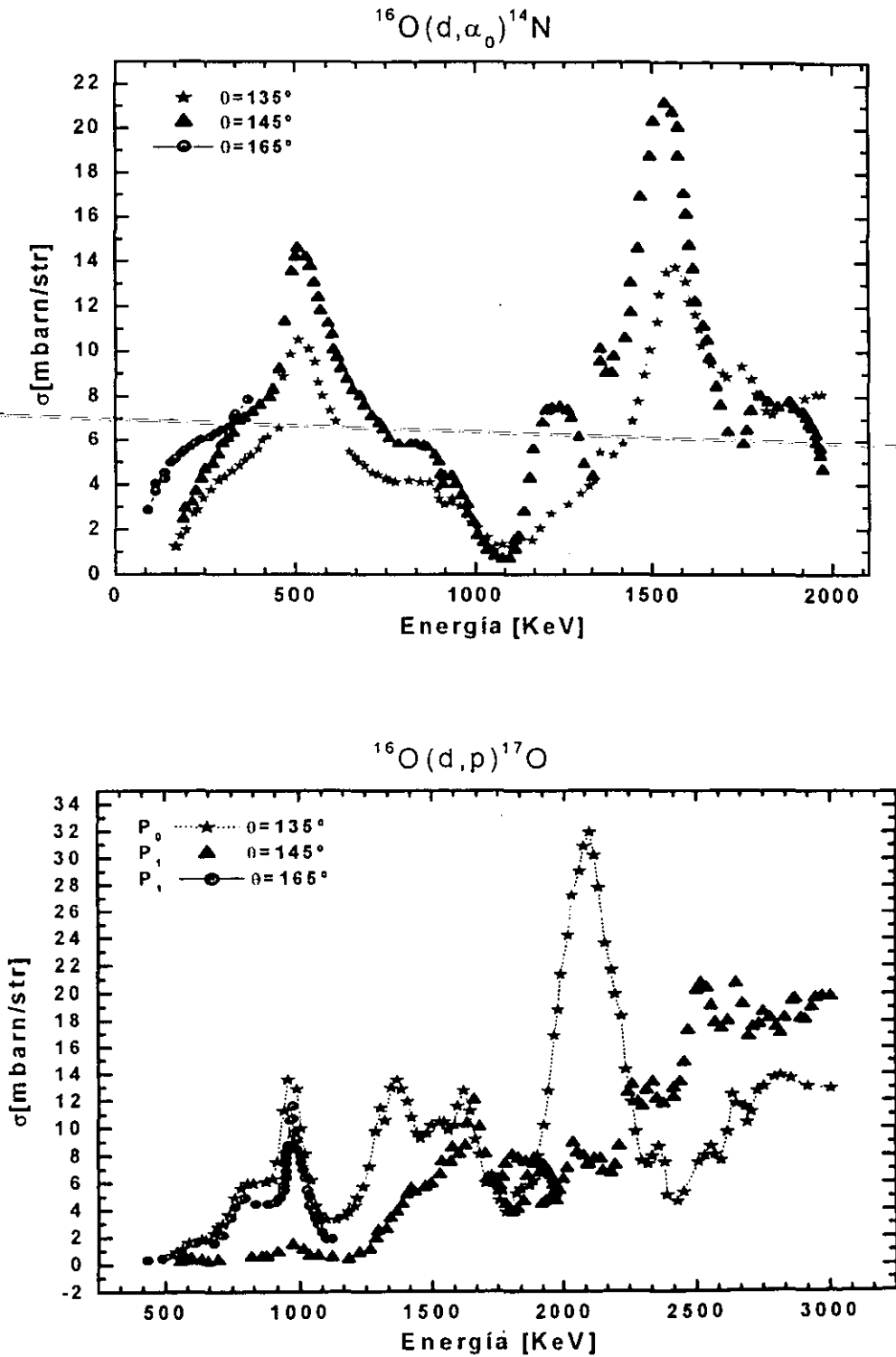


Figura 1.28. Energía de productos ligeros de la reacción nuclear (partículas alfa y protones) del  $^{16}\text{O}$ . La sección eficaz depende de la energía incidente y ángulo de dispersión de los productos ligeros de las reacciones nucleares.

### 1.3.2. Sección eficaz de dispersión para RN

Las secciones eficaces para RN tampoco se pueden expresar en relaciones analíticas simples, por la complejidad de las interacciones entre reactantes y productos que se pueden generar. La probabilidad de reacción entre un ion incidente y un núcleo blanco se puede entender como el área transversal que presenta el núcleo blanco a un proyectil puntual [2]. El radio  $R$  de un núcleo puede estimarse por la relación empírica:

$$R = R_0 A^{1/3} \quad (1.75)$$

donde  $A$  es el número de masa y  $R_0$  es una constante igual a  $1.4 \times 10^{-13}$  cm; por tanto, en forma muy aproximada, la sección eficaz será:

$$\sigma = \pi R^2 \quad (1.76)$$

La mayoría de las secciones son del orden de  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> (=1 barn).

Como ejemplo, se muestran en las figuras 1.28 distintas reacciones nucleares de oxígeno [(d,p) y (d, $\alpha$ )], donde se puede observar como los productos de la reacción son distintos según el ángulo de dispersión; en la 1.29, los productos de reacciones nucleares a  $165^\circ$  en el sistema de referencia del laboratorio para  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$  y  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$  en función de la energía del proyectil de un espectro.

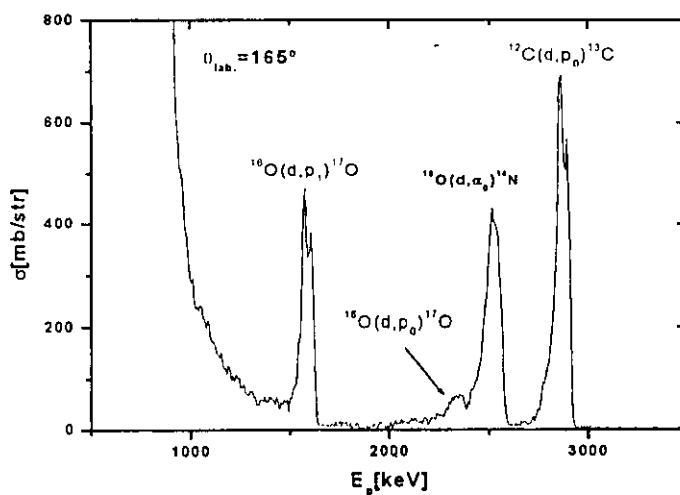


Figura 1.29. Espectro similar a la sección eficaz  $\sigma$  en milibarns por esterradián, en función de la energía del protón para distintas reacciones a un ángulo de  $165^\circ$ .

La probabilidad de la reacción  $A(a,b)B$  se puede denotar por la sección  $\sigma(a,b)$ ; de acuerdo con el modelo de núcleo compuesto en el cual, la reacción se lleva a cabo en dos etapas, se puede escribir:

$$\sigma(a,b) = \sigma_c(a) (\text{probabilidad relativa de la emisión de } b), \quad (1.77)$$

donde  $\sigma_c(a)$  es la sección eficaz para la formación del núcleo compuesto. La probabilidad relativa para la emisión de  $b$  es  $\frac{\Gamma_b}{\Gamma}$ , donde  $\Gamma_b$  es la razón de transición para la emisión de  $b$ , y  $\Gamma$  es el ancho del nivel total  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$ , donde  $\tau$  es la vida media del estado y  $\hbar$  es la constante reducida de Planck; así que:

$$\sigma(a,b) = \sigma_c(a) \frac{\Gamma_b}{\Gamma} \quad (1.78)$$

En general, el valor de las secciones eficaces y el ancho de niveles dependen de la energía de la partícula incidente y de la carga y la masa del núcleo del blanco. En su forma más simple, la fórmula de Breit-Wigner da el valor de la sección eficaz en la vecindad de un nivel resonante en el núcleo compuesto, formado por una partícula incidente con momento angular cero.

$$\sigma(a,b) = \frac{\lambda^2 \Gamma_a \Gamma_b}{4\pi(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (1.79)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de Broglie de la partícula incidente ( $\lambda = h/mv$ ),  $E_0$  la energía del pico de la resonancia,  $E$  la energía de la partícula, y  $\Gamma_a$  es el ancho del nivel parcial para la emisión de  $a$  en la reacción inversa.



## Bibliografía de capítulo 1

1. Woldseth Rolf, X-Ray Energy Spectrometry, KeveX Corporation, California, EUA, 1973.
2. Macarthur J.D. and Xin-Pei Ma, A Review of Particle-Induced X-Ray in Geology, International Journal of PIXE, Vol. 1, No. 4, 1991, 311-338.
3. Johansson S.A.E. and Campbell John L., PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Sons, 1988.
4. Miranda Javier, Técnicas analíticas de Origen Nuclear: Un curso Introductorio, Instituto de Física, UNAM, 2000.
5. Van Grieken René E., Markowicz Andrzej A., Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker Inc., 1992.
6. Miranda M del C. Javier, Zironi M. Enrique y Michaelian Karo, Eds., I Curso Sobre Aplicaciones de Aceleradores de Partículas, Instituto de Física, UNAM, México, 1993.
7. Chu W.K., Mayer, J.W. Nicolet M.A., Backscattering Spectrometry, Academic Press, Nueva York, 1978.
8. Charles Evans & Associates, RBS Theory, <http://www.cea.com/cai/rbstheo/kineqn.htm>, 1995. (consulta página www, enero de 2001).
9. G. Moliere. Zeits. F. Nat. 20(1945).
9. Sergé Emilio, Nucleos y Partículas, Ed. Reverté. S.A. 1972.
11. Lindhard J., Scharf M., Physics Review, 124(1961)128.
12. Pineda J.C. Tesis de Licenciatura: Estudio de la Composición de la Superficie Reflejante de Vidrios Comerciales por medio de retrodispersión de Iones, Facultad de Ciencias, UNAM, México, 1998.
13. R. S. Payne, A. S. Clough, P. Murphy, and P. J. Mills, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 42, 130 (1989).
14. Bird J. R. and Williams J.S., Ion Beam for Materials Analysis, Academic Press, Australia, 1989.
15. Oliver Alicia, en Miranda Javier, et al. Ed., I Curso Regional sobre Aceleradores de Partículas, IFUNAM, México, 1993.
16. SIMNRA MANUAL, Versión 4.4, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997,1998.

## CAPITULO 2

### EL SUELO Y SUS CONTAMINANTES

#### 2.1 Definición de Suelo

Sin ahondar en consideraciones planetarias u de otro estilo, se ha definido al suelo como medio de crecimiento de las plantas, definición no satisfactoria, por cuanto depende de algo ajeno al suelo[1]. El suelo es una entidad inestable, un “torbellino” en movimiento muy lento o el segmento muy corto de un río de materia mineral y orgánica. El suelo es un torniquete a través del cual pasa una procesión interminable de átomos. El suelo es un cuerpo natural de materia mineral y orgánica que cambia o ha cambiado en respuesta al clima y a los organismos que lo habitan.

Existe una manera de definir al suelo de acuerdo al área de estudio del especialista. Los geólogos lo definen como la unidad “epidérmica” de un cuerpo geológico. Los químicos, como un recipiente en donde la materia mineral ha sido colocada por fuerzas y agentes naturales. Los físicos conciben al suelo como una masa física; compleja, heterogénea, dispersa y trifásica (sólido, líquido y gaseoso), cuyas características y comportamiento cambian con variaciones de temperatura y contenido de humedad [2, 3]. Los ecólogos entienden al suelo como parte del medio, condicionado por organismos que a su vez influyen en otros organismos. Para el historiador el suelo es un recuento del pasado. El artista y el filósofo ven en el suelo una combinación estética, si no mística, de fuerzas que aportan vida y muerte, pueden incluso ver simplicidad en él; como si algo en el universo fuera tan simple que sirviera de ejemplo de semejante cualidad.

Bien, el suelo puede ser entonces, una concurrencia de materiales y ordenamientos relacionados con los factores de formación y cambios de sí mismo.

Los suelos, al igual que todo, tienen edades y se clasifican en jóvenes, maduros y seniles. La ciencia que se encarga del estudio del suelo se llama Edafología [2].

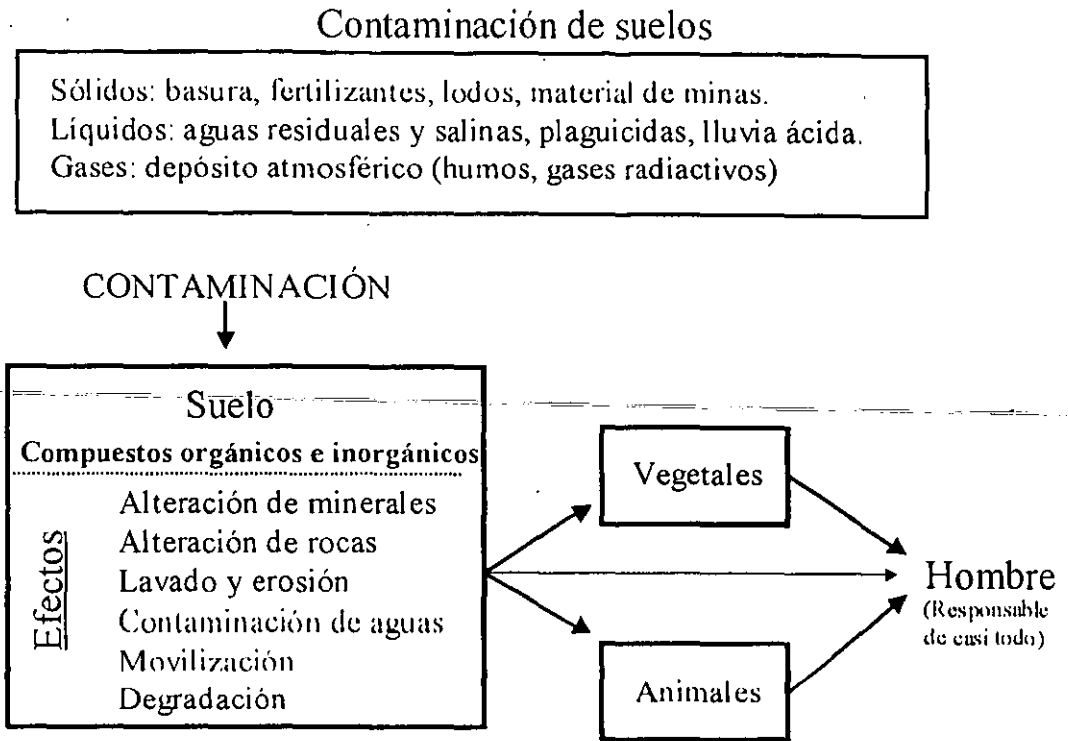
Este estudio trata del análisis de suelos que han sido contaminados por el riego con agua residual, usando como testigo un suelo de la misma zona y mismo tipo. Veamos pues, la composición del suelo y los principales contaminantes.

#### 2.2 Contaminación de suelos

##### 2.2.1 Definición de contaminación de suelo

El conjunto de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo lo hacen un sistema especialmente importante en los ciclos biogeoquímicos superficiales, en los que actúa como un reactor complejo, capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización, inactivación, almacenamiento, etc. Por todo ello, el suelo actúa como barrera protectora de otros medios más sensibles, como los hidrológicos y los biológicos.

La mayoría de los suelos presentan una elevada capacidad de depuración de las sustancias que almacena (amortiguamiento).



*Figura 2.1. La contaminación del suelo por sus principales fuentes; se esquematizan algunas vías de contaminación.*

La capacidad de amortiguamiento o de depuración tiene un límite diferente para cada situación y para cada suelo. Cuando se alcanza ese límite, el suelo deja de ser eficaz e incluso puede funcionar como una "fuente" de sustancias peligrosas para los organismos que viven en él o de otros medios relacionados.

Los fenómenos naturales pueden ser, también, una causa importante de contaminación en el suelo. Se pueden distinguir entre contaminación natural o endógena y contaminación antrópica o exógena.

Un ejemplo de contaminación natural es el proceso de concentración y toxicidad proveniente de algunos elementos metálicos, presentes en los minerales originales de algunas rocas, a medida que el suelo evoluciona, como Cr, Ni, Cu, Mn...

A medida que avanza el proceso de concentración residual de los metales pesados, se produce el paso de estos elementos desde los minerales primarios, es decir, desde formas no asimilables, a especies de mayor actividad e influencia sobre los vegetales y el entorno. De esta forma, la presencia de una fuerte toxicidad para muchas plantas sólo se manifiesta a partir de un cierto grado de evolución edáfica y, por tanto se puede manifestar en alto grado en condiciones tropicales húmedas [4].

Pero las causas más frecuentes de contaminación son debidas a la actuación antrópica (contaminación externa), que al desarrollarse sin la necesaria planificación producen un cambio negativo de las propiedades del suelo.

En los estudios de contaminación, no basta cuando se detecta la presencia de contaminantes. Se requiere definir los máximos niveles admisibles y, además, se deben analizar posibles factores que puedan influir en la respuesta del suelo a los agentes contaminantes, ejemplos de ello son: la vulnerabilidad y carga crítica, cuando se modifican los denominados "umbrales generales de la toxicidad", este concepto es importante para la estimación de los impactos potenciales y la planificación de las actividades permitidas y prohibidas en cada tipo de medio.

Se pueden dividir en varios aspectos los efectos que presenta un suelo contaminado, a saber:

1. Carga crítica. Representa la cantidad máxima de un determinado componente que puede aportarse a un suelo sin que se produzcan efectos nocivos.
2. Vulnerabilidad. Representa el grado de sensibilidad (o debilidad) del suelo frente a la agresión de los agentes contaminantes. Este concepto está relacionado con la capacidad de amortiguación. A mayor capacidad de amortiguación, menor vulnerabilidad. El grado de vulnerabilidad de un suelo frente a la contaminación depende de: la intensidad de afectación; del tiempo que debe transcurrir para que los efectos indeseables se manifiesten en las propiedades físicas y químicas de un suelo, y de la velocidad con que se producen los cambios secuenciales en las propiedades de los suelos en respuesta al impacto de los contaminantes. La vulnerabilidad permite diferenciar los riesgos potenciales de diferentes actividades, o bien, predecir las consecuencias de la continuación, en las condiciones actuales debido a la fuerte heterogeneidad de los suelos, incluso para suelos muy próximos, como es el caso de este estudio.

El grado de contaminación de un suelo no puede ser estimado exclusivamente a partir de los valores totales de los contaminantes frente a determinados valores guía, sino que se hace necesario considerar la biodisponibilidad, movilidad y persistencia de los contaminantes [3].

Biodisponibilidad se entiende como el grado de asimilabilidad del contaminante por los organismos y, en consecuencia, la posibilidad de causar algún efecto, negativo o positivo.

La movilidad regulará la distribución del contaminante y, por tanto, su posible transporte a otros sistemas.

La persistencia indica el periodo de actividad o permanencia de la sustancia y, por tanto, es otra medida de su peligrosidad.

### **2.2.2 Los contaminantes y su procedencia**

Los contaminantes que pueden afectar el suelo son muy diversos. Por mencionar algunos se tienen; los metales pesados, las emisiones ácidas atmosféricas, los componentes

de las aguas de riego residual y salina, los fitosanitarios, los fertilizantes (orgánicos e inorgánicos), pesticidas, lodos, etc.

Estos agentes contaminantes se originan generalmente de la actuación del hombre, así, los metales pesados proceden directamente de las minas, fundición y refinado; residuos domésticos e industriales; tanto de productos agrícolas como fitosanitarios; emisiones atmosféricas mediante actividades de minería y fundición de metales, quema de combustibles fósiles, accidentes radiactivos, etc.

La adición de metales pesados a un suelo origina una serie de incidencias de los cuales, las reacciones y relaciones que tienen lugar en el seno del suelo, se ven alteradas por los metales adicionados externamente al mismo y, esto, además depende de múltiples factores como: de las características físico-químicas del suelo, de la concentración de metal pesado en la disolución del mismo, de la existencia de cultivos, de las condiciones climáticas, etc. Por otro lado, la biodisponibilidad de estos elementos estará influenciada por las características del suelo y de los materiales adicionados al mismo. Por otra parte, estos metales al introducirse de forma externa en el suelo, entrarán en la dinámica del mismo, sufriendo una serie de reacciones de adsorción, precipitación, etc. Estas reacciones se producen en mayor o menor extensión dependiendo del tipo de metal, y del material presente en el suelo.

Los metales pesados en pequeñas dosis pueden ser beneficiosos para los organismos vivos y de hecho son utilizados como micro nutrientes, pero pasado el umbral de toxicidad se convierten en elementos nocivos para los organismos [3-6].

Las emisiones ácidas atmosféricas proceden generalmente de la industria, del tráfico de autos y abonos nitrogenados que sufren el proceso de desnitrificación. Como consecuencia de esta contaminación se disminuye el pH del suelo, con lo que se puede superar la capacidad tampón y liberarse elementos de las estructuras cristalinas que a esos pH pueden solubilizarse y ser altamente tóxicos para animales y plantas.

Utilización de agua de riego salina. El mal uso del agua de riego provoca la salinización y la sodificación del suelo. En el primer caso, se produce una acumulación de sales más solubles que el yeso que interfieren en el crecimiento de la mayoría de los cultivos y plantas no especializadas (se evalúa por la elevación de la conductividad eléctrica del extracto de saturación). En el segundo caso, se produce una acumulación de sodio intercambiable que tiene una acción dispersante sobre las arcillas y de solubilización de la materia orgánica, que afecta muy negativamente a las propiedades físicas del suelo (agregados menos estables, sellado del suelo, encostramiento y disminución de la conductividad hidráulica), por lo que el medio será menos apto para el crecimiento de los cultivos [3].

Utilización de agua de riego residual. Las aguas no tratadas, de origen doméstico o industrial incorporan grandes proporciones de elementos tóxicos, en especial metales pesados [8,9].

Fitosanitarios. Dentro de ellos se agrupan los plaguicidas y los fertilizantes. Son, generalmente, productos químicos de síntesis y sus efectos dependen tanto de las

características de las moléculas orgánicas (de la mayoría de los plaguicidas) como de las características del suelo.

Los fertilizantes, además de contener metales pesados, producen contaminación por fosfatos y nitratos (eutroficación en lagos).

La aplicación de lodos residuales a suelos agrícolas es una práctica habitual en países desarrollados por razones prácticas y económicas [10]. Sin embargo, un mal tratamiento de estos produce incremento de elementos traza, principalmente de metales pesados [11,12].

### 2.2.3 Los metales pesados

Se consideran metales pesados a los elemento que tiene una densidad igual o superior a  $6 \text{ g cm}^{-3}$  cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%. Junto a los 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; este es el caso del As, Br, Ba y Se [11, 3, 4].

*Tabla 2.1. Límites de elementos en suelos (lixiviados) que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (Norma Oficial Mexicana) [13].*

Constituyentes Inorgánicos.	Concentración Máxima Permitida ( $\text{mgkg}^{-1}$ )
Arsénico	5.0
Bario	100.00
Cadmio	1.0
Cromo (Hexavalente)	5.0
Níquel	5.0
Mercurio	0.2
Plata	5.0
Plomo	5.0
Selenio	1.0

Dentro de los metales pesados hay dos grupos según su función en las actividades biológicas [4,11]:

--Micro nutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, por plantas y animales; son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Sin embargo, pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn .

--Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva, en consecuencia, disfunciones en los organismos. Resultan altamente tóxicos cuando se encuentran en altas concentraciones o en concentraciones muy

especiales y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos; entre otros se encuentran: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Zn, Sb y Bi.

Las concentraciones anómalas que se presentan en un suelo pueden ser por causas naturales; los metales pesados son muy estables en el suelo y suelen concentrarse durante el proceso natural de transformación de las rocas para originar a los suelos. En general no rebasan los umbrales de toxicidad y además los metales pesados presentes en las rocas se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos. El contenido de metales pesados en suelos debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo. Pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo en cantidades considerables, siendo ésta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas.

De hecho, esto sucede debido a su origen antropogénico, procedentes de vertidos industriales, de actividades mineras, de la aplicación de plaguicidas. Como resultado, se emiten grandes cantidades de partículas que, después de un cierto tiempo de permanencia en la atmósfera, se precipitan en los suelos lejos del lugar donde han sido arrojados al medio ambiente sin control.

En un balance realizado a finales de la década de los años 80, se estimó que la cantidad anual de vertidos de metales en suelos ascendía a unos 5 mil billones de kg. El 74% de esta cantidad corresponde a las cenizas procedentes de la combustión de carburantes, principalmente carbón.

*Tabla 2.2. Principales fuentes de contribución de metales pesados al contenido total de suelos [3].*

Fuente	Contribución (%)
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos metalurgia	6
Residuos materia orgánica	3
Fertilizantes	2

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías:

1. Quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
2. Ser absorbidos por las plantas y, así, incorporarse a las cadenas tróficas.
3. Pasar a la atmósfera por volatilización.
4. Movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

Los riesgos y legislación en materia de suelos contaminados por metales pesados es muy variable, según el país que legisla [3].

Los riesgos producidos son función, fundamentalmente, de la toxicidad y el carácter acumulativo de cada elemento, destacando aquellos metales que presenten un índice de bioacumulación superior a 1.

El concepto de bioacumulación se refiere a la acumulación de contaminantes en los organismos y el índice de bioacumulación se expresa por la relación entre la cantidad de un contaminante en el organismo y la concentración de ese contaminante en el suelo.

Para definir los umbrales de toxicidad para los distintos contaminantes, un primer paso muy útil, es calcular los valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados. A partir de este fondo geoquímico, se pueden establecer los umbrales mínimos que representan contaminación y definir los niveles de toxicidad. Estos niveles han de ser contrastados con estudios sobre las repercusiones en vegetales y animales.

Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los niveles de referencia que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los niveles de intervención que obligan a tomar medidas correctoras. Desafortunadamente para nuestro país esas medidas se toman cuando la toxicidad ha rebasado cuantiosamente los máximos niveles permitidos, o cuando se convierte el caso en un problema de salud pública a gran escala.

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y a elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, la solución del suelo y las formas adsorbidas. Esta fracción asimilable se equipara a la extraída por DTPA (*Ácido Dietilén-Triamino-Pentaacético*) agente quelatante fuerte, o por EDTA (*Ácido Etilén-Diamino-Tetraacético*) que es un agente quelato estándar y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Pero, por la dificultad de extracción, es por lo que las normativas prefieren evaluar la cantidad total del elemento tóxico presente. Se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente [3]. Pero, en esta correspondencia, intervienen numerosos factores tanto del elemento tóxico en sí como de las características del propio suelo. Por ejemplo, para una misma concentración de elementos tóxicos en un suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino.

Sería correcto indicar que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y sólo representa de una manera indirecta y aproximada la toxicidad real de un suelo.

No obstante, de todo lo ya anteriormente expuesto, se deduce que para cada agente contaminante un sólo valor no puede representar el nivel de toxicidad válido para todos los grupos de suelos, para todos los cultivos y para todos los diferentes usos. Como se puede observar en las tablas 2.1 y 2.3, según el país de que se trate las normas varían en concentración de metales pesados.



Tabla 2.3. Niveles de concentración de metales pesados de algunas zonas en el mundo.

Valores de concentración de metales que se consideran excesivos (mgkg <sup>-1</sup> )				
Metal	1	2	3	4
Cr	100	800	100-1000	---
Co	20	300	---	---
Ni	50	500	30-300	75
Cu	50	500	50-1000	140
Zn	200	3000	150-2500	300
As	20	50	---	---
Mo	10	200	---	---
Cd	1	20	1-20	3
Sn	20	300		
Ba	200	2000		
Hg	0.5	10	1-16	1.5
Pb	50	600	50-750	300

- 1: Nivel de referencia en Holanda. Nivel indicativo por encima del cual hay contaminación demostrable.  
 2: Nivel C en Holanda. Superado este valor el suelo ha de ser saneado.  
 3: Límite de concentración para poder añadir lodos en España (suelos de pH <7 y >7 respectivamente).  
 4: Máximo aceptable en suelos agrícolas (CE, 1986).

Como se observa, hay bastante disparidad entre los distintos umbrales establecidos. La diversidad de los suelos y sus propiedades son los principales responsables de esta disparidad. Pero también, la ausencia de un estudio general ha impedido la unificación de criterios.

La toxicidad de un agente contaminante no sólo va a depender de sí mismo sino de las características del suelo. La sensibilidad de los suelos a la agresión de los agentes contaminantes va a ser muy distinta, dependiendo de las características edáficas.

La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales están más disponibles a pH alcalino.

El pH es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos.

Por otra parte, algunos metales pueden estar en la solución del suelo como aniones solubles. Tal es el caso de los siguientes metales: Se, V, As, Cr. A excepción de pH ácidos, los metales son poco móviles en los suelos y tienden a acumularse en la parte superficial, en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales.

La materia orgánica. Reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Los metales, una vez que forman quelatos o complejos, migran con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica adsorbe tan fuertemente a algunos metales, como es el Cu, que queda en posición no disponible por las plantas. Por eso algunas plantas crecidas en

suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el Cu. Por otra parte, el Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables.

#### 2.2.4 La importancia de la especiación

Las cantidades totales presentes en un suelo constituyen una medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal pesado. Resulta fundamental conocer la forma química bajo la que se presenta, es decir, la especiación; pues, la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, ya que ésta va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado); sino que también el grado de toxicidad que presente va a depender de la forma química en sí misma.

No obstante, por su facilidad de medida y reproductibilidad, en los estudios de contaminación se utilizan, muy frecuentemente, los valores totales para definir los umbrales de contaminación.

#### 2.2.5 Procedencias de los metales pesados en suelos

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos; se destacan a continuación las más importantes.

- Productos químicos agrícolas y lodos residuales.
- Actividades de minería y fundición. El proceso de minería implica: la extracción de las menas, el procesado preliminar, la evacuación de los residuos y transporte de los productos semi-procesados. Todas estas operaciones pueden producir una contaminación localizada de metales. El polvo originado puede ser depositado en los suelos a muchos kilómetros de distancia. En áreas mineras, las capas superiores de los suelos minerales presentan concentraciones elevadas de Cu, Ni, As, Se, Fe y Cd.
- Generación de electricidad y otras actividades industriales. La combustión de carbón es una de las principales fuentes de depósito de metales en suelos. Las centrales térmicas de combustión de petróleo pueden ser fuentes de Pb, Ni y V.
- Las mayores fuentes industriales de metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro, como el níquel. Las fábricas de baterías, pueden emitir cantidades considerables de plomo. Los metales asociados con áreas altamente industrializadas incluyen As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn y Hg.
- Residuos domésticos. Aproximadamente el 10% de la basura está compuesta de metales. Uno de los problemas más serios de las sociedades modernas es cómo deshacerse de este volumen de basuras. Las alternativas son: enterrar, incinerar o reciclar. El enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar algunos de los metales volátiles.

- Aguas negras provenientes de las ciudades, en conjunto con los desechos industriales, es otra fuente muy importante que contribuye enormemente a la dispersión de elementos tóxicos.

La contaminación de metales pesados en suelos tiene orígenes muy diversos destacando:

<b>Metal</b>	<b>Usos</b>
Al	Construcción, transporte, envasados, industria eléctrica y farmacéutica.
As	Medicina, veterinaria, aleaciones, pirotécnica, esmaltes, agente depilador, insecticidas, pigmentos, pintura, productos electrónicos, tintes.
Cd	Galvanización, pigmentos, baterías, aleaciones de bajo punto de ebullición.
Co	Aleaciones, pigmentos, esmaltes, barnices, galvanización.
Cr	Metalurgia, materiales refractarios, galvanización, curtidos, pinturas, conservación de madera, industria química.
Cu	Industrias eléctrica y automovilística, construcción, fontanería, latón, plaguicidas, conservación de madera.
Fe	Industrias del hierro y acero.
Hg	Producción de cloruro y sosa cáustica, insecticidas, industria farmacéutica y metalúrgica, odontología, catalizador en producción de polímeros sintéticos.
Mn	Metalurgia, baterías, industria química, cerámica.
Mo	Metalurgia, pigmentos, catalizador, fabricación de vidrio, aditivo en aceites y lubricantes.
Ni	Metalurgia, baterías, equipos solares, galvanización, catalizador en la producción de aceite combustible.
Pb	Baterías, gasolina, pigmentos, munición, soldadura, pintura, industria automovilística.
Sb	Plásticos, cerámica, vidrios, pigmentos, productos químicos incombustibles.
V	Metalurgia, catalizador, pigmentos.
Zn	Aleaciones, bronce y latón, galvanización, baterías, pintura, productos agrícolas, cosméticos y medicinales.
Ag	Fotografía, conductores eléctricos, soldadura, galvanización, acuñación, baterías, catalizador.

El tipo de sustancia contaminante y la forma bajo la que se presente (soluble, cambiante, ligada, adsorbida, ocluida, etc) va a influir decisivamente en el efecto contaminante producido.

## Bibliografía de capítulo 2

1. Buol S.W., Hole F.D., McCracken R.J., Génesis y Clasificación de Suelos, Ed. Trillas, México, 1993, p. 18.
2. Palacios Mayorga, Gama Castro Enrique en De la Cruz-Reyna Servando, Ciencias de la Tierra hoy: Cap. X, Suelos: Génesis, Dinámica y Degradación, FCE, 1994, pp 178-202.
3. Gavande Sampat A. Física de Suelos: Principios y Aplicaciones, Ed. LIMUSA, México 1976.
4. Edafología, Universidad de Granada, España, <http://www.edafologia.ugr.es/index.html>, marzo de 2001.
5. Kabata-Pendias, Pendias Henryk, Trace Elements in Soil and Plants, CRC Press, 2<sup>nd</sup> Edition, Florida, USA, 1992.
6. Alloway B.J. Heavy Metals in Soils, Backie and Son Ltd, London, 1990.
7. Sauerbeck, D.R., Plant, Element and Soil Properties Governing Uptake and Availability of Heavy Metals Derived from Sewage Sludge. *Water, Air Soil Pollut.* (1991), 57-58, 227-237.
8. Lourdes Flores Delgadillo, Gilberto Hernández-Silva, Rene Alcalá-Martínez and Mireya Maples-Vermeersch, Total Contents of Cadmium, Copper, Manganese and Zinc in Agricultural Soils Irrigated with Wastewater from Hidalgo, México., *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8 (1), 37-46, 1992.
9. Berrow, M.L., Mitchel, R.L., Location of Trace Elements in Soil Profiles: Total and Extractable Contents of Individual Horizons. *Earth Sciences*, (1980), 71, 103-121.
10. Ottaviani M.; Santarsiero A.; De Fulvio S. (1991). Hygienic, Technical and Legislative Aspects of Agricultural Sewage Sludge Usage. *Acta Chim. Hung.* 128 (4 - 5), 535-543.
11. Quintero Rodríguez, M. P.; Andrade Couce, M. L.; De Blas Varela, E., Efecto de la Adición de un Lodo Residual sobre las Propiedades del Suelo: Experiencia de Campo, Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo, *Rev. Edafología.* nº 5. España., Diciembre 1998. pág 1-10.
12. Alloway B.J. & Jackson A.P. The Behaviour of Heavy Metals in Sewage Sludge-Amended Soils. *Sci. Total Environ.*, (1991). pp. 100, 151-176.
13. Normas Oficiales Mexicanas para la Protección Ambiental para Control de Residuos Peligrosos, NOM-052-ECOL-1993, D.O.F. de fecha 22 de octubre de 1993.

## **CAPITULO 3**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Localización de zona y área de estudio**

Se localizaron dos zonas para muestreo, con la misma clasificación de suelo, pero con diferente tipo de riego (una zona es regada con agua de pozo y la otra con agua residual) en el Distrito de Desarrollo Rural 063, localizado en el municipio de San Salvador, Hidalgo, México [Ver apéndice III].

Los sitios que se escogieron para ser comparados son dos terrenos de 7000 m<sup>2</sup> cada uno, distanciados un kilómetro, uno del otro. Presentan un perfil de suelo profundo de origen aluvial, fértil y de buena estructura, ambos se aprovechan para sembrar maíz y alfalfa alternativamente. Su diferencia consiste en que uno es regado con agua de pozo desde hace 100 años y el otro es regado con agua residual proveniente de la ciudad de México desde hace 50 años.

#### **3.2 Metodología de campo**

Se hizo un muestreo bimestral desde diciembre de 1998 a octubre de 1999, en seis etapas: diciembre 1998; febrero, abril, junio, agosto y octubre de 1999.

Para la recolección, se hicieron cuadrantes, 10 m x 10 m, y de manera aleatoria se escogieron los puntos de terreno donde se iba a hacer cada muestreo. Una vez elegido el lugar, en cada punto se tomaron las muestras de la capa superior del suelo donde se concentra mayormente la materia orgánica (zona arable: 0-20 cm), consistente en medio kilogramo cada una. Se obtuvieron 10 muestras de cada terreno, por lo que en total se recolectaron 20 muestras que dan un total de 120; 60 de las cuales provienen del terreno regado con agua de pozo y las restantes del terreno regado con agua residual.

#### **3.3 Metodología en laboratorio y en el Acelerador**

A las 120 muestras se les practicaron las mismas pruebas, que se describen a continuación.

El suelo utilizado para determinación de la composición elemental, se secó a temperatura ambiente y se tamizó en una malla del número 10 con orificios de 2 mm de diámetro. Se molieron en un mortero de ágata para homogeneizar las muestras y se empastillaron con dimensiones de 0.5 cm de diámetro por 3 mm de espesor, aplicando 5 ton en una prensa hidráulica.

Se usó el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, para irradiar las muestras. Se usaron tres haces de par-

tículas: protones, alfas y deuterio para la aplicación de las técnicas PIXE, RBS y NRA respectivamente.

### 3.4 Aplicación de la Técnica PIXE

Se aplicó la técnica de rayos X inducidos por protones (PIXE) en la cámara de técnicas de *Ion Beam Analysis* (IBA) en vacío. Los rayos X emitidos se cuantificaron con un detector de Si(Li) EG&G ORTEC modelo 7000 de 6.0 mm de diámetro activo, con resolución de 180 eV para la energía de 5.9 keV (rayos X del Mn). Se usó electrónica estándar y un analizador multicanal (MCA).

Las muestras se colocaron en un porta muestras en la cámara de vacío a  $10^{-5}$  torr.; se irradiaron directamente durante quince minutos con una corriente de haz de 2.5 nA con protones de 2 MeV de energía para el sistema PIXE a  $45^\circ$  del eje axial. Se colocó un filtro "funny", Kapton de 134  $\mu\text{m}$  de espesor con un agujero de 1.2 mm ante el detector Si(Li) para atenuar elementos de  $Z \leq 26$  Fe e incrementar la razón señal-ruido de elementos traza [1]. El bombardeo con protones se realizó con geometría muestra-haz y muestra-detector a un ángulo de  $45^\circ$  respectivamente; la distancia muestra-detector es de 3.5 cm.

Se usó para el análisis de espectros de energía el programa GUPIX [2]. La base para optimizar el tiempo de bombardeo y calibrar el experimento fue el material de referencia IAEA-SL-1 (lake sediment) [3,4].

### 3.5 Aplicación de la Técnica RBS

Las muestras se irradiaron con  $^4\text{He}^{++}$  a 2 MeV de energía en una cámara de vacío; con incidencia normal. Se cuantificaron las partículas retrodispersadas con un detector de barrera superficial a un ángulo de dispersión de  $165^\circ$  desde el sistema de referencia del laboratorio. Se utilizó electrónica convencional y un analizador multicanal (MCA). El análisis de espectros se hizo con el programa SIMNRA [5].

### 3.6 Aplicación de la técnica NRA

Se usó un haz de partículas de Deuterio ( $^2\text{H}^1$ ) a 1.2 MeV de energía en una cámara de IBA (Ion Beam Analysis) en vacío, con incidencia normal. Se cuantificaron las partículas retrodispersadas y los productos de reacciones nucleares con un detector de barrera superficial a un ángulo de dispersión  $165^\circ$  desde el sistema de referencia del laboratorio. Se usó electrónica convencional y analizador multicanal (MCA). El análisis de espectros se hizo con el programa SIMNRA [5]; usando las secciones de reacción nuclear para  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  y  $^{16}\text{O}$  a  $165^\circ$ , ángulo de dispersión [6].

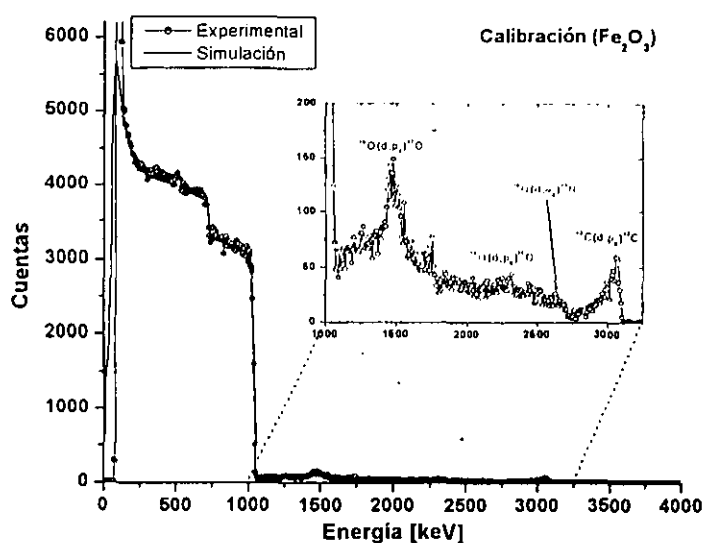


Figura 3.1. Espectro de referencia usado para calibración. Muestra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde se observan algunos productos de reacción nuclear (cuadro amplificado).

### 3.7 Programas de análisis y métodos de análisis de datos

Para calibrar los detectores de barrera superficial usados para RBS y NRA y la electrónica se usó una fuente radiactiva triple de partículas alfa ( $\alpha$ ).

Tabla 3.1. Isótopos radiactivos de la fuente triple de partículas alfa.

Elemento	Energía (keV)
Plutonio Pu	5150
Americio Am	5480
Curio Cm	5800

Se buscó la mejor resolución de los espectros de acuerdo a los parámetros de amplificación y tiempo de respuesta de la electrónica asociada para optimar el tiempo de formación de pulsos y colección de datos.

El análisis de espectros obtenidos por las técnicas analíticas de origen nuclear se hicieron de acuerdo a las especificaciones de los manuales de los programas de cómputo utilizados (GUPIX y SIMNRA) que consiste en una aproximación teórica del gráfico del espectro, que se llama simulación del espectro experimental: En el caso del análisis de espectros PIXE se procede por fijar parámetros experimentales y teóricos (calibración, características del detector, filtros, etc.), hasta ajustar el material de referencia; para posteriormente seguir con la secuencia de los espectros de muestras irradiadas.

En el caso de los espectros de RBS y NRA se procede a calibrar el espectro con un material donde sobresalgan algunos elementos con alta resolución, en este trabajo usamos un material (blanco grueso) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figura 3.1). Enseguida, se agregan las secciones específicas experimentales, de energía y resonancias para continuar con el ajuste teórico del

espectro, vigilando todos y cada uno de los elementos contenidos en las muestras. En el caso de RBS se pone especial atención en los elementos que dan el “grueso” de la matriz de elementos contenidos en la muestra. Similarmente, en los espectros de NRA se debe vigilar un ajuste correcto en la zona elástica del espectro y en el ajuste de los picos de reacción que aparecen en el espectro correspondiente.

Para completar el contenido general de elementos contenidos en las muestras por las tres técnicas usadas (PIXE, RBS y NRA) se procedió así: De los resultados del análisis con NRA se determinó O y C con alta precisión (8%), con un buen ajuste de la zona elástica y aprovechando la sensibilidad de energía y concentración de los productos de las reacciones nucleares; estos elementos se consideran fijos y se agregan así para el análisis en los espectros de RBS obteniendo los elementos más sobresalientes, que además la técnica PIXE no permite obtener.

A partir del máximo de concentraciones que se obtuvo con las técnicas analíticas de origen nuclear se procede a conjuntar los resultados haciendo los cálculos pertinentes para convertir en unidades similares el contenido elemental de las muestras ( $\text{mgkg}^{-1}$ ). El cálculo de los valores medios y de incertidumbre en los datos, se hizo con estadística convencional, que describe la incertidumbre en la incertidumbre típica y la incertidumbre típica combinada [7].

### 3.8 Instrumentación y electrónica básica

La instrumentación que se utiliza en los sistemas periféricos asociados al acelerador de partículas consiste en sistemas de compresión o de enfoque de haz, utilizados para dirigir el haz de iones hacia las cámaras de dispersión; principalmente cuadrupolos magnéticos y sistemas de placas de campos eléctricos.

Los sistemas de vacío consisten en bombas difusoras y sistemas auxiliares mecánicos para pre-vacío. La electrónica es lineal; después de los detectores de radiación las señales son procesadas en un preamplificador, un amplificador hasta llegar a un multicanal, que sirve como adquirente de datos (espectros), que posteriormente se analizarán con programas de cómputo propios de las técnicas analíticas de origen nuclear. En la figura 3.2 se observan un aspecto general del laboratorio del acelerador.

La electrónica fundamental usada para la captura y cuantificación de la radiación de los experimentos es diseñada de acuerdo a la norma NIM (Nuclear Instruments Module) y muy particular para cada detector de radiación[8]; en este trabajo se usó electrónica marca ORTEC.



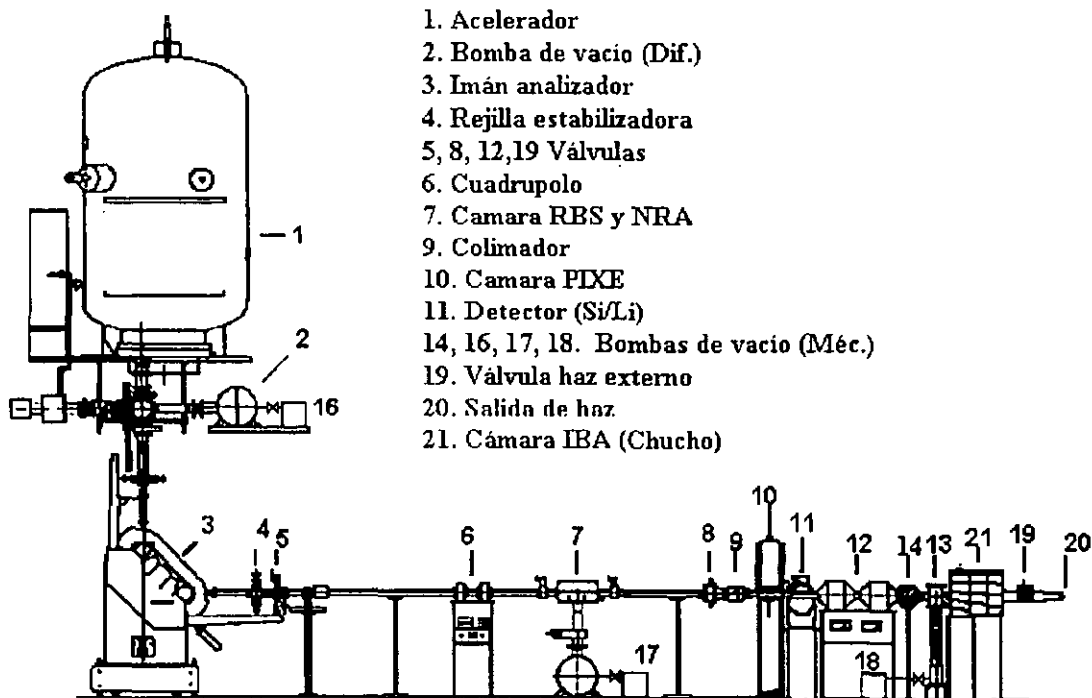


Figura 3.2 Esquema general del laboratorio del acelerador tipo Van de Graaff del IFUNAM.

### Bibliografía de capítulo 3

1. Johansson A. Sven and Campbell L. John, PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, JOHN WILLEY & SONS, Chichester, 1988. p. 49.
2. J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell, The Guelph PIXE software package II, Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B 95(1995) 407-421.
3. E. Corte, R.M. Parr and S.A. Clements, IAEA, Biological and Environment Reference Material for Trace Elements, Nuclides and Organic Microcontaminants.
4. Valkovic O., Bogdanovic I., PIXE and XRF analysis of marine sediments, Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B 109/110 (1996) 488-492.
5. Mayer Matej, SIMNRA software, Forschungszentrum Jülich, Instiut für Plasmaphysik D-52425 Jülich, Germany, 1998.
6. Mayer Matej, SIMNRA User's Guide version 4.4, Forschungszentrum Jülich, Instiut für Plasmaphysik D-52425 Jülich, Germany, 1998.
7. Miranda Martín del Campo Javier, Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales, Instituto de Fisica, UNAM, México, 2001.
8. Duggan Jerome L., Laboratory Investigation in Nuclear Science, Published by Tennelec and The Nucleus INC., Departament of Physics, University of North Texas, Denton, Texas, USA.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Resultados

Los elementos determinados por la técnica PIXE fueron: Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Y, Zr y Pb. En conjunto, RBS y NRA determinaron Al, C, N, O, Na+Mg; elementos como Br, Cd, Ag, Hg y Ga se presentaron en forma esporádica sin posibilidad de analizarse estadísticamente, por lo cual se determinó no considerarlos como parte importante en la composición del suelo en estudio.

A continuación se dan los resultados experimentales, tal como se encontraron con los distintos métodos de las técnicas analíticas de origen nuclear.

#### 4.1.1 Resultados de NRA

*Tabla 4.1. Reacciones nucleares que sirvieron para encontrar las composiciones de C, O y N.*

Reacción nuclear	Energía 1.2 MeV		$\theta_{\text{dispersión}} 165^\circ$				
	Q	$^1\text{H}^+$	$^4\text{He}^{++}$	$^{17}\text{O}$	$^{14}\text{N}$	$^{13}\text{C}$	$^{15}\text{N}$
	KeV						
$^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$	1919.70	2543.85		2.96			
$^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$	1046.00	1763.73		0.16			
$^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$	2722.00	3089.24				15.00	
$^{14}\text{N}(d,p_5)^{14}\text{N}$	1305.00	1934.50					0.09
$^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$	4247.00		3661.61		531.47		

En la tabla 4.1 se especifica cada una de las reacciones composición que se utilizaron para determinar las composiciones de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{N}$  después de incluirlas en el programa SIMNRA de composición, las energías de  $^{14}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{N}$  en keV, corresponden a la posición que ocupan en el espectro en la zona elástica y también la posición de los productos de  $^1\text{H}^+$  y  $^4\text{He}^{++}$  producida en las reacciones nucleares; esto se puede ver en la figura 4.1.

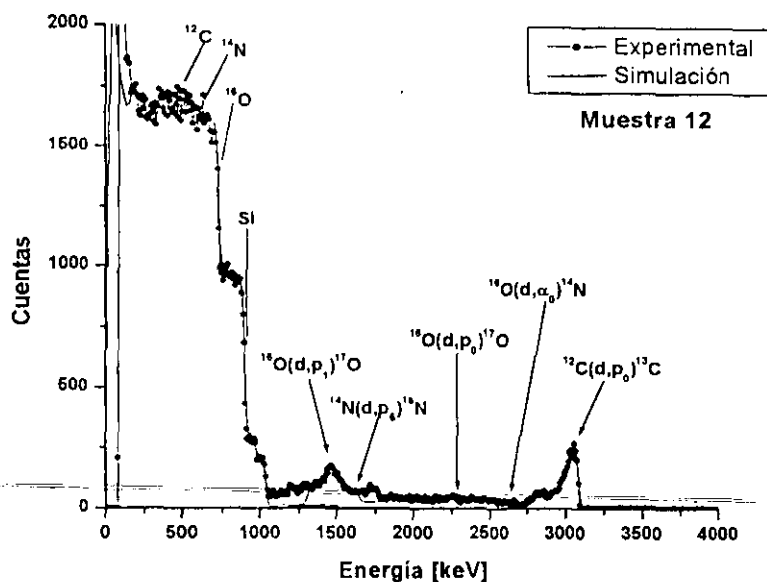


Figura 4.1. Ejemplo de un espectro de NRA, donde se observan las postciones de algunos de los elementos del espectro.

Tabla 4.2. Composiciones en porcentaje de los elementos determinados con NRA.

Elemento	Dic 98		Feb 99		Abr 99	
	Agua residual	Agua de manantial	Agua residual	Agua de manantial	Agua residual	Agua de manantial
Muestra	3	12	23	37	49	56
	%					
O	64.8 ± 5.18	64.8 ± 5.18	64.8 ± 5.18	64.8 ± 5.18	65.3 ± 5.22	67.7 ± 5.42
C	8.0 ± 0.64	7.5 ± 0.60	7.5 ± 0.60	7.5 ± 0.60	7.0 ± 0.56	7.2 ± 0.58
N	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4
Elemento	Jun 99		Ago 99		Oct 99	
	Agua residual	Agua de manantial	Agua residual	Agua de manantial	Agua residual	Agua de manantial
Muestra	64	75	81	94	110	112
	%					
O	66.82 ± 5.35	66.8 ± 5.35	66.82 ± 5.35	66.82 ± 5.35	59 ± 4.72	59 ± 4.72
C	7.0 ± 0.56	7.4 ± 0.59	7.4 ± 0.59	7.4 ± 0.59	8.5 ± 0.68	8.5 ± 0.68
N	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4	2 ± 0.4

Los resultados que se observan en la tabla 4.2, corresponden a los que se obtuvieron por los productos de la reacción nuclear, las incertidumbres asociadas para C y O son de 8 % y

20% para N, debido a que el nitrógeno se determinó con los productos de la reacción nuclear correspondiente a  $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$ . Éste, queda enmascarado con el producto de la reacción nuclear  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ . Los elementos determinados de la parte elástica del espectro (Si, Ca, Na y Fe) no se consideran por este método aunque ocupan el resto del porcentaje de composición observado. Las figuras 4.2 y 4.3 dan corresponden a los espectros de NRA, en los cuales se observa que los elementos O y C están en proporciones muy similares en todos los espectros.

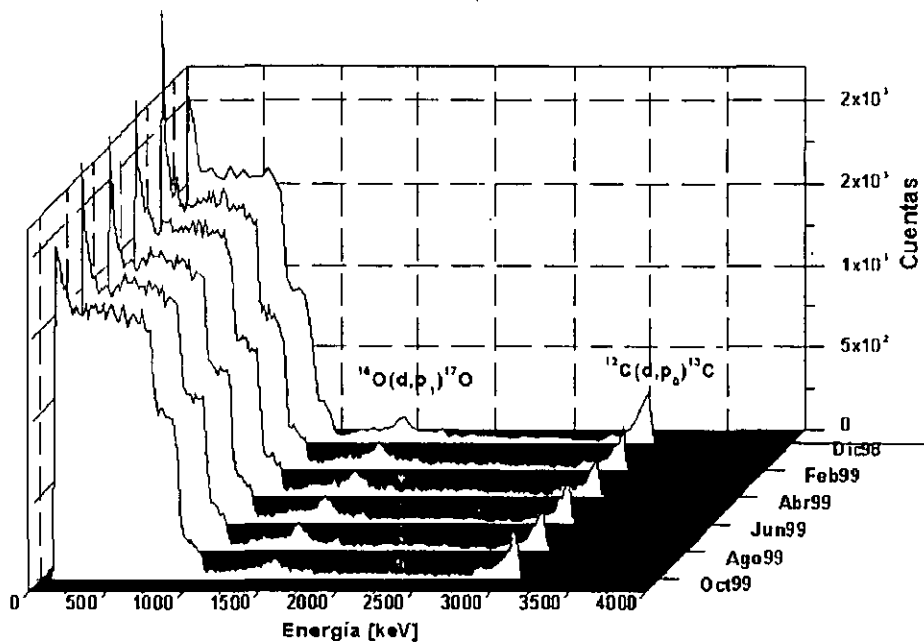


Figura 4.2. Espectros de NRA de las muestras de suelo regado con agua residual.

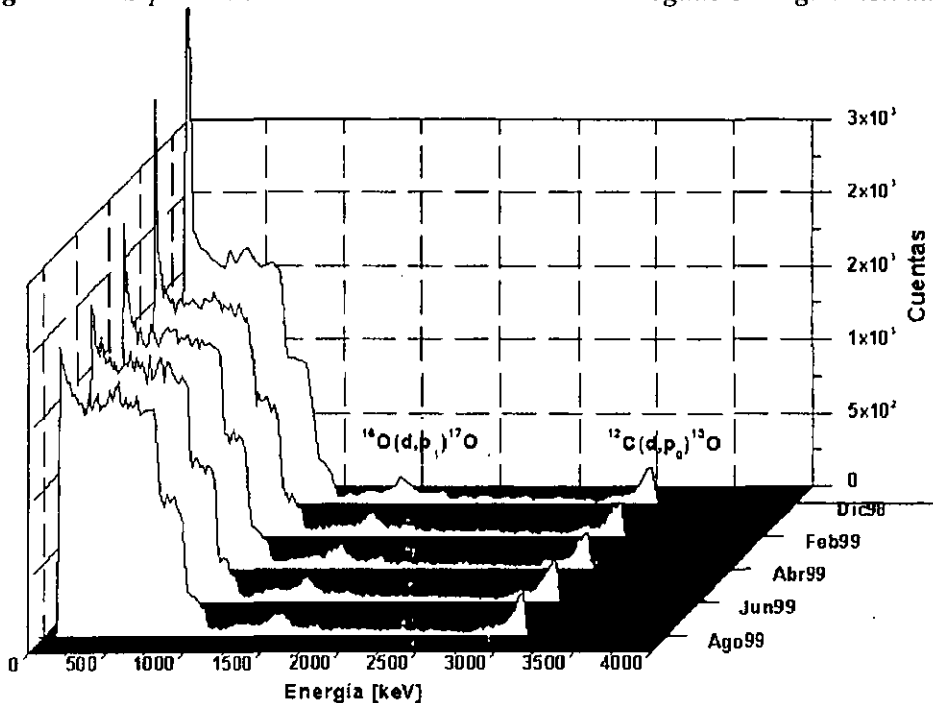


Figura 4.3. Espectros de NRA de las muestras de suelo regado con agua de pozo.

#### 4.1.2 Resultados de RBS

*Tabla 4.3. Resultados de la composición elemental en porcentaje de los elementos determinados por RBS.*

Muestra	Dic 98		Feb 99		Abr 99	
	Agua residual 3	Agua de manantial 12	Agua residual 23	Agua de manantial 37	Agua residual 49	Agua de manantial 56
Al (%)	10.0 ± 1	10.5 ± 1.05	10.5 ± 1.05	10.0 ± 1	11.0 ± 1.1	14.0 ± 1.4
Na+Mg (%)	0.5 ± 0.05	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.08	1.1 ± 0.11	1.5 ± 0.15	0.5 ± 0.05

Muestra	Jun 99		Ago 99		Oct 99	
	Agua residual 64	Agua de manantial 75	Agua residual 81	Agua de manantial 94	Agua residual 110	Agua de manantial 112
Al (%)	10.0 ± 1	7.6 ± 0.76	10.0 ± 1	10.0 ± 1	10.0 ± 1	8.0 ± 0.8
Na+Mg (%)	0.6 ± 0.06	0.35 ± 0.04	0.8 ± 0.08	1.3 ± 0.13	0.6 ± 0.06	0.6 ± 0.06

De los resultados obtenidos por RBS utilizando el programa SIMNRA, al igual que en el análisis de NRA se presentan sólo los elementos que se incluirán en la tabla final. En este caso se determinó también O, C, Si, Ca, K, incluyendo N; pero no se incluyen debido a que cuando es una matriz muy grande de elementos contenidos en una muestra es más difícil determinar con precisión su concentración. Además, como se dijo anteriormente, el C, el N y el O son fijos a partir de las concentraciones que se determinan por NRA.

Se considera que los elementos de la tabla tienen una incertidumbre de 10%. Los resultados de RBS cuando son bombardeados con partículas alfa a 2 MeV, están dentro de la sección de Rutherford (dispersión totalmente elástica), siendo solamente importante como parámetro extra, el ángulo de dispersión, que para este caso es de 165° desde el sistema de referencia del laboratorio. Obsérvese en la figura 4.4 que nunca la dispersión es mayor a la energía de bombardeo y la posición que ocupan los elementos dentro del espectro.

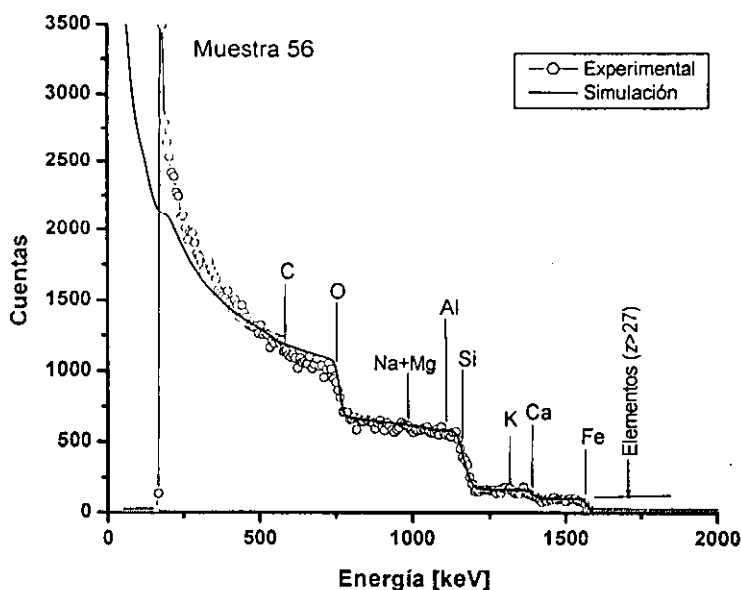


Figura 4.4. Espectro característico de un suelo determinado por RBS. El ejemplo corresponde a la muestra de suelo regado con agua de pozo.

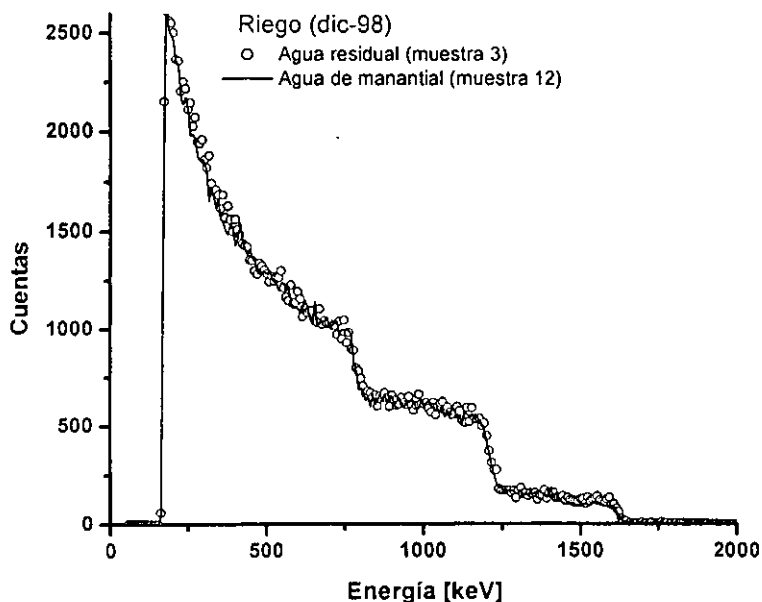


Figura 4.5. Comparación de espectros experimentales de RBS.

Al comparar dos espectros de RBS (figs. 4.5 y 4.6), se observa que las diferencias son mínimas, pues resulta que los elementos más abundantes en estos suelos son de concentraciones muy similares y además, RBS no es muy sensible cuando se trata de una muestra multielemental. Las diferencias de concentración en estos suelos es realmente notable en elementos pesados (metales pesados) que son principalmente lo que motivó el

elementos pesados (metales pesados) que son principalmente lo que motivó el estudio comparativo de suelos regados con agua residual. Obsérvese en la figura 4.6 la misma comparación de estos espectros, pero en un contraste distinto, donde se aprecia mejor la diferencia de concentración del elemento cercano a  $Z=27$ .

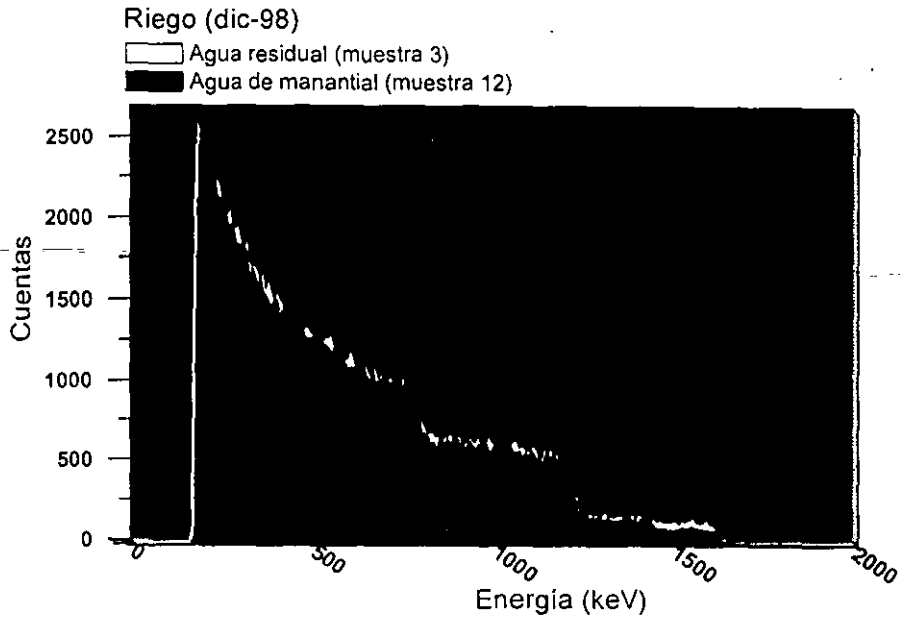


Figura 4.6. Comparación de espectros de distintos tipos de riego con contraste.

#### 4.1.3. Resultados de PIXE

Indudablemente es la técnica PIXE la que da mayor información de la concentración elemental en muestras multielementales, siendo sensible a elementos entre  $13 \leq Z \leq 90$ , siendo en este estudio complementarias las técnicas RBS y NRA.

En el siguiente gráfico se hace una comparación de las determinaciones promedio (12 repeticiones) del material de referencia SL1 (Lake Sediment) con las obtenidas por el método PIXE para el análisis de las muestras de suelo que se estudiaron (fig. 4.7); comparando además, el que se determinó por el método PIXE de la referencia 1 [1].

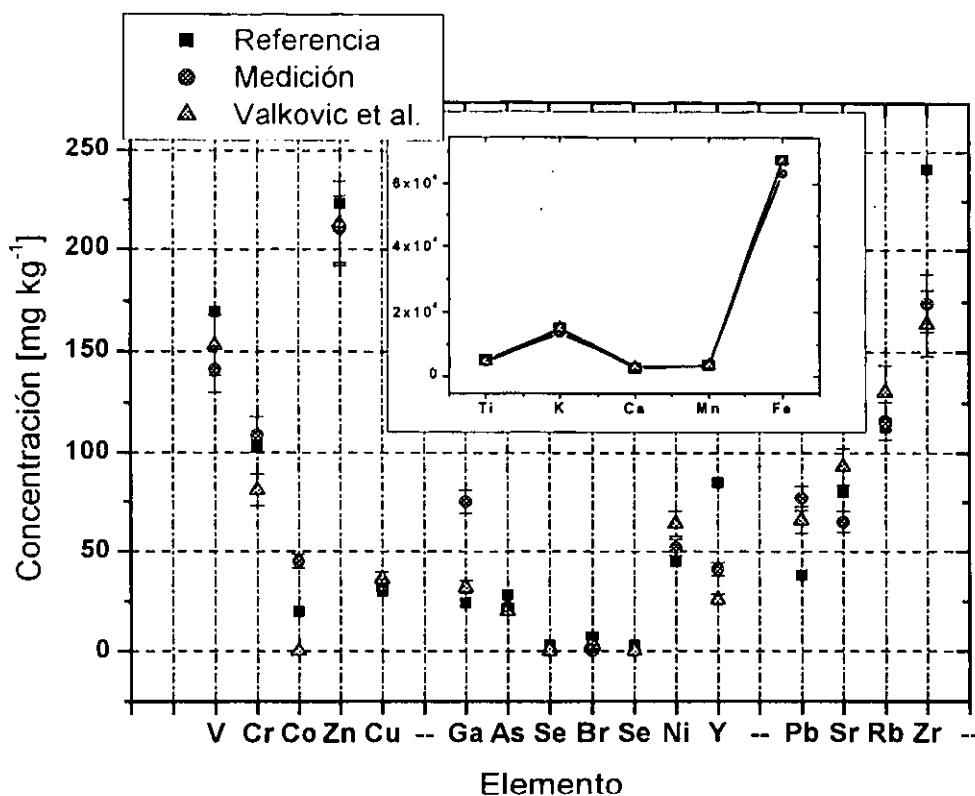


Figura 4.7. Comparación de la determinación elemental del Material de Referencia SL-1 (Lake sediment). Cita (O. Valkovic and I. Bogdanovic, 1996) [1].

Las tablas del apéndice 1, corresponden al análisis PIXE (están determinadas con el programa GUPIX, considerando únicamente una matriz total elemental de óxidos). La sensibilidad del análisis PIXE se vio limitada en este caso debido a que se hizo un solo bombardeo para determinar elementos de mayor abundancia y elementos traza en las muestras con el uso de filtros, Kapton de  $134 \mu\text{m}$  con un agujero de  $1.2 \text{ mm}$  (el llamado filtro "funny"), que consiste en hacer un agujerito para reducir el ángulo sólido, para permitir que sólo por ahí pasen los elementos ligeros que tienen una energía de rayos X menor, y que por tal motivo no pueden atravesar el filtro. Los elementos de menor abundancia, pero de rayos X de mayor energía, atravesarán los filtros sin problema alguno.

Ciertamente es mejor hacer dos bombardeos: filtrando la primera vez todos los elementos ligeros para no enmascarar los elementos traza y posteriormente quitar los filtros, para que se obtengan los elementos abundantes. Tomando al final los complementos para determinar la mejor composición posible. En su defecto se pueden usar dos detectores: uno con filtros y el otro sin filtros. La figura 4.8, ilustra un espectro PIXE característico de los suelos analizados; se observa la posición de los elementos en el espectro; en el eje hori-



zonal los elementos se sitúan de acuerdo a la energía de rayos X para cada transición y en el eje vertical está el número de emisiones.

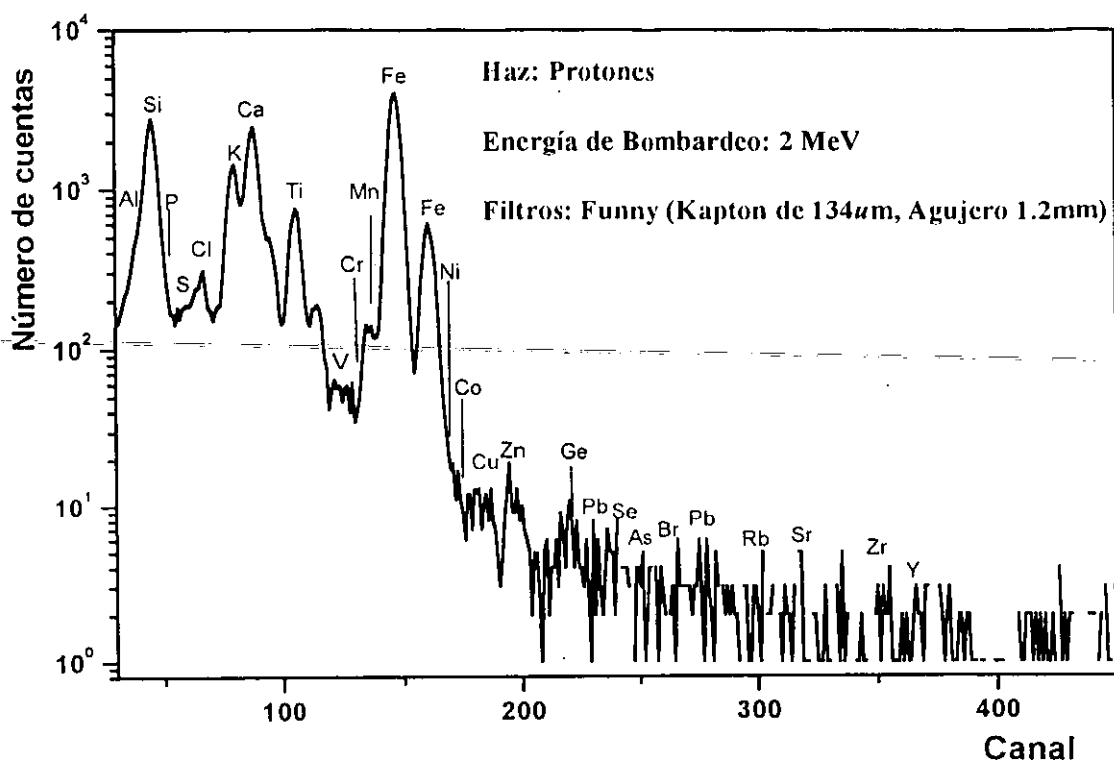


Figura 4.8. Espectro PIXE de una muestra de suelo. Los espectros cualitativamente no son diferentes por tipo de riego, pero cuantitativamente sí hay diferencias en su composición.

#### 4.1.4. Resultados finales

La tabla 4.4 presenta las concentraciones generales del suelo según valores máximos y valores tóxicos de la concentración elemental total de suelos, según Kabata-Pendias [2] o Rechcigl J. [3] Estos valores están como normas en varias ciudades de Estados Unidos. Se toman estos datos para el análisis, ya que la norma mexicana está muy por debajo de estos valores.

Los resultados generales en concentraciones totales del contenido en suelo regado con agua residual y regado con agua de pozo, tienen diferencias notables en la cantidad de elementos pesados (principalmente metales pesados) rebasando niveles que en Estados Unidos y algunos países europeos o asiáticos son considerados tóxicos; ya sea por la elevada concentración o por encontrarse en cierta cantidad, porque es en esos niveles cuando en combinación con algunos otros empiezan a hacerse complejos que son sumamente nocivos [1].

*Tabla 4.4. Niveles de concentración permisibles y de toxicidad para suelos y de jardines de algunas ciudades de Estados Unidos[1,2].*

Elemento	Contenido en suelos*	Niveles de toxicidad	Elemento	Contenido en suelos*	Niveles de toxicidad
	mg kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>	
P	30-200		Br	0.2-10	
Cl	20-900		Sr	5-1000	
Ca	0.7-50		Y	10-150	
Ti	0.05-1.00		Zr	20-500	
V	3-500	50-100	Pb	2-300	100-400
Cr	5-1500	75-100		%	
Mn	20-10000	1500-3000	Na	0.075-1	
Co	0.5-65	25-50	Mg	0.06-0.6	
Ni	2-750	100	Fe	0.7-55	
Cu	2-250	60-125	Al	1-30	
Zn	1-900	70-400	S	0.003-1	
As	0.1-40	20-50	K	004-3.5	

\* Suelos agrícolas y jardines.

Haciendo una comparación cuantitativa elemento por elemento de los contenidos en la tabla final (tabla 4.5) y en las gráficas de contenido por mes de recolección (figura 4.9) se puede entender la diferencia que existe en el suelo regado con agua residual. La comparación se hace a partir de los valores medios obtenidos (10 muestras por mes), ya que aunque la incertidumbre de los datos es muy grande (traslapándose los valores en el intervalo de confianza), se debe tomar en cuenta que en los resultados del suelo regado con agua residual en su máximo (cuando se suma el intervalo de la incertidumbre) crece el valor de concentración del elemento de manera importante.

Las correlaciones nos explicarían como cambia una variable (concentración del elemento) respecto de los otros en cada mes de recolección.

La correlación es una medida de la relación entre dos o más variables. Las balanzas de la medida usadas deben ser por lo menos el intervalo que las diferencia. Los coeficientes de correlación pueden ir de -1.00 a +1.00. El valor de -1.00 representa una correlación negativa perfecta mientras un valor de +1.00 representa una correlación positiva perfecta. Un valor de 0.00 representa una falta de correlación.

En este trabajo se utiliza el coeficiente de correlación de Pearson, (Pearson  $r$ ), también llamado lineal o correlación de producto-momento.

La correlación asume que las variables son similares en por lo menos dos intervalos, y determina hasta que punto los valores de las dos variables son proporcionales las demás. El valor de correlación (es decir, coeficiente de la correlación) no depende de las unidades de medición usadas.

En lugar de presentar los valores de correlación directamente para cada variable involucrada en el análisis, se hace mediante análisis de grupos (*cluster analysis*) de manera gráfica; usando dos tipos de agrupamiento según el tipo de unión (agrupamiento simple o agrupamiento total). La interpretación del gráfico de grupos o bloques es de la siguiente manera:

Los elementos que se agrupan usan las desigualdades o distancias entre las variables (en este caso las correlaciones) para formar bloques más grandes. Cuando cada variable representa su propio grupo, las distancias entre esas variables son definidas por la medida de distancia que determina una unión o regla de fusión para unirse.

Agrupamiento simple es cuando las diferencias de una correlación de los elementos de un bloque está más próxima respecto de otros grupos. El agrupamiento total se diferencia del anterior, sólo en que ahora se toman las diferencias más grandes para formar las relaciones con los grupos.

#### 4.1.5. Discusión

La discusión de los resultados se hace elemento por elemento, comparando las concentraciones establecidas en algunas regiones del mundo para suelos y los límites de toxicidad. La tabla 4.5 es la tabla general de los resultados finales donde aparece los promedios y su incertidumbre para cada elemento identificado.

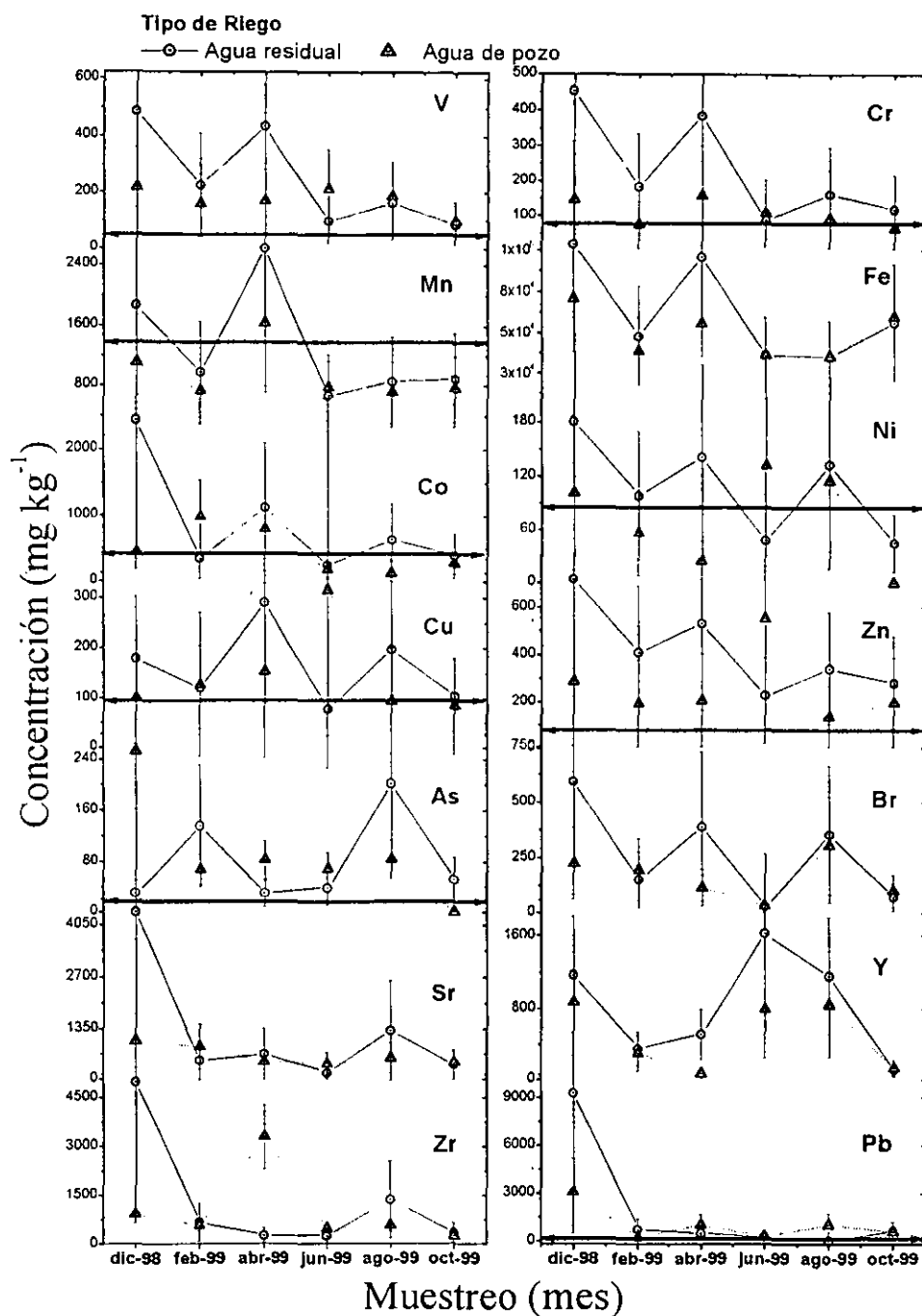


Figura 4.9. Comparación del promedio de concentración elemental del tipo de riego por mes de recolección. Se observa en nivel de toxicidad de algunos elementos, señalado por la línea sólida con flecha al inicio y final.

Tabla 4.5. Concentración elemental total del suelo en ambos tipos de riego ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Elemento	Incertidumbre	Tipo de Riego											
		Dic 98		Feb 99		Abr 99		Jun 99		Ago 99		Oct 99	
		Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo
Si		123295	142003	169453	179208	100928	67243	152533	17929	157843	14712	184382	18931
ITC*		57796	34431	14840	14722	48313	36693	15014	2088	15394	1477	16185	2024
P		147	0	397	0	0	934	11044	927	552		3105	285
ITC		82	0	24	0	0	56	663	820	33		2109	136
S		398	521	714	313	619	505	815	182	632	41	2204	203
ITC		180	633	540	227	263	248	563	92	267	6	911	41
Cl		895	891	1273	400	330	590	548	228	287	28	4349	401
ITC		572	1676	1056	456	200	375	421	174	145	6	1265	88
K		8535	9219	5642	5829	15236	11170	9102	1182	6014	795	31831	4058
ITC		6838	5230	1230	963	11037	8199	3399	555	2077	254	9996	1274
Ca		14272	18013	9245	10297	23461	21547	11807	1725	9627	1486	36499	5365
ITC		12811	11506	1985	2152	17809	19812	3572	1047	3922	226	7735	890
Ti		6801	4764	3637	2852	8673	4986	3605	349	3550	329	8225	870
ITC		6893	3513	931	571	6798	4714	945	173	1353	39	1050	93
V		487	218	227	161	437	171	98	21	163	18	86	10
ITC		467	196	122	63	405	157	49	17	115	5	58	5
Cr		454	146	184	75	385	158	89	10	163	9	120	6
ITC		473	179	86	38	353	169	41	10	81	3	115	5
Mn		1875	1109	976	728	2632	1641	663	77	856	71	892	76
ITC		2070	732	369	262	2140	1631	245	28	388	14	332	19
Fe		103741	70525	47939	38801	96045	55949	36634	3615	35312	3549	56370	5990
ITC		117553	55028	11397	9856	78592	53323	9720	1424	12873	351	6007	607
Co		2439	438	348	982	1129	800	250	18	637	12	393	27
ITC		2421	381	140	172	1032	548	151	15	490	11	230	22
Ni		181	101	98	56	141	25	48	13	133	11	45	
ITC		138	103	55	49	145	18	27	19	102		3	

\* Incertidumbre Típica combinada (ITC).

Tabla 4.5. Continua Tabla 4.5.

Elemento	Incertidumbre	Tipo de Riego											
		Dic 98		Feb 99		Abr 99		Jun 99		Ago 99		Oct 99	
		Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo	Agua residual	Agua de Pozo
Cu		179	100	121	127	291	154	78	31	198	9	106	8
ITC		123	111	95	72	272	101	38	58	121	5	31	7
Zn		718	288	409	193	531	207	230	55	342	13	282	19
ITC		747	129	184	161	452	188	90	89	181	5	84	9
As		30	253	136	68	30	83	38	6	202	8	52	
ITC		2	15	115	27	2	55	15	7	169	3	43	
Br		591	225	148	193	390	116	33	3	355	30	74	10
ITC		678	180	65	101	356	83	22	2	184	25	69	6
Sr		4377	1021	507	866	671	462	164	41	1289	56	390	44
ITC		5840	1030	232	433	485	404	86	12	758	40	207	24
Y		1170	873	351	298	514	69	1629	79	1165	84	116	13
ITC		70	224	198	200	421	30	957	122	989	37	109	4
Zr		4999	915	670	561	259	3291	239	47	1360	56	344	25
ITC		5683	774	256	238	243	197	192	19	375	27	165	19
Pb		9286	3066	712	220	465	985	265	28	0	101	622	56
ITC		9523	1560	477	59	225	1601	237	25	0	46	325	27
Al		133763	144445	147151	140939	148852	197274	141814	10762	142586	14261	133015	10526
IT**		13376	14444	14715	14094	14885	19727	14181	1076	14259	1426	13302	1052
Na+Mg		5862	12057	9826	13588	17790	6175	7457	434	9997	1624	6995	691
IT		586	1206	983	1359	1779	617	746	43	1000	162	699	69
C		47636	45929	46789	47055	42167	45163	44191	4664	46970	4697	50331	4978
IT		3811	3674	3743	3764	3373	3613	3535	373	3758	375	4026	398
O		513982	528597	538499	541557	523976	565674	561904	56092	564963	56507	465362	46033
IT		41119	42288	43080	43325	41918	45254	44952	4487	45197	4520	37229	3682
N		13888	14283	14550	14633	14049	14630	14724	1470	14804	1480	13810	1366
IT		2778	2857	2910	2927	2810	2926	2945	294	2961	296	2762	273

\* Incertidumbre Típica combinada (ITC); \*\* Incertidumbre típica (IT).

Se considera importante saber las variaciones de pH en los suelos analizados porque eso determina el intercambio de cationes y la combinación de metales (principalmente) con algunos otros elementos; para mayor información de este estudio véase la cita [4]. Aun así no se discutirá este parámetro; y sólo se dirá que: En todos los casos el pH en el suelo regado con agua de pozo es mayor que el regado con agua residual. Al igual que el pH en agua, en KCl también difiere significativamente entre los dos tipos de riego, entre los meses en que se tomaron las muestras, y en la interacción entre los dos factores. A diferencia del caso anterior, las dos curvas no muestran la misma tendencia, sino que en las muestras tomadas en el mes de octubre el  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  en riego con agua de pozo bajó, mientras que en agua residual se mantuvo aproximadamente igual; lo que puede deberse a que en el mes de octubre termina la época de lluvias, por lo que en el terreno regado con aguas residuales se da un aporte mayor de sales que suben el pH en KCl, y por el contrario, en el suelo regado con agua de manantial; ya que al disminuir el aporte de escurrimientos de aguas salinas de terrenos vecinos por la falta de lluvias, disminuye también su concentración de sales y por lo tanto su pH en KCl. Obsérvense las figuras 4.10 y 4.11 que muestran los valores obtenidos de pH en agua y en KCl.

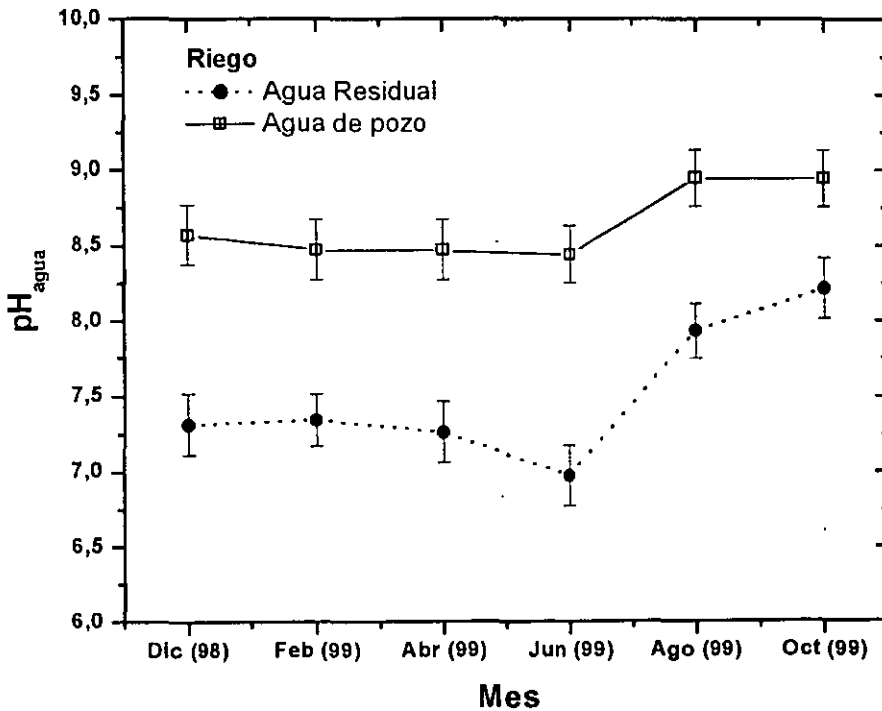
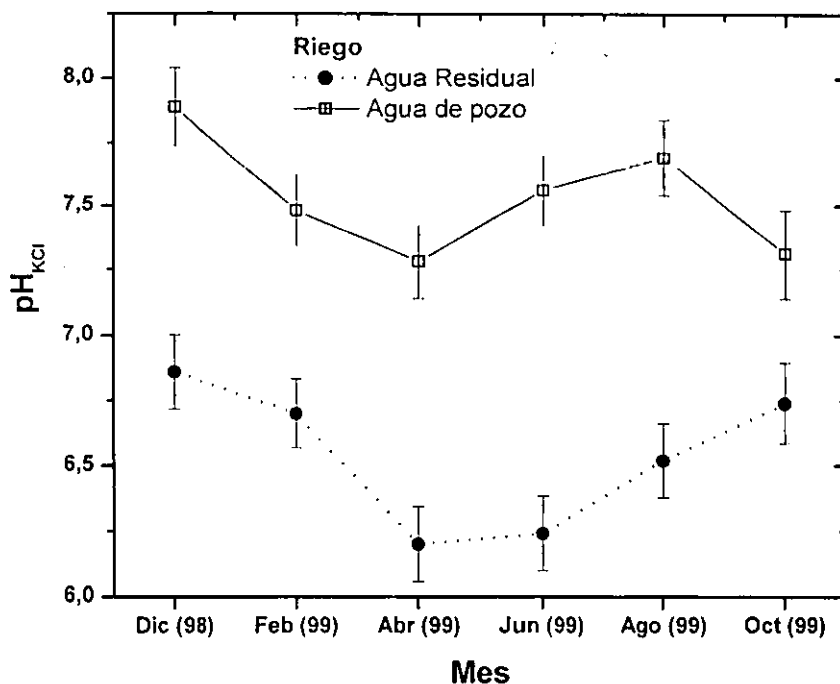


Figura 4.10. Valores promedio de  $\text{pH}_{\text{agua}}$  por mes de recolección y tipo de riego.



**Figura 4.11.** Valores promedio de concentración de  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  por mes de recolección y tipo de riego.

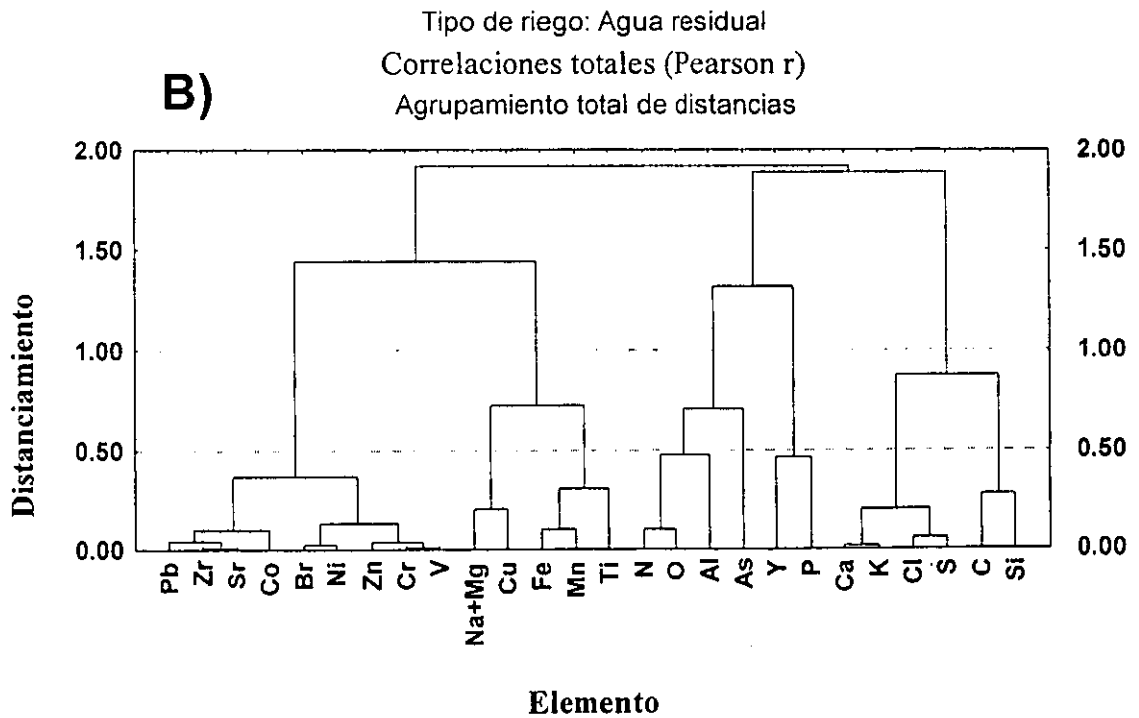
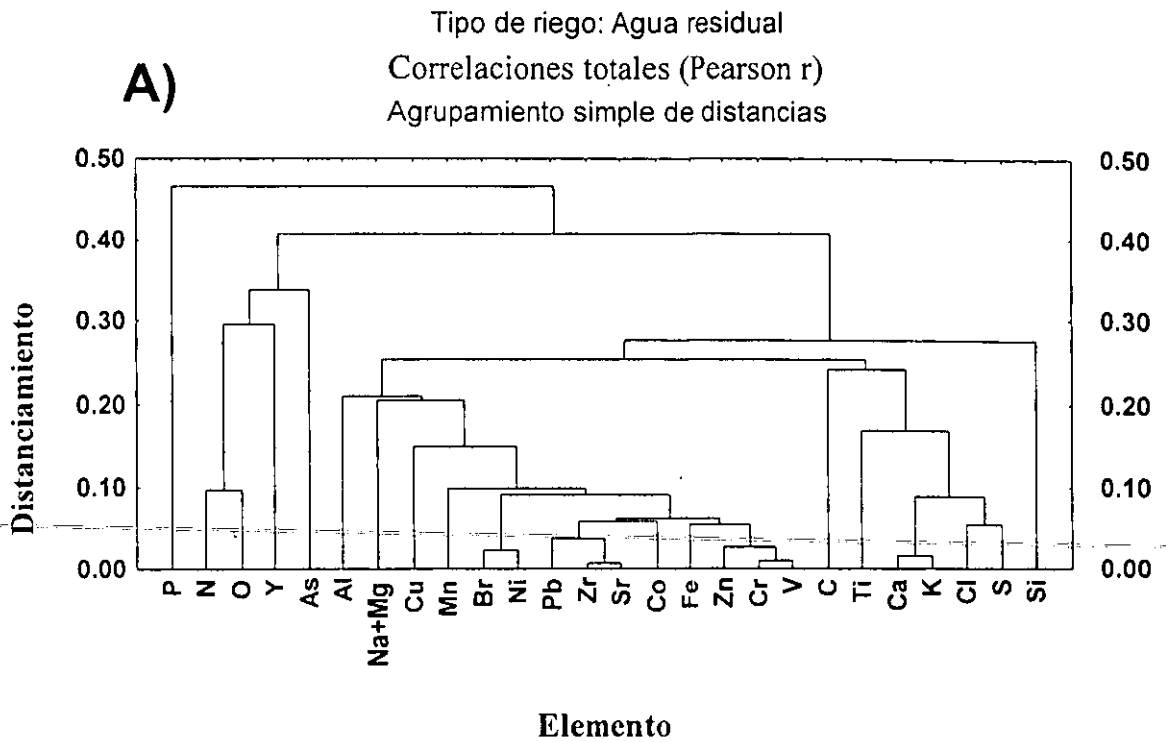
El análisis de correlación pretende buscar las relaciones entre las concentraciones elementales de acuerdo a cómo varían por cada mes de recolección. Se utiliza un método gráfico para estas correlaciones, como se explicó anteriormente.

Del análisis de los dendogramas de agrupamiento simple en las figuras 4.12-A y 4.13-A se hace evidente que ambos agrupan tres cúmulos de elementos, de los cuales destaca uno que contine el mayor número de elementos (Al, Na+Mg, Cu, Mn, Br, Ni, Pb, Zr, Sr, Co, Fe, Zn, Cr, Cr, V); un segundo (C, Ti, Ca, K, Cl, S, Si) y finalmente el constituido por P, N, O y As.

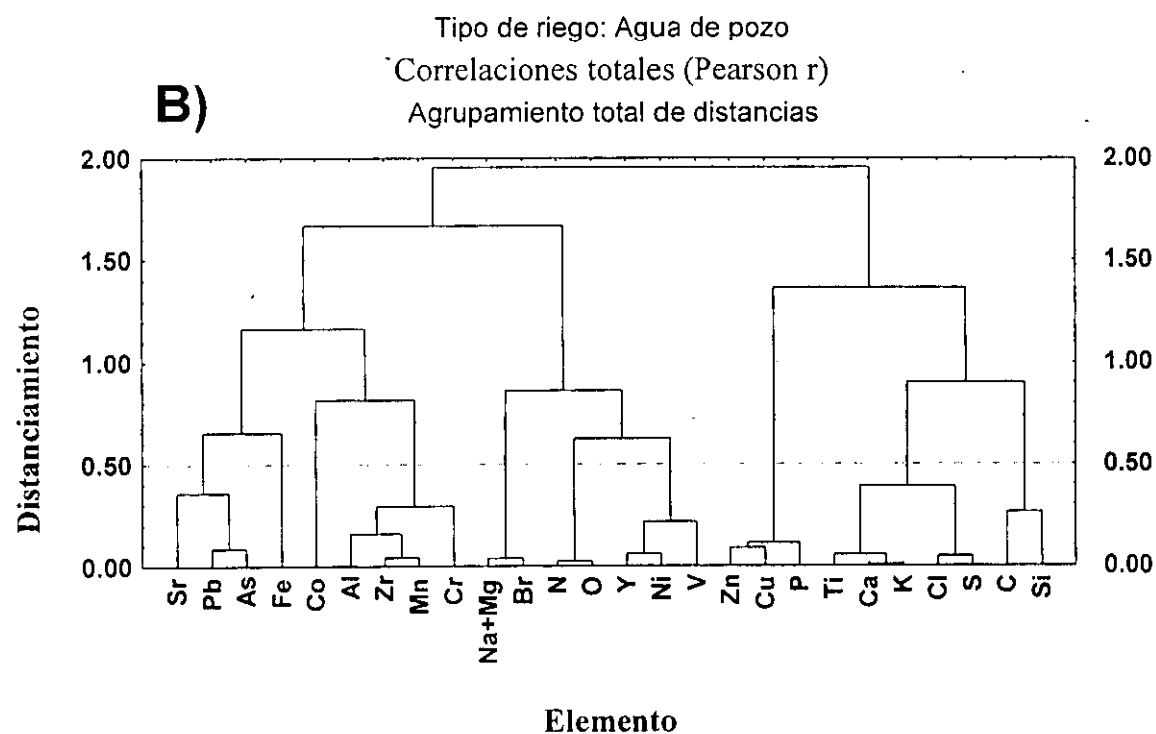
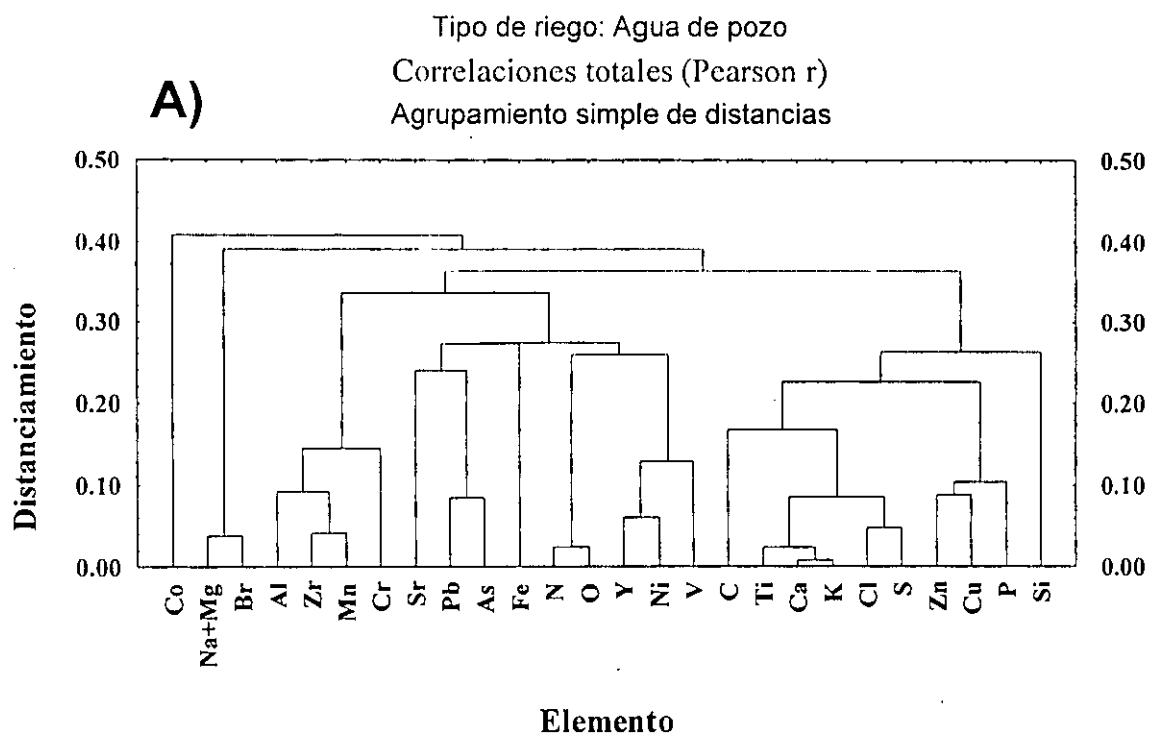
La agrupación de elementos en cada uno de los cúmulos corresponde al efecto de ser suelo regado con agua residual (> número de elementos) y la de pozo (< Número de elementos). Los especialistas explican este hecho como producto de la actividad de microorganismos que desintegran las moléculas químicamente estables [2]. La solubilidad de algunos elementos en el espacio poroso del suelo depende del pH y del tipo de pedofauna [4].

Por otro lado bajo el criterio de la máxima agrupación de correlación se determinó lo siguiente: Mayor número de grupos en las muestras de riego con agua residual (fig. 4.12-B) con respecto a los de riego con agua de pozo (fig. 4.13-B) lo cual confirma el supuesto retenido para los dendogramas de las figuras 4.12-A y 4.13-A.

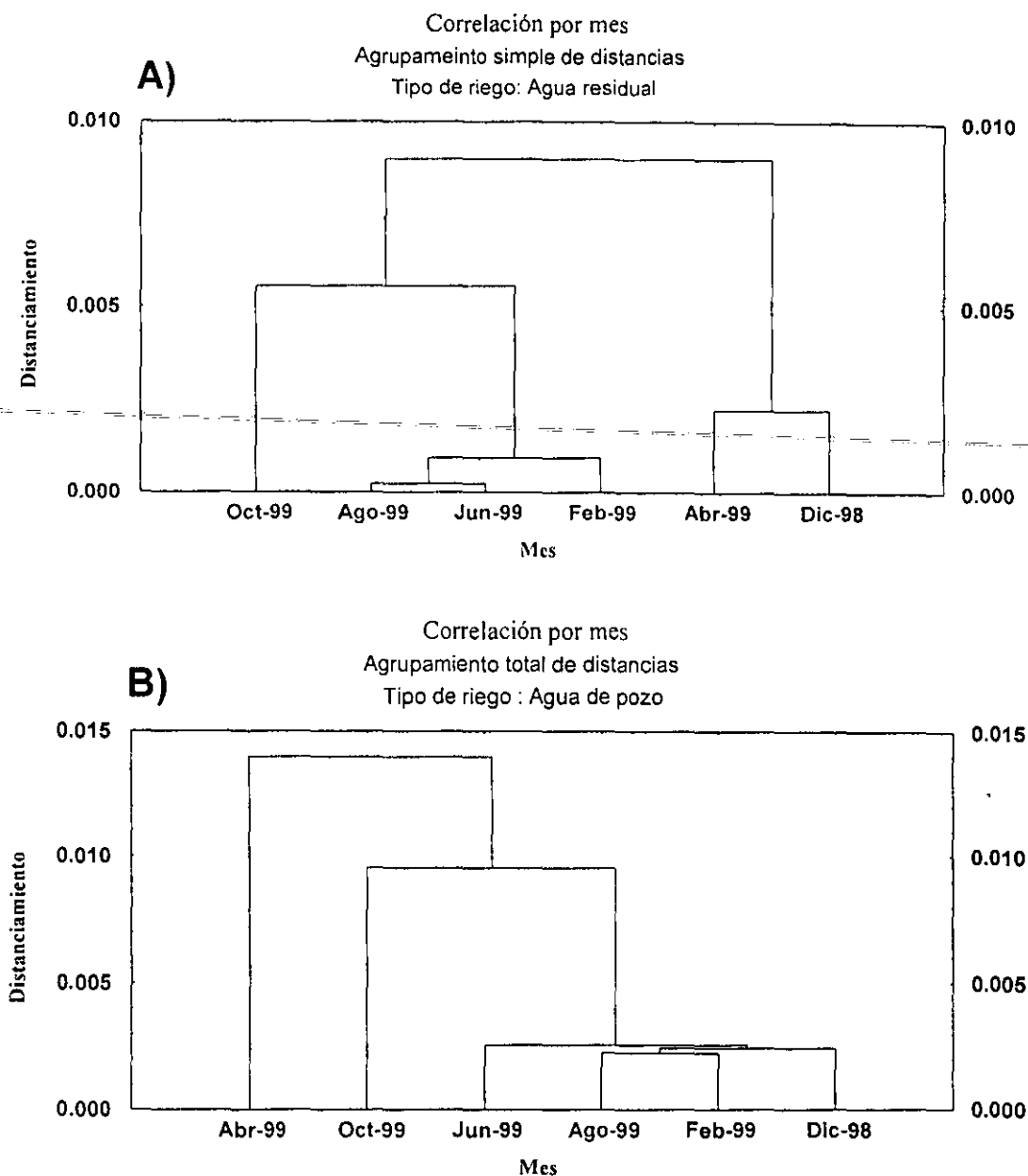




*Figura 4.12. Dendogramas de análisis de correlaciones por elemento, de cada periodo de recolección de muestras usando las relaciones de agrupamiento simple (A) y agrupamiento total (B) de distancias en suelos regados con agua residual.*



*Figura 4.13. Dendogramas de análisis de correlaciones por elemento, de cada periodo de recolección de muestras usando las relaciones de agrupamiento simple (A) y agrupamiento total (B) de distancias en suelos regados con agua de pozo.*



*Figura 4.14. Dendogramas de análisis de correlaciones por mes de recolección de todos los elementos, usando las relaciones de agrupamiento simple de distancias (A) y agrupamiento total de distancias (B) en suelos regados con agua residual y de pozo.*

En el siguiente análisis (elemento por elemento) se comparan los resultados obtenidos por las técnicas analíticas de origen nuclear contra los valores máximos y límites de toxicidad de la tabla 4.4; tomando en cuenta los análisis de correlación de las figuras 4.12, 4.13 y 4.14. Toda la discusión está basada en la tabla final (tabla 4.5).

### Silicio

El silicio es un elemento cuya abundancia depende del origen del suelo y como se explica en el apéndice 2, este tipo de suelo proviene de un origen calizo. Se trata de un suelo aluvial con la aportación baja silicio. En la tabla 6 se observan un intervalo entre 7% y 18% de concentración, nada fuera de lo común para un suelo de cultivo, no importando el tipo de riego. Al igual se puede notar que al no variar grandemente sus proporciones se supone un mismo origen en el análisis de cúmulos de (fig 4.12 y 4.13), notándose sobre todo en el análisis de correlación total.

### Fósforo

A decir del fósforo, un elemento muy importante para suelos agrícolas, se encuentra siempre en mayor abundancia en el suelo que es regado con agua residual con intervalos entre 150-37000 mg kg<sup>-1</sup> y en suelo regado con agua de pozo entre 0-9000 mg kg<sup>-1</sup> (en realidad el valor 0 indica un valor fuera del límite de detección, no necesariamente cero). El mes de junio es cuando se incrementan las cantidades de fósforo, congruente esto con la época de lluvia, cuando el suelo húmedo procesa el fósforo de la materia orgánica [2].

### Azufre

El azufre mostró un comportamiento constante sin importar el tipo de riego y ciertamente dentro de los límites que se establecen en la tabla 4.4. Además, se observan cúmulos con los elementos K, Ca, y Cl (fig. 4.12 y 4.13).

### Cloro

El cloro se obtuvo mediante el análisis PIXE, presentando siempre mayor abundancia en suelo regado con agua de pozo, incrementándose el mes de junio y octubre rebasando la norma de la tabla 4.4 en 100% y 500% respectivamente. Pese a las diferencias mínimas, el cloro siempre está en correlación con el S sin importar el tipo de agrupamiento en el análisis de cúmulos (fig. 4.12 y 4.13).

### Potasio

Sólo el mes de octubre incrementó el K fuera de los intervalos de la tabla 4.4; sin embargo, los otros meses están en proporciones similares sin importar el tipo de riego. El análisis de cúmulos lo asigna en dupla con el Ca correlacionados a su vez con el Cl y S.

### Calcio

Nuevamente el Calcio se incrementa el mes de octubre sin rebasar en ningún mes los límites de la tabla 4.4, con valores entre 0.9 y 5.4%. No hay una diferencia notable por el tipo de riego.

### Titanio

En ningún caso el titanio rebasa los niveles de abundancia, ni por tipo de riego ni por mes de recolección.

### Vanadio

El vanadio es de los elementos que se considera tóxico, encontrándose en proporciones de 50 a 100 mg kg<sup>-1</sup>. Los meses de junio y octubre están en estos intervalos (junio en suelo regado con agua residual). Generalmente la proporción es mayor en suelo regado con agua

residual en 50%. El V empieza a formar cúmulos de correlación con elementos pesados, principalmente Ni, Y, Cr, Zn y Fe.

#### Cromo

Según la tabla 4.4, el cromo no rebasa niveles encontrados en suelos de Estados Unidos, pero sí se encuentra en niveles de toxicidad ( $75-100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) casi en todos los meses de muestreo. Cuando el Ni, As y Zn están en proporciones de toxicidad, los tres forman una triada y se consideran sumamente tóxicos [2]. Obsérvese en los análisis de cúmulos en agua residual que efectivamente Cr y Zn están correlacionados formando parte del mismo cúmulo (fig. 4.12). El cromo es más abundante en suelo regado con agua residual alrededor de 100%.

#### Manganeso

Siendo uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre el Mn no rebasa, en este análisis los límites, ni de tolerancia, ni llega a los límites de toxicidad. Siempre es más abundante en suelo regado con agua residual. En el análisis de cúmulos se observa un origen similar en el suelo regado con agua de pozo, al formar cúmulos con el Zr y Al sin importar el tipo de campo de distancias analizado (fig. 4.13).

#### Fierro

El Fe está en proporciones no muy altas respecto del tipo de riego, es ligeramente mayor en suelo regado con agua residual. No se puede considerar que se rebase la norma para algún caso de riego o muestreo; sin embargo los meses de junio y agosto (época de lluvias) disminuye en casi 50% respecto de los demás meses de muestreo. Para el análisis de correlación, cuando el riego es con agua de pozo el Fe se correlaciona con Pb, Sr y As; cuando el riego es de agua residual no hay relación con esos elementos, relacionándose con un grupo muy grande (fig 4.12-A).

#### Cobalto

El cobalto rebasa en más de 400% los límites de tolerancia de la tabla 5, sin embargo no se encuentra en ningún caso en los niveles de toxicidad. Nuevamente es el suelo regado con agua residual el que muestra mayores proporciones entre  $270-2400 \text{ mg kg}^{-1}$  contra  $130-980 \text{ mg kg}^{-1}$ . En agua residual, el análisis de correlación, muestra cúmulos con Pb, Zr y Sr en ambos agrupamientos (simple y total), como se puede ver en la figura 4.12. En el suelo regado con agua de pozo pertenece a elementos independientes aunque también en correlación con Sr y Pb (fig. 4.13).

#### Níquel.

El níquel sin rebasar los niveles de tolerancia de la tabla 4.4, se encuentra en niveles de toxicidad en los meses de diciembre 98 y febrero 99; muy cercano además en los meses de abril, junio y agosto de 99. Se observan mayores concentraciones en el suelo regado con agua residual, excepto en junio y agosto, época en que se inundaron los terrenos por la alta precipitación de lluvias. En suelo regado con agua de pozo el Ni se correlaciona con el Itrio; en suelo regado con agua residual se correlaciona con bromo y con el cúmulo de correlación vanadio, siendo esto alarmante, pues es precisamente el vanadio el que lo vuelve tóxico [2].

### Cobre

Sin rebasar lo límites de la tabla 4.4, el cobre está dentro de los valores de toxicidad. De igual manera que otros metales, es mayor su concentración en el suelo regado con agua residual.

### Zinc

Todos los valores de concentración encontrados para el Zn en suelos regados con agua de pozo (excepto junio) están en límites de toxicidad, al igual que cuando es regado con agua residual exceptuando el mes de diciembre de 98. En ambos suelos de estudio se correlaciona con el cúmulo de Cr y V.

### Arsénico

Generalmente el arsénico rebasó los límites de tolerancia, pero es tóxico en los suelos regados con agua residual los meses de dic-98, abril, junio, junio y octubre de 99; y en suelo de agua de pozo en febrero, abril, junio y octubre de 99. En suelo regado con agua de pozo se correlaciona con Pb y Sr. En suelo regado con agua residual se correlaciona con elementos no tóxicos aun en abundancia (O y N).

### Bromo

El bromo se encuentra muy por encima de los límites de tolerancia de la tabla 5, encontrándose los meses de junio y agosto en prácticamente las mismas proporciones, siendo que disminuyó en suelo regado con agua residual; se supone que se debe a los niveles de humedad o porque la inundación que tuvo la zona esas fechas. Se presenta mayor abundancia en el suelo regado con agua residual con valores entre 70-600 mg kg<sup>-1</sup> y en suelo regado con agua de pozo entre 30 y 400 mg kg<sup>-1</sup>. En el análisis de cúmulos en suelos regados con agua residual el bromo está en correlación con el níquel y en suelos regados con agua de pozo está correlacionado con Na+Mg en ambos campos de distancias (fig. 4.13).

### Estroncio

El Sr rebasa los límites en suelo regado con agua residual solo los meses de dic-98 y ago-99. En todo los demás meses sin importar tipo de riego se encuentra dentro de los niveles de la tabla 5. Prácticamente la razón de variabilidad por tipo de riego es de 2:1, más abundante siempre en suelo regado con agua residual. En ambas distancias de campo en el análisis de cúmulos de correlación en el suelo regado con agua de pozo, el Sr se correlaciona con el cúmulo Pb-As y éstos a su vez con el Fe (fig. 4.13). En el suelo regado con agua residual tiene correlación directa con el Zr y a su vez con el Pb y más allá con el Co (fig.4.14)

### Itrio

En mucho se superan los límites de itrio de la tabla 5, siendo siempre superiores en el suelo regado con agua residual; las razones por tipo de riego están de 1:1.5 como mínimo y sólo el mes de agosto el suelo regado con agua de pozo supera al suelo regado con agua residual en razón de 16:1. En el análisis de correlación el Y muestra variabilidad en las distancias de campo en correlación con el cúmulo de N y O en un caso y en otro con P para suelo regado con agua de pozo. En suelo regado con agua residual, en ambos tipos de distancias de agrupamiento, el Y tiene correlación con Ni y V y nuevamente con los elementos que se correlacionó en el caso de suelo regado con agua de pozo.

### Zirconio

El Zr rebasa en mucho los límites de la tabla 4.4 y superando al suelo regado con agua residual el suelo regado con agua de pozo los meses abril y junio. El zirconio se correlaciona con el Mn y Al para ambas distancias de campo en el suelo regado con agua de pozo y para el suelo regado con agua residual con los cúmulos de Sr, Pb y a su vez con Co en ambas distancias de campo.

### Plomo

Quizá de los elementos considerados más tóxicos por ser un metal muy pesado, el plomo supera en mucho los límites de toxicidad, solamente inferior el mes de lluvias permanente (junio). Siempre es superior en concentración en el suelo regado con agua residual en razón de 1:3. Extrañamente, el mes de inundación, agosto, en agua residual su nivel estuvo debajo del límite de detección en PIXE. El análisis de cúmulos de correlación lo encuentra en mancuerna con el As y a su vez relacionado con el Sr y Fe directamente para suelos regados con agua de pozo. En suelos regados con agua residual está relacionado con los cúmulos de Zr, Sr y Co principalmente.

### Aluminio

Quizá debido al origen calizo del suelo de estudio, el aluminio aparece en proporciones altas: 14% del total de concentración de ambos suelos, pero nunca superior a los intervalos de la tabla 4.4. En suelo regado con agua residual el análisis de grupos de correlación lo asocia con grandes familias de cúmulos sin correlación directa; en suelo regado con agua de pozo pertenece a los cúmulos de Cr, Mn, Zr y Cr.

### Sodio + Magnesio

Debido a la dificultad de distinguir el sodio y el magnesio por separado usando RBS y a la dificultad de verlo con el método tradicional de PIXE se tuvo que hacer una cuantificación conjunta de estos elementos, permitiendo, por lo menos tomarlos en cuenta como parte importante de la concentración elemental de suelos y por cierto siempre presentes en todo tipo de suelos. En general aparecen en concentraciones cercanas al 1% siendo mayor su concentración en suelo regado con agua de pozo; esto puede ser debido a que las aguas de manantial al filtrarse arrastran las sales de Na y Mg debido a su solubilidad acumulándolas en los mantos acuíferos. Las cantidades de Na y Mg se vieron disminuidas los meses de lluvia (junio y agosto). El análisis de cúmulos de correlación, en el caso de suelo regado con agua de pozo, el Na+Mg se correlaciona con Br y este a su vez con cúmulo de familias grandes; en el caso del suelo regado con agua residual se tiene una correlación directa con Cu y con los cúmulos que contienen indirectamente Fe y Mn.

### Carbono

Las concentraciones de carbono por tipo de riego y mes son muy similares, todas ellas cerca del 5%. En ambos tipos de análisis de agrupación por tipo de riego se encuentra en los cúmulos de correlación directa con Si e indirectamente, pero formando bloque son Ca, Cl, S, K y Ti, los elementos muy comunes en la composición de suelos.

### Oxígeno

El oxígeno está en proporción del 50% de la concentración total del suelo; en este caso sin importar el tipo de riego o mes de recolección. Está siempre correlacionado con el ni-

trógeno y pertenece a los cúmulos de Al, As, Y y P en suelo regado con agua residual y en suelo regado con agua de pozo con lo cúmulo de Y, Ni y V, al igual que con nitrógeno directamente.

#### Nitrógeno

Está en proporción constante cercana a  $1 \times 10^4$  mg kg<sup>-1</sup> en suelos de ambos tipos de riego, pertenece a los cúmulos directamente con el oxígeno y los mencionados para éste.

Buscando las similitudes por mes de recolección se encontró que en suelo regado con agua residual los meses de agosto y junio tienen similitudes de origen por cúmulo al igual que los meses de febrero y octubre; además los meses de abril y diciembre muestran una correlación directa. Para el suelo regado con agua de pozo agosto y febrero se correlacionan directamente, pero lo más notable es la similitud que tienen los meses de diciembre, junio, octubre y abril que forman entre todos un cúmulo; junio y agosto son quizá, los meses que alterarían un posible solo cúmulo de correlaciones debido a la gran inundación que ocurrió en esa fecha y que ya se ha mencionado (fig. 4.14). El que abril y diciembre sean los extremos de los cúmulos o formen un cúmulo en conjunto puede ser, porque en abril ha transcurrido el mayor tiempo desde la última precipitación y diciembre cuando disminuyen reacciones químicas en el suelo debido a que la temperatura es menor.

#### Bibliografía de capítulo 4

1. O. Valkovic, I. Bogdanovic, PIXE and XRF analysis of marine sediments, Nuc. Inst. Meth. In Phys. Res. B 109/110 (1996) 488-492.
2. Kabata-Pendias, A and H. Pendias. (1992). Agricultural problems related to excessive trace metals contains of soils. In: Salomons, W., Förstner, U. and Mader, P. Heavy metals problems and solutions. Springer, Germany. 3-18 pp.
3. Reichcigl Jack E., Soil Amendents and Environmental Quality, Lewis Publishers, Florida, U.S. 1995. pp. 139-168.
4. Rosalba Contreras Valadez, Tesis de Maestría: "Impacto en la Ecología de Algunos Generos del Orden Collembola por la Incorporación de Contaminantes en Suelos de San Salvador, Hgo., México", Facultad de Ciencias, UNAM, 2001.



## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

La aplicación de algunas técnicas analíticas de origen nuclear (PIXE, RBS y NRA) al estudio de suelos resultó muy adecuada.

Los resultados encontrados en la comparación de la composición elemental de suelos regados con agua residual y de pozo demuestran, que no sólo el suelo que es regado con agua residual presenta altas concentraciones de elementos considerados tóxicos, sino que el regado con agua de pozo también, siendo siempre mayor la concentración de estos elementos en el suelo regado con agua residual. Una explicación a esto puede ser que en ocasiones ocurren inundaciones temporales en la zona (meses junio y agosto) no permitiendo la recuperación del suelo.

La tendencia de concentración elemental en suelos con ambos tipos de riego por meses de recolección de muestras, es que el mes de junio en general es la época en que menor cantidad de elementos considerados tóxicos abundan, entendible por ser un mes de lluvias. Destaca el mes de abril como el de mayor abundancia en general de elementos tóxicos, debido al tipo de clima y la escasez de humedad.

En concentraciones normales para ambos tipos de riego, según el parámetro de comparación (ver capítulo anterior) se encuentran: Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Al, Na+Mg, C, O y N.

En el suelo que es regado con agua de pozo se encontraron concentraciones de elementos (V, Cr, Co, Zn, As y Pb) considerados como tóxicos, a pesar de ser esta concentración menor entre 50-100% de lo que se determinó para el suelo regado con agua residual. En concentraciones altas sin referente de toxicidad están los elementos Br, Sr, Y y Zr.

El suelo que es regado con agua residual rebasa hasta 400% los límites establecidos como máximo en las normas de comparación para algunos elementos. Recuérdese que los niveles de toxicidad no necesariamente son por exagerada concentración, sino cuando se encuentran en concentraciones características como lo demuestra el análisis de correlación del capítulo anterior, porque puede un elemento ser muy abundante y no ser tóxico en sí mismo, sino cuando algún otro alcanza la misma concentración, como la tríada Ni, Cr y Zn.

En el suelo regado con agua residual se encontraron límites de toxicidad en V, Cr, Co, Ni, Zn, As y Pb; al igual en concentraciones superiores a los referentes están Br, Sr, Y y Zr.

Efectivamente las aguas negras usadas en el riego de terrenos de cultivo son responsables de la contaminación de los suelos de este estudio. Aguas negras sin tratamiento específico para ser reutilizadas; en ningún lado sobre su estudio para ser usadas para sistemas de riego se habla de su tratamiento (ver apéndice III).

Resultaron ser los suelos del estudio altamente amortiguadores (ref. 4, capítulo anterior) a pesar de las cantidades exageradas de elementos que pueden llegar a ser nocivos; pero es probable que esta propiedad del suelo cambie, volviendo disponible una gran cantidad del elemento contaminante, además de degradar el suelo hasta volverlo estéril.

De los 31 elementos identificados se usaron 26 para el análisis comparativo de la contaminación del suelo. La técnica PIXE sirvió para cuantificar la mayoría de los elementos en la composición del suelo (22 elementos), es confiable en razón de que recurriendo a patrones certificados en su composición, similares en matriz elemental a las muestras de suelo, puede lograrse tal éxito. RBS y NRA que se consideraron complementarias, resultaron indispensables para entender las proporciones de la matriz fundamental.

Las técnicas analíticas de origen nuclear son igual o superiores a las técnicas químicas tradicionales que buscan la composición de un material geológico.

México requiere conocer el tipo de técnicas y estudios realizados en este trabajo, para aplicarlos en sus amplias zonas de suelos de cultivo y composición de suelos en general.

También porque se necesita con urgencia entender que las prácticas del tipo de agua que se utiliza en riego contaminan no sólo el suelo, sino el medio ambiente en general; y elaborar y modernizar normas o leyes del contenido de suelos (rurales o urbanos) cuando se vierten productos o se usan para cultivo.

Entre todo lo que se puede decir de un trabajo que involucra disciplinas varias y cuyos objetivos se cumplieron, se considera abierto el estudio realizado.

## **APENDICE I**

### **TABLA A.1:**

**Emisión de Rayos X Característicos de los Átomos.**

## APÉNDICE I

*Tabla A.1. Emisión de rayos X característicos de los átomos.*

### *Líneas de emisión de Rayos X característicos\**

*Nivel-K y nivel-L de emisión de líneas en keV*

No.	Elemento	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$
3	Li	0.0543						
4	Be	0.1085						
5	B	0.1833						
6	C	0.277						
7	N	0.3924						
8	O	0.5249						
9	F	0.6768						
10	Ne	0.8486	0.8486					
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711				
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022				
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745				
14	Si	1.73998	1.73938	1.83594				
15	P	2.0137	2.0127	2.1391				
16	S	2.30784	2.30664	2.46404				
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156				
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905				
19	K	3.3138	3.3111	3.5896				
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449	
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996	
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	0.4522	0.4522	0.4584	
23	V	4.95220	4.94464	5.42729	0.5113	0.5113	0.5192	
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	0.5728	0.5728	0.5828	
25	Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488	
26	Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185	
27	Co	6.93032	6.91530	7.64943	0.7762	0.7762	0.7914	
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	0.8515	0.8515	0.8688	
29	Cu	8.04778	8.02783	8.90529	0.9297	0.9297	0.9498	
30	Zn	8.63886	8.61578	9.5720	1.0117	1.0117	1.0347	
31	Ga	9.25174	9.22482	10.2642	1.09792	1.09792	1.1248	
32	Ge	9.88642	9.85532	10.9821	1.18800	1.18800	1.2185	
33	As	10.54372	10.50799	11.7262	1.2820	1.2820	1.3170	
34	Se	11.2224	11.1814	12.4959	1.37910	1.37910	1.41923	
35	Br	11.9242	11.8776	13.2914	1.48043	1.48043	1.52590	
36	Kr	12.649	12.598	14.112	1.5860	1.5860	1.6366	
37	Rb	13.3953	13.3358	14.9613	1.69413	1.69256	1.75217	
38	Sr	14.1650	14.0979	15.8357	1.80656	1.80474	1.87172	
39	Y	14.9584	14.8829	16.7378	1.92256	1.92047	1.99584	
40	Zr	15.7751	15.6909	17.6678	2.04236	2.0399	2.1244	2.2194
41	Nb	16.6151	16.5210	18.6225	2.16589	2.1630	2.2574	2.3670
42	Mo	17.47934	17.3743	19.6083	2.29316	2.28985	2.39481	2.5183
43	Tc	18.3671	18.2508	20.619	2.4240	-	2.5368	-
44	Ru	19.2792	19.1504	21.6568	2.55855	2.55431	2.68323	2.8360
45	Rh	20.2161	20.0737	22.7236	2.69674	2.69205	2.83441	3.0013
46	Pd	21.1771	21.0201	23.8187	2.83861	2.83325	2.99022	3.17179
47	Ag	22.16292	21.9903	24.9424	2.98431	2.97821	3.15094	3.34781
48	Cd	23.1736	22.9841	26.0955	3.13373	3.12691	3.31657	3.52812
49	In	24.2097	24.0020	27.2759	3.28694	3.27929	3.48721	3.71381

Continuación de la tabla A.1. *Emisión de rayos X característicos de los átomos.*  
*Nivel-K y nivel-L de emisión de líneas en keV*

No.	Elemento	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$
50	Sn	25.2713	25.0440	28.4860	3.44398	3.43542	3.66280	3.90486
51	Sb	26.3591	26.1108	29.7256	3.60472	3.59532	3.84357	4.10078
52	Te	27.4723	27.2017	30.9957	3.76933	3.7588	4.02958	4.3017
53	I	28.6120	28.3172	32.2947	3.93765	3.92604	4.22072	4.5075
54	Xe	29.779	29.458	33.624	4.1099	-	-	-
55	Cs	30.9728	30.6251	34.9869	4.2865	4.2722	4.6198	4.9359
56	Ba	32.1936	31.8171	36.3782	4.46626	4.45090	4.82753	5.1565
57	La	33.4418	33.0341	37.8010	4.65097	4.63423	5.0421	5.3835
58	Ce	34.7197	34.2789	39.2573	4.8402	4.8230	5.2622	5.6134
59	Pr	36.0263	35.5502	40.7482	5.0337	5.0135	5.4889	5.850
60	Nd	37.3610	36.8474	42.2713	5.2304	5.2077	5.7216	6.0894
61	Pm	38.7247	38.1712	43.826	5.4325	5.4078	5.961	6.339
62	Sm	40.1181	39.5224	45.413	5.6361	5.6090	6.2051	6.586
63	Eu	41.5422	40.9019	47.0379	5.8457	5.8166	6.4564	6.8432
64	Gd	42.9962	42.3089	48.697	6.0572	6.0250	6.7132	7.1028
65	Tb	44.4816	43.7441	50.382	6.2728	6.2380	6.978	7.3667
66	Dy	45.9984	45.2078	52.119	6.4952	6.4577	7.2477	7.6357
67	Ho	47.5467	46.6997	53.877	6.7198	6.6795	7.5253	7.911
68	Er	49.1277	48.2211	55.681	6.9487	6.9050	7.8109	8.1890
69	Tm	50.7416	49.7726	57.517	7.1799	7.1331	8.101	8.468
70	Yb	52.3889	51.3540	59.37	7.4156	7.3673	8.4018	8.7888
71	Lu	54.0698	52.9650	61.283	7.6555	7.6049	8.7090	9.0489
72	Hf	55.7902	54.6114	63.234	7.8990	7.8446	9.0227	9.3473
73	Ta	57.532	56.277	65.223	8.1461	8.0879	9.3431	9.6518
74	W	59.31824	57.9817	67.2443	8.3976	8.3352	9.67235	9.9615
75	Re	61.1403	59.7179	69.310	8.6525	8.5862	10.0100	10.2752
76	Os	63.0005	61.4867	71.413	8.9117	8.8410	10.3553	10.5985
77	Ir	64.8956	63.2867	73.5608	9.1751	9.0995	10.7083	10.9203
78	Pt	66.832	65.112	75.748	9.4423	9.3618	11.0707	11.2505
79	Au	68.8037	66.9895	77.984	9.7133	9.6280	11.4423	11.5847
80	Hg	70.819	68.895	80.253	9.9888	9.8976	11.8226	11.9241
81	Tl	72.8715	70.8319	82.576	10.2685	10.1728	12.2133	12.2715
82	Pb	74.9694	72.8042	84.936	10.5515	10.4495	12.6137	12.6226
83	Bi	77.1079	74.8148	87.343	10.8388	10.73091	13.0235	12.9799
84	Po	79.290	76.862	89.80	11.1308	11.0158	13.447	13.3404
85	At	81.52	78.95	92.30	11.4268	11.3048	13.876	-
86	Rn	83.78	81.07	94.87	11.7270	11.5979	14.316	-
87	Fr	86.10	83.23	97.47	12.0313	11.8950	14.770	14.45
88	Ra	88.47	85.43	100.13	12.3397	12.1962	15.2358	14.8414
89	Ac	90.884	87.67	102.85	12.6520	12.5008	15.713	-
90	Th	93.350	89.953	105.609	12.9687	12.8096	16.2022	15.6237
91	Pa	95.868	92.287	108.427	13.2907	13.1222	16.702	16.024
92	U	98.439	94.665	111.300	13.6147	13.4388	17.2200	16.4283
93	Np	-	-	-	13.9441	13.7597	17.7502	16.8400
94	Pu	-	-	-	14.2786	14.0842	18.2937	17.2553
95	Am	-	-	-	14.6172	14.4119	18.8520	17.6765

\*Lues are from J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", *Review of Modern Physics*, (January 1967) pp. 86-99, unless otherwise noted.

## **APENDICE II**

### **TABLAS DE RESULTADOS PIXE**

**Suelo regado con agua residual y de pozo**

Diciembre 1998 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
1	411411.	0.0	0.0	1109.7	10987.3	15846.7	5574.1	310.4	231.8	1055.6
2	387976.	0.0	963.5	2593.3	11529.4	17181.2	7313.5	477.3	408.1	1019.0
3	95257.	407.6	873.3	1496.4	33603.9	57076.5	27614.1	927.5	935.1	5567.4
4	414694.	0.0	944.1	1544.9	9694.5	13822.2	4656.0	261.4	159.5	1006.6
5	404383.	0.0	1352.9	2242.2	11207.7	16730.2	5775.8	266.8	299.5	995.1
6	401798.	0.0	0.0	412.5	11149.6	15479.1	5618.3	311.7	244.2	985.2
7	31455.	319.1	0.0	0.0	47349.7	84640.3	35032.5	2511.8	2292.8	9334.0
8	415532.	0.0	0.0	0.0	5926.0	9720.1	4343.5	1188.3	1425.8	4225.8
9	406931.	0.0	1346.2	4153.8	12748.4	19458.9	6073.9	565.4	366.6	1124.8
10	396248.	0.0	234.0	0.0	13156.6	23051.4	6906.6	510.9	332.5	846.7
<b>Promedio</b>	<b>336568.</b>	<b>363.4</b>	<b>952.3</b>	<b>1936.1</b>	<b>16735.3</b>	<b>27300.7</b>	<b>10890.8</b>	<b>733.2</b>	<b>669.6</b>	<b>2616.0</b>
<b>N</b>	1	2	6	7	10	10	10	10	10	10
<b>Incertidumbre tipo A</b>	137577.	180.2	373.7	1120.9	12404.8	22868.8	10384.3	659.4	657.3	2732.2
<b>Incertidumbre tipo B</b>	20194.	21.8	57.1	116.2	1004.1	1638.0	653.4	44.0	40.2	157.0
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>157771.</b>	<b>202.0</b>	<b>430.9</b>	<b>1237.0</b>	<b>13409.0</b>	<b>24506.8</b>	<b>11037.7</b>	<b>703.4</b>	<b>697.5</b>	<b>2889.2</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
1	63046.	0.0	0.0	259.8	399.0	0.0	0.0	464.4	1623.4	0.0	0.0
2	86272.	0.0	95.4	209.2	602.9	0.0	334.2	0.0	0.0	0.0	0.0
3	414412.	756.3	512.6	267.9	3149.2	0.0	1428.5	12731.6	0.0	2889.3	0.0
4	52821.	0.0	27.6	54.9	258.4	30.9	67.0	0.0	0.0	0.0	118.1
5	70101.	0.0	0.0	61.0	356.8	0.0	329.9	333.6	0.0	0.0	0.0
6	64929.	0.0	176.4	193.5	583.8	0.0	264.1	488.9	0.0	1169.7	0.0
7	477624.	7341.2	0.0	0.0	1350.2	0.0	1938.4	8227.4	0.0	11918.5	6753.5
8	47801.	1422.2	220.8	183.9	299.6	0.0	291.4	0.0	0.0	0.0	0.0
9	66855.	0.0	388.0	540.7	636.7	0.0	349.3	0.0	0.0	826.5	0.0
10	80298.	0.0	0.0	169.4	778.9	0.0	99.3	732.2	394.9	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>142416.</b>	<b>3173.2</b>	<b>236.8</b>	<b>215.6</b>	<b>841.6</b>	<b>30.9</b>	<b>566.9</b>	<b>3829.7</b>	<b>1009.2</b>	<b>4201.0</b>	<b>3435.8</b>
<b>N</b>	1	3	6	9	10	1	9	6	2	4	2
<b>Incertidumbre tipo A</b>	152833.	2959.7	166.6	134.9	825.7	0.0	616.2	4880.0	0.0	4523.7	3317.7
<b>Incertidumbre tipo B</b>	8545.	190.4	14.2	12.9	50.5	1.9	34.0	229.8	60.5	252.1	206.1
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>161378.</b>	<b>3150.1</b>	<b>180.8</b>	<b>147.8</b>	<b>876.2</b>	<b>1.9</b>	<b>650.2</b>	<b>5109.8</b>	<b>60.5</b>	<b>4775.8</b>	<b>3523.8</b>

Febrero 1999 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
21	395879.2	0.0	845.3	1001.0	11860.2	19215.3	7355.8	489.4	414.7	1840.9
22	426024.0	0.0	511.4	1430.4	8654.6	12947.7	4389.6	260.3	212.1	1104.1
23	434431.2	0.0	909.2	3306.0	8127.2	13023.3	4500.9	266.1	321.9	1393.4
24	425430.3	0.0	2596.5	4544.5	11322.3	17924.4	6178.5	547.1	294.7	1600.7
25	416845.2	0.0	1843.9	5109.6	10079.6	14734.2	5038.7	275.1	264.3	1186.0
26	401196.0	0.0	794.1	925.1	12527.2	18409.1	6664.2	511.3	269.6	1388.9
27	423229.3	0.0	4020.1	5618.2	9813.5	16047.4	4873.8	193.7	187.2	1312.6
28	423722.0	0.0	1485.8	481.9	8954.3	13689.0	4408.4	179.8	196.9	1201.6
29	416217.5	885.6	0.0	2145.3	7542.3	14005.6	4308.7	92.1	0.0	302.2
30	407733.9	0.0	840.9	256.4	10866.3	19457.9	4792.8	259.1	34.7	947.4
<b>Promedio</b>	<b>417070.9</b>	<b>885.6</b>	<b>1538.6</b>	<b>2481.8</b>	<b>9974.8</b>	<b>15945.4</b>	<b>5251.1</b>	<b>307.4</b>	<b>244.0</b>	<b>1227.8</b>
<b>N</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>11500.6</b>	<b>0.0</b>	<b>1072.2</b>	<b>1909.5</b>	<b>1575.8</b>	<b>2467.2</b>	<b>1029.0</b>	<b>146.6</b>	<b>99.5</b>	<b>391.0</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>25024.3</b>	<b>53.1</b>	<b>92.3</b>	<b>148.9</b>	<b>598.5</b>	<b>956.7</b>	<b>315.1</b>	<b>18.4</b>	<b>14.6</b>	<b>73.7</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>36524.9</b>	<b>53.1</b>	<b>1164.5</b>	<b>2058.4</b>	<b>2174.3</b>	<b>3424.0</b>	<b>1344.0</b>	<b>165.1</b>	<b>114.1</b>	<b>464.6</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
21	81240.4	437.6	205.4	139.0	571.3	46.2	0.0	194.5	170.1	0.0	0.0
22	50329.3	411.1	114.4	244.5	315.7	0.0	0.0	0.0	288.1	670.8	0.0
23	52237.5	294.3	64.8	45.4	385.8	0.0	145.0	347.6	0.0	0.0	439.3
24	61282.3	554.7	136.4	203.6	688.5	264.1	0.0	384.4	245.9	344.4	0.0
25	56422.3	0.0	0.0	34.9	464.9	0.0	103.4	0.0	177.5	0.0	0.0
26	76983.5	291.5	172.5	242.7	356.8	0.0	79.2	752.3	0.0	0.0	167.2
27	55638.4	149.5	23.3	215.1	702.9	67.3	0.0	387.1	565.4	0.0	0.0
28	53994.5	559.5	89.6	31.5	423.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	106.1
29	47877.7	600.1	0.0	32.3	230.6	0.0	98.0	418.7	189.7	0.0	0.0
30	57372.8	372.6	0.0	0.0	185.4	0.0	214.2	317.0	0.0	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>59337.9</b>	<b>407.9</b>	<b>115.2</b>	<b>132.1</b>	<b>432.6</b>	<b>125.9</b>	<b>128.0</b>	<b>400.2</b>	<b>272.8</b>	<b>507.6</b>	<b>257.5</b>
<b>N</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>10546.9</b>	<b>140.2</b>	<b>58.0</b>	<b>95.3</b>	<b>168.1</b>	<b>98.1</b>	<b>48.2</b>	<b>158.9</b>	<b>137.3</b>	<b>163.2</b>	<b>144.8</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>3560.3</b>	<b>24.5</b>	<b>6.9</b>	<b>7.9</b>	<b>26.0</b>	<b>7.6</b>	<b>7.7</b>	<b>24.0</b>	<b>16.4</b>	<b>30.5</b>	<b>14.3</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>14107.2</b>	<b>164.6</b>	<b>64.9</b>	<b>103.2</b>	<b>194.0</b>	<b>105.7</b>	<b>55.9</b>	<b>182.9</b>	<b>153.7</b>	<b>193.7</b>	<b>159.1</b>



Abril 1999 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
41	389573.	0.0	1250.3	676.2	21554.0	31400.1	8904.0	395.5	255.8	1706.4
42	440455.	0.0	1435.3	385.0	11123.6	14197.0	4442.4	268.6	174.3	1159.1
43	143480.	0.0	1152.0	591.7	60829.9	86044.0	29777.2	1496.6	1224.7	7452.2
44	208408.	0.0	938.2	269.4	53628.2	80851.6	27105.1	1166.4	741.5	4794.8
45	215495.	0.0	579.6	689.2	55297.5	80776.3	25459.7	1282.4	1018.1	5908.4
46	86709.	0.0	1251.4	1001.5	76208.9	109539.5	34130.2	1960.3	1996.8	11109.9
47	425635.	0.0	1758.9	923.4	10094.0	14832.4	4561.0	145.7	367.6	2042.9
48	420423.	0.0	2467.6	1095.4	10535.1	15740.9	4448.6	95.0	179.6	1378.9
49	447111.	0.0	2512.3	731.3	6976.9	9008.7	2577.8	130.0	139.8	999.2
50	450324.	0.0	2263.9	1989.6	43745.7	83384.8	21283.3	0.0	551.6	6470.6
Promedio	322761.	0.0	1734.4	835.3	34999.4	52577.5	16268.9	771.2	665.0	4302.2
N	1	0	10	10	10	10	10	9	10	10
Incertidumbre tipo A	135135.	0.0	631.4	455.6	24404.6	36755.6	11776.6	667.6	569.1	3239.9
Incertidumbre tipo B	19365.	0.0	104.1	50.1	23993.7	3154.7	976.1	46.3	39.9	258.1
Incertidumbre combinada	154501.	0.0	735.5	505.7	25355.0	39910.3	12752.8	713.9	609.0	3498.0

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
41	82658.	313.1	199.8	189.7	482.3	36.2	0.0	367.8	0.0	0.0	201.8
42	36420.	492.6	104.0	152.3	203.2	0.0	0.0	0.0	0.0	79.9	0.0
43	310429.	3112.6	700.2	1144.8	1489.5	0.0	0.0	1311.7	871.3	0.0	275.4
44	237828.	1755.3	110.3	329.9	631.7	0.0	0.0	688.8	0.0	690.1	0.0
45	230456.	815.7	182.1	258.8	696.5	0.0	0.0	1062.2	0.0	0.0	266.9
46	342056.	5133.3	0.0	1017.8	1922.2	0.0	812.1	0.0	1023.4	0.0	0.0
47	39638.	1226.7	0.0	160.3	269.2	0.0	0.0	345.6	91.3	173.0	0.0
48	40310.	873.5	4.1	147.9	221.9	0.0	64.4	234.7	0.0	227.0	0.0
49	22674.	573.2	0.0	132.3	188.2	0.0	0.0	151.2	57.7	103.6	61.8
50	202164.	2916.3	209.4	586.4	1191.4	0.0	0.0	1337.2	551.4	0.0	0.0
Promedio	154463.	1721.2	215.7	412.0	729.6	36.2	438.3	687.4	519.0	254.7	201.5
N	1	10	7	10	10	1	2	8	5	5	4
Incertidumbre tipo A	117128.	1469.7	208.6	359.6	576.6	0.0	373.9	456.1	393.8	223.8	85.5
Incertidumbre tipo B	9267.	103.3	12.9	24.7	43.8	2.2	26.3	41.2	31.1	15.3	12.1
Incertidumbre combinada	126396.	1573.0	221.5	384.3	620.4	2.2	400.1	497.3	424.9	239.1	97.6

Junio 1999 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
61	425818.	0.0	1763.4	1409.7	11465.9	13993.3	3859.2	62.2	0.0	393.6
62	412855.	0.0	0.0	736.5	16777.8	19045.9	5410.2	127.1	142.4	957.2
63	410280.	0.0	3620.9	0.0	14617.2	17199.8	4646.8	161.0	135.7	839.2
64	414544.	0.0	753.6	564.0	14877.7	16722.3	4833.1	218.6	141.7	967.8
65	414217.	0.0	597.5	309.8	16283.8	19397.3	5328.8	122.6	98.2	885.4
66	402449.	0.0	2478.6	2021.7	16215.5	21793.2	5516.9	0.0	9.3	809.4
67	372332.	26469.5	2473.7	2775.1	18649.6	24931.9	5730.3	46.1	0.0	558.4
68	381147.	0.0	0.0	412.1	24748.7	31417.3	7950.9	189.5	191.9	1335.1
69	395752.	0.0	182.9	0.0	21579.4	28013.1	7192.5	242.8	135.3	1328.0
70	402243.	0.0	3218.4	945.5	17594.2	26177.9	5421.9	110.2	161.3	891.1
<b>Promedio</b>	<b>403164.</b>	<b>26469.5</b>	<b>1886.1</b>	<b>1146.8</b>	<b>17281.0</b>	<b>21869.2</b>	<b>5589.1</b>	<b>142.2</b>	<b>127.0</b>	<b>896.5</b>
<b>N</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>15495.</b>	<b>0.0</b>	<b>1190.6</b>	<b>812.0</b>	<b>3539.5</b>	<b>5303.5</b>	<b>1129.3</b>	<b>63.1</b>	<b>50.8</b>	<b>276.7</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>24189.</b>	<b>1588.2</b>	<b>113.2</b>	<b>68.8</b>	<b>3105.2</b>	<b>1312.2</b>	<b>335.3</b>	<b>8.5</b>	<b>7.6</b>	<b>53.8</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>39685.</b>	<b>1588.2</b>	<b>1303.7</b>	<b>880.8</b>	<b>6453.0</b>	<b>6615.6</b>	<b>1464.7</b>	<b>71.6</b>	<b>58.4</b>	<b>330.5</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
61	33972.	0.0	26.7	56.7	155.0	14.0	8.4	93.6	653.1	0.0	0.0
62	43704.	181.5	48.9	63.1	204.0	0.0	16.9	195.9	798.6	46.0	35.4
63	46815.	407.2	82.8	99.2	201.2	0.0	60.3	30.9	1030.4	0.0	108.0
64	44979.	0.0	56.7	36.0	195.5	34.0	24.3	226.6	886.1	114.8	17.0
65	41135.	371.2	73.3	93.6	211.8	45.6	26.1	108.9	660.9	430.0	0.0
66	55976.	320.5	0.0	70.9	253.9	35.7	0.0	236.0	888.5	187.7	0.0
67	47918.	99.2	6.4	79.7	266.3	31.1	0.0	99.8	1903.2	0.0	0.0
68	72427.	689.5	109.6	186.3	440.0	0.0	57.3	0.0	2641.3	0.0	218.6
69	55630.	185.2	88.8	108.7	388.4	43.2	0.0	151.0	2485.8	0.0	0.0
70	44389.	268.4	52.2	114.8	292.8	57.2	21.9	109.9	1650.2	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>48695.</b>	<b>315.3</b>	<b>60.6</b>	<b>90.9</b>	<b>260.9</b>	<b>37.3</b>	<b>30.7</b>	<b>139.2</b>	<b>1359.8</b>	<b>194.6</b>	<b>94.8</b>
<b>N</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>9998.</b>	<b>171.5</b>	<b>30.1</b>	<b>39.4</b>	<b>86.1</b>	<b>12.5</b>	<b>18.6</b>	<b>64.5</b>	<b>717.5</b>	<b>144.8</b>	<b>79.2</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>2921.</b>	<b>18.9</b>	<b>3.6</b>	<b>5.5</b>	<b>15.7</b>	<b>2.2</b>	<b>1.8</b>	<b>8.4</b>	<b>81.6</b>	<b>11.7</b>	<b>5.7</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>12919.</b>	<b>190.4</b>	<b>33.7</b>	<b>44.9</b>	<b>101.8</b>	<b>14.7</b>	<b>20.4</b>	<b>72.9</b>	<b>799.1</b>	<b>156.5</b>	<b>84.9</b>

Agosto 1999 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Incertidumbre tipo A	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
81	401834.	0.0	1830.0	861.0	12846.0	16575.0	6032.0	275.0	253.0	1398.0
82	458893.	1313.0	0.0	277.0	161.0	389.0	269.0	38.0	0.0	86.0
83	408603.	0.0	1000.0	386.0	13305.0	19116.0	5747.0	325.0	265.0	799.0
84	408523.	0.0	777.0	370.0	13062.0	18621.0	5809.0	198.0	127.0	1089.0
85	412007.	0.0	843.0	462.0	13206.0	18725.0	5958.0	51.0	92.0	1018.0
86	402723.	0.0	974.0	223.0	12745.0	19984.0	6348.0	364.0	224.0	1153.0
87	408568.	0.0	2079.0	964.0	11278.0	16814.0	5961.0	484.0	448.0	1193.0
88	409350.	0.0	2160.0	804.0	12124.0	21000.0	6740.0	412.0	321.0	1782.0
89	417488.	0.0	1506.0	760.0	12508.0	21905.0	5829.0	44.0	185.0	1677.0
90	415554.	0.0	1908.0	865.0	12178.0	23961.0	5976.0	175.0	171.0	1291.0
<b>Promedio</b>	<b>414354.</b>	<b>1313.0</b>	<b>1453.0</b>	<b>597.2</b>	<b>11341.3</b>	<b>17709.0</b>	<b>5466.9</b>	<b>236.6</b>	<b>231.8</b>	<b>1148.6</b>
<b>N</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>15550.</b>	<b>0.0</b>	<b>527.8</b>	<b>265.0</b>	<b>3771.0</b>	<b>6153.2</b>	<b>1755.2</b>	<b>152.9</b>	<b>101.5</b>	<b>451.3</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>24861.</b>	<b>78.8</b>	<b>87.2</b>	<b>35.8</b>	<b>710.3</b>	<b>1062.5</b>	<b>328.0</b>	<b>14.2</b>	<b>13.9</b>	<b>68.9</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>40411.</b>	<b>78.8</b>	<b>615.0</b>	<b>300.8</b>	<b>3916.2</b>	<b>7215.7</b>	<b>2083.2</b>	<b>167.1</b>	<b>115.4</b>	<b>520.2</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
81	56778.	1276.0	90.4	262.0	247.0	58.2	228.2	0.0	0.0	492.5	0.0
82	4489.	489.0	203.0	454.0	721.0	0.0	0.0	0.0	267.0	0.0	0.0
83	51553.	361.0	0.0	158.0	483.0	0.0	0.0	0.0	1766.0	0.0	0.0
84	50455.	335.0	67.0	29.0	207.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
85	50222.	167.0	32.0	185.0	131.0	0.0	616.0	1626.0	0.0	0.0	0.0
86	49945.	85.0	191.0	273.0	458.0	223.0	0.0	756.0	243.0	1250.0	0.0
87	48909.	1614.0	230.0	249.0	245.0	471.0	447.0	0.0	0.0	1425.0	0.0
88	52616.	1560.0	428.0	423.0	621.0	0.0	0.0	1645.0	2004.0	0.0	0.0
89	49820.	730.0	0.0	85.0	305.0	0.0	248.0	311.0	549.0	1090.0	0.0
90	51397.	1348.0	182.0	185.0	436.0	101.0	0.0	0.0	0.0	1730.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>46618.</b>	<b>796.5</b>	<b>166.6</b>	<b>230.3</b>	<b>385.4</b>	<b>198.8</b>	<b>327.8</b>	<b>1084.5</b>	<b>965.8</b>	<b>1099.0</b>	<b>0.0</b>
<b>N</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>0</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>14196.</b>	<b>564.8</b>	<b>118.7</b>	<b>127.0</b>	<b>180.9</b>	<b>153.9</b>	<b>150.4</b>	<b>573.1</b>	<b>761.9</b>	<b>237.4</b>	<b>0.0</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>2797.</b>	<b>47.8</b>	<b>10.0</b>	<b>13.8</b>	<b>23.1</b>	<b>11.9</b>	<b>19.7</b>	<b>65.1</b>	<b>57.9</b>	<b>65.9</b>	<b>0.0</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>16994.</b>	<b>612.5</b>	<b>128.7</b>	<b>140.8</b>	<b>204.1</b>	<b>165.9</b>	<b>170.1</b>	<b>638.1</b>	<b>819.9</b>	<b>303.3</b>	<b>0.0</b>

Octubre 1999 Suelo regado con agua residual [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
101	326157.	6624.5	4630.2	8627.7	38237.7	35992.2	8024.8	0.0	150.6	1015.7
102	307556.	1824.1	4357.2	4185.2	42999.5	56415.8	7431.7	96.5	137.6	877.7
103	317496.	6883.7	2240.5	6466.4	40897.1	41494.2	8457.5	0.0	0.0	564.1
104	317952.	4303.3	5300.0	7574.9	38686.0	39612.6	8667.1	0.0	307.7	1092.0
105	325969.	8396.2	4124.0	6631.7	38327.2	40294.8	7597.9	6.2	0.0	501.4
106	311722.	10702.0	3185.0	6303.8	36998.4	41784.2	8444.2	147.1	0.0	488.5
107	337590.	4059.6	2438.9	5705.3	40768.6	41522.3	8626.4	0.0	12.7	773.2
108	333143.	4240.5	2327.9	6015.8	42099.3	42341.2	8656.1	0.0	24.3	1266.4
109	327947.	1381.9	3752.3	4863.8	40037.6	53064.0	9154.4	0.0	46.6	670.7
110	317937.	803.6	1385.6	3860.0	40684.2	54634.5	9287.1	82.7	0.0	725.2
<b>Promedio</b>	<b>322347.</b>	<b>4921.9</b>	<b>3374.2</b>	<b>6023.5</b>	<b>39973.6</b>	<b>44715.6</b>	<b>8434.7</b>	<b>83.1</b>	<b>113.3</b>	<b>797.5</b>
N	1	10	10	10	10	10	10	4	6	10
Incertidumbre tipo A	8954.	3048.1	1191.8	1390.7	1786.1	6793.1	570.9	50.5	101.9	249.0
Incertidumbre tipo B	19340.	295.3	202.4	361.4	1473.8	2682.9	506.1	5.0	6.8	47.8
Incertidumbre combinada	28295.	3343.4	1394.2	1752.1	12553.5	9476.0	1077.0	55.5	108.7	296.9

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
101	51017.	631.9	0.0	100.9	170.3	10.4	15.3	78.0	0.0	299.7	0.0
102	45695.	271.7	0.0	62.7	133.9	0.0	0.0	318.0	33.7	223.9	0.0
103	52287.	409.3	0.0	72.3	206.8	0.0	30.6	435.6	34.7	186.1	239.6
104	51062.	587.8	0.0	91.0	308.3	0.0	61.7	68.8	0.0	169.7	224.7
105	47070.	94.3	0.0	62.1	183.0	0.0	0.0	226.3	174.7	247.8	0.0
106	49504.	102.2	0.0	47.4	153.5	70.8	56.6	190.7	0.0	0.0	0.0
107	50582.	209.9	0.0	88.5	223.4	0.0	9.6	273.5	51.5	93.1	91.2
108	52744.	289.3	0.0	95.8	246.3	0.0	48.7	220.4	0.0	43.6	115.8
109	49057.	394.1	0.0	84.5	260.1	0.0	7.2	203.4	0.0	0.0	52.3
110	46583.	282.6	37.8	112.5	233.3	21.2	135.8	172.4	24.3	219.5	160.7
<b>Promedio</b>	<b>49560.</b>	<b>327.3</b>	<b>37.8</b>	<b>81.8</b>	<b>211.9</b>	<b>34.1</b>	<b>45.7</b>	<b>218.7</b>	<b>63.8</b>	<b>185.4</b>	<b>147.4</b>
N	1	10	1	10	10	3	8	10	5	8	6
Incertidumbre tipo A	2307.	172.4	0.0	19.1	50.5	26.3	39.4	102.7	56.1	77.8	68.1
Incertidumbre tipo B	2973.	19.6	2.3	4.9	12.7	2.0	2.7	13.1	3.8	11.1	8.8
Incertidumbre combinada	5281.	192.0	2.3	24.1	63.2	28.3	42.2	115.8	60.0	89.0	77.0

Diciembre 1998 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
11	418475.7	0.0	4998.	11756.9	13029.3	22163.0	4213.3	194.4	151.5	777.4
12	214461.6	0.0	462.	57.2	38697.6	80122.5	19226.3	888.2	307.7	3728.3
13	352820.0	0.0	422.	700.0	19324.7	37907.4	8129.9	524.8	133.4	1922.2
14	419568.6	0.0	656.	221.1	11497.8	19346.4	3840.9	75.5	112.8	856.4
15	279092.8	0.0	0.	221.3	28100.9	56233.7	14136.2	669.9	898.1	2338.6
16	381140.9	0.0	298.	55.0	18021.8	31433.0	6617.5	120.4	58.1	1137.5
17	426199.6	0.0	1088.	1718.8	10735.4	17373.8	3931.8	115.1	122.5	791.3
18	409715.6	0.0	599.	1618.8	13310.1	24987.6	4657.5	190.2	115.1	830.3
19	414065.7	0.0	801.	174.7	11268.7	21733.7	4403.8	124.7	19.3	1206.4
20	415738.9	0.0	1458.	2016.2	10016.1	20390.6	4274.2	261.1	151.2	1306.4
<b>Promedio</b>	<b>373127.9</b>	<b>0.0</b>	<b>1198.</b>	<b>1854.0</b>	<b>17400.2</b>	<b>33169.2</b>	<b>7343.1</b>	<b>316.4</b>	<b>207.0</b>	<b>1489.5</b>
<b>N</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>68083.9</b>	<b>0.0</b>	<b>1385.</b>	<b>3378.1</b>	<b>8828.3</b>	<b>19195.7</b>	<b>4974.6</b>	<b>265.1</b>	<b>241.1</b>	<b>893.8</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>22387.7</b>	<b>0.0</b>	<b>71.</b>	<b>111.2</b>	<b>1044.0</b>	<b>1990.2</b>	<b>440.6</b>	<b>19.0</b>	<b>12.4</b>	<b>89.4</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>90471.6</b>	<b>0.0</b>	<b>1457.</b>	<b>3489.3</b>	<b>9872.3</b>	<b>21185.9</b>	<b>5415.2</b>	<b>284.1</b>	<b>253.5</b>	<b>983.1</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
11	46397.8	0.0	0.	91.1	148.9	0.0	0.0	269.9	0.0	0.0	0.0
12	248693.8	948.1	420.	439.4	334.3	0.0	511.1	1958.3	755.1	427.4	491.5
13	111395.1	160.6	185.	141.9	475.6	0.0	0.0	904.6	887.1	0.0	1092.5
14	45526.8	0.0	22.	0.0	238.9	0.0	108.8	498.7	0.0	0.0	0.0
15	189190.4	0.0	46.	48.9	556.7	0.0	0.0	2631.0	494.8	331.0	1691.9
16	80449.6	0.0	65.	40.6	307.1	249.4	129.6	0.0	761.3	1846.8	0.0
17	44070.4	0.0	0.	31.0	442.4	0.0	0.0	174.0	0.0	482.6	0.0
18	56971.7	0.0	0.	69.3	304.8	0.0	0.0	758.1	0.0	0.0	0.0
19	56139.9	54.2	64.	35.0	279.6	0.0	177.5	239.5	0.0	614.7	0.0
20	53104.5	1033.2	84.	145.7	160.3	0.0	113.0	304.7	0.0	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>95194.0</b>	<b>549.0</b>	<b>127.</b>	<b>115.9</b>	<b>324.9</b>	<b>249.4</b>	<b>208.0</b>	<b>859.9</b>	<b>724.6</b>	<b>740.5</b>	<b>1092.0</b>
<b>N</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>67124.2</b>	<b>444.2</b>	<b>122.</b>	<b>121.5</b>	<b>125.9</b>	<b>0.0</b>	<b>153.5</b>	<b>816.3</b>	<b>142.7</b>	<b>581.5</b>	<b>490.1</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>5591.6</b>	<b>32.9</b>	<b>7.</b>	<b>7.0</b>	<b>19.5</b>	<b>15.0</b>	<b>12.5</b>	<b>51.6</b>	<b>43.5</b>	<b>44.4</b>	<b>65.5</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>72715.9</b>	<b>477.2</b>	<b>129.</b>	<b>128.5</b>	<b>145.4</b>	<b>15.0</b>	<b>166.0</b>	<b>867.9</b>	<b>186.2</b>	<b>625.9</b>	<b>555.6</b>

Febrero 1999 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
31	420289.8	0.0	1196.	505.2	9273.1	17505.6	3968.8	159.4	122.2	1262.1
32	421165.2	0.0	428.	862.0	10808.2	19550.1	4576.3	251.7	0.0	1213.4
33	400909.7	0.0	1453.	2747.9	12286.3	21675.1	5041.8	345.9	138.0	1303.0
34	421228.9	0.0	335.	1576.6	10702.8	19445.6	4166.8	315.9	106.4	796.2
35	422743.3	0.0	645.	372.4	9823.4	17493.4	3955.9	153.8	44.8	695.8
36	428210.0	0.0	263.	129.3	9568.9	17142.1	3658.9	118.2	36.6	780.3
37	428391.3	0.0	32.	93.2	9740.2	15192.5	3614.7	180.8	41.3	536.4
38	422897.4	0.0	236.	134.4	9327.3	12836.2	4205.5	198.2	153.7	844.5
39	436341.1	0.0	388.	108.7	8498.6	14530.6	3124.7	187.0	94.2	596.9
40	435255.6	0.0	845.	963.1	8979.3	15247.0	3243.4	192.4	127.2	770.5
<b>Promedio</b>	<b>423743.2</b>	<b>0.0</b>	<b>647.</b>	<b>749.3</b>	<b>9900.8</b>	<b>17061.8</b>	<b>3955.7</b>	<b>210.3</b>	<b>96.0</b>	<b>879.9</b>
N	10	0	1	10	10	10	10	10	9	10
Incertidumbre tipo A	9385.0	0.0	430.	808.8	1041.0	2541.6	554.5	68.8	42.2	264.3
Incertidumbre tipo B	25424.6	0.0	38.	45.0	594.0	1023.7	237.3	12.6	5.8	52.8
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>34809.6</b>	<b>0.0</b>	<b>469.</b>	<b>853.8</b>	<b>1635.1</b>	<b>3565.3</b>	<b>791.8</b>	<b>81.5</b>	<b>47.9</b>	<b>317.1</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
31	52758.5	1234.3	50.	180.8	141.2	0.0	0.0	1133.6	0.0	163.5	0.0
32	57906.3	978.7	189.	190.3	615.7	0.0	0.0	822.1	470.4	0.0	0.0
33	62236.5	0.0	0.	237.0	175.3	0.0	189.1	491.3	0.0	0.0	0.0
34	50035.0	0.0	41.	0.0	67.1	79.9	274.6	0.0	233.6	475.4	0.0
35	44819.7	0.0	25.	118.1	123.0	0.0	0.0	518.0	0.0	0.0	85.0
36	40698.6	0.0	54.	0.0	175.3	0.0	196.7	0.0	0.0	0.0	0.0
37	40293.2	0.0	43.	101.6	97.3	0.0	217.0	317.3	0.0	433.4	55.7
38	43391.4	0.0	42.	48.9	302.7	0.0	51.7	0.0	70.9	0.0	0.0
39	32805.2	0.0	0.	50.4	118.2	0.0	115.6	0.0	203.1	0.0	0.0
40	36453.7	0.0	0.	0.0	149.3	40.2	80.8	0.0	135.9	560.1	0.0
<b>Promedio</b>	<b>46139.8</b>	<b>1106.5</b>	<b>63.</b>	<b>132.4</b>	<b>196.5</b>	<b>60.1</b>	<b>160.8</b>	<b>656.5</b>	<b>222.8</b>	<b>408.1</b>	<b>70.4</b>
N	10	2		7	10	2	7	5	5	4	2
Incertidumbre tipo A	8951.3	127.8	52.	67.1	152.1	19.9	74.2	288.6	136.0	148.4	14.7
Incertidumbre tipo B	2768.4	66.4	3.	7.9	11.8	3.6	9.6	39.4	13.4	24.5	4.2
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>11719.7</b>	<b>194.2</b>	<b>55.</b>	<b>75.0</b>	<b>163.9</b>	<b>23.5</b>	<b>83.9</b>	<b>328.0</b>	<b>149.3</b>	<b>172.9</b>	<b>18.9</b>

Abril 1999 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
51	55778.4	0.0	676.	3854.5	86336.5	168893.9	31702.0	1072.9	1216.0	12106.3
52	434434.9	0.0	2541.	911.4	9316.6	15886.7	2904.2	119.4	138.6	964.3
53	155408.2	0.0	2158.	2757.6	69424.5	131674.0	24060.8	0.0	415.6	6603.5
54	417939.8	0.0	1553.	1708.9	11284.8	20222.3	3707.7	0.0	0.0	1038.2
55	233169.4	0.0	1247.	2604.6	52642.7	96229.9	19300.9	675.7	629.2	5127.4
56	407267.8	0.0	3466.	1587.0	19731.2	33497.9	6529.8	472.8	117.2	1867.7
57	458796.6	0.0	0.	515.5	1423.8	3410.1	722.8	16.0	0.0	166.3
58	406442.3	0.0	2272.	1207.9	13993.0	28473.5	4359.7	192.9	109.1	1604.9
59	85673.8	3820.9	2937.	4450.3	79102.8	147497.0	31977.2	0.0	0.0	6281.1
60	380201.9	0.0	1130.	1513.3	18895.7	35750.7	6740.2	0.0	63.5	2108.0
<b>Promedio</b>	<b>303511.3</b>	<b>3820.9</b>	<b>1998.</b>	<b>2111.1</b>	<b>36215.2</b>	<b>68153.6</b>	<b>13200.5</b>	<b>425.0</b>	<b>384.2</b>	<b>3786.8</b>
N	10	1		10	10	10	10	6	7	10
Incertidumbre tipo A	147410.1	0.0	862.	1215.2	30570.0	58577.8	11688.6	365.0	389.7	3536.4
Incertidumbre tipo B	18210.7	229.3	119.	126.7	25655.1	4089.2	792.0	25.5	23.1	227.2
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>165620.8</b>	<b>229.3</b>	<b>982.</b>	<b>1341.9</b>	<b>26584.2</b>	<b>62667.0</b>	<b>12480.7</b>	<b>390.5</b>	<b>412.7</b>	<b>3763.6</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
51	315180.6	3449.6	0.	390.3	1006.0	0.0	0.0	1433.4	0.0	4572.7	2236.7
52	28470.4	775.1	9.	98.7	94.3	0.0	32.6	156.8	169.9	0.0	63.7
53	238056.5	3775.1	0.	609.7	533.8	55.6	0.0	1640.5	0.0	0.0	0.0
54	34548.0	687.8	0.	139.5	128.4	0.0	0.0	373.9	0.0	0.0	0.0
55	176767.9	2436.1	36.	438.1	614.8	0.0	111.7	1118.6	0.0	0.0	0.0
56	59693.7	1461.4	41.	181.5	96.5	0.0	268.5	430.4	85.8	0.0	71.5
57	7989.0	979.5	126.	246.2	294.9	0.0	0.0	95.6	88.3	0.0	0.0
58	42197.9	979.1	61.	173.9	131.7	0.0	0.0	250.4	60.2	0.0	0.0
59	301627.3	1791.8	0.	613.2	971.1	223.8	370.8	0.0	0.0	0.0	0.0
60	65480.6	862.1	0.	175.0	147.2	0.0	138.1	516.8	88.8	0.0	38.0
<b>Promedio</b>	<b>127001.2</b>	<b>1719.8</b>	<b>55.</b>	<b>306.6</b>	<b>401.9</b>	<b>139.7</b>	<b>184.3</b>	<b>668.5</b>	<b>98.6</b>	<b>4572.7</b>	<b>602.5</b>
N	10	10		10	10	2	5	9	5	1	4
Incertidumbre tipo A	113420.6	1076.6	35.	183.2	341.1	84.1	120.2	544.0	37.2	0.0	943.6
Incertidumbre tipo B	7620.1	103.2	3.	18.4	24.1	8.4	11.1	40.1	5.9	274.4	36.1
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>121040.6</b>	<b>1179.8</b>	<b>39.</b>	<b>201.6</b>	<b>365.2</b>	<b>92.5</b>	<b>131.3</b>	<b>584.1</b>	<b>43.1</b>	<b>274.4</b>	<b>979.8</b>

Junio 1999 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
71	392706.1	2845.8	0.	2540.9	25891.5	35946.0	6171.6	223.4	34.6	931.8
72	375888.6	0.0	2211.	4157.3	28224.5	44022.1	6956.5	176.2	169.2	1033.4
73	423521.9	0.0	2483.	3702.8	26468.9	21589.8	3681.5	140.7	98.3	745.8
74	428975.5	0.0	1549.	1479.4	13798.9	18556.4	2805.1	64.0	15.6	517.3
75	394725.9	29544.3	4080.	2575.9	14958.1	20054.9	2891.2	0.0	25.1	428.1
76	372047.8	0.0	5162.	3625.5	22788.6	32262.5	4979.3	188.5	84.3	722.5
77	373006.1	0.0	1453.	1592.9	21771.6	34671.4	4934.6	65.8	75.5	786.8
78	387728.7	0.0	4124.	2405.7	22934.5	34273.0	6125.8	275.0	124.6	1005.5
79	363156.6	0.0	4539.	8209.3	6565.6	6466.7	2315.8	525.8	299.3	1099.3
80	363156.6	0.0	4539.	8209.3	6565.6	6466.7	2315.8	525.8	299.3	1099.3
<b>Promedio</b>	<b>345139.2</b>	<b>16195.1</b>	<b>3073.</b>	<b>3479.6</b>	<b>16349.9</b>	<b>23272.0</b>	<b>3949.6</b>	<b>227.2</b>	<b>112.8</b>	<b>762.4</b>
N	10	2		10	10	10	10	9	10	10
Incertidumbre tipo A	19503.8	13349.3	1382.	2456.0	7575.3	12737.7	1725.0	169.9	103.8	235.2
Incertidumbre tipo B	20708.4	971.7	184.	208.8	6234.1	1396.3	237.0	13.6	6.8	45.7
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>40212.2</b>	<b>14321.0</b>	<b>1567.</b>	<b>2664.8</b>	<b>7675.3</b>	<b>14134.0</b>	<b>1962.0</b>	<b>183.5</b>	<b>110.5</b>	<b>280.9</b>

Muestra	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
71	51950.3	55.5	60.	49.0	166.4	23.4	12.4	234.9	1184.7	0.0	0.0
72	58151.2	473.5	66.	81.3	223.4	0.0	68.0	361.2	1946.9	393.8	0.0
73	74205.7	270.6	57.	55.7	138.7	38.8	14.5	304.0	92.0	345.0	17.0
74	24558.5	139.3	0.	25.0	83.9	31.7	0.0	187.2	30.1	57.5	59.0
75	22268.1	215.6	14.	28.9	48.0	0.0	8.6	167.8	28.9	0.0	54.3
76	40113.0	96.0	35.	44.0	122.5	5.8	23.6	303.9	28.6	212.5	20.3
77	38240.9	43.6	31.	21.6	103.3	0.0	20.7	211.6	0.0	333.1	30.1
78	49877.8	0.0	24.	40.0	154.1	30.9	0.0	290.1	82.4	290.9	0.0
79	32408.1	241.8	430.	1201.0	1835.9	129.0	27.4	0.0	0.0	319.1	172.3
80	32408.1	241.8	430.	1201.0	1835.9	129.0	27.4	0.0	0.0	319.1	172.3
<b>Promedio</b>	<b>34997.6</b>	<b>167.5</b>	<b>121.</b>	<b>269.2</b>	<b>457.3</b>	<b>50.0</b>	<b>23.5</b>	<b>257.6</b>	<b>484.8</b>	<b>283.9</b>	<b>75.0</b>
N	10	9		10	10	7	8	8	7	8	7
Incertidumbre tipo A	11690.1	131.0	170.	482.4	711.3	50.7	18.1	63.0	713.8	98.2	63.2
Incertidumbre tipo B	2099.9	10.0	7.	16.2	27.4	3.0	1.4	15.5	29.1	17.0	4.5
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>13789.9</b>	<b>141.1</b>	<b>177.</b>	<b>498.5</b>	<b>738.7</b>	<b>53.7</b>	<b>19.5</b>	<b>78.4</b>	<b>742.9</b>	<b>115.2</b>	<b>67.7</b>



Agosto 1999 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
91	405956.6	0.0	1165.	723.4	15777.2	26895.9	5255.3	247.2	116.1	959.7
92	401164.8	0.0	932.	597.6	16376.0	27582.9	5966.3	323.3	165.5	1038.1
93	406509.9	0.0	950.	422.8	15486.9	26922.1	5236.0	281.7	165.4	968.3
94	401955.2	0.0	1090.	665.9	15614.1	27937.1	5108.4	231.6	72.3	985.1
95	402341.5	0.0	1060.	727.4	15011.3	26484.0	5367.3	148.9	79.3	1034.9
96	403784.3	0.0	1069.	745.1	17313.7	29866.6	5092.0	368.9	171.8	1271.9
97	427982.2	0.0	1063.	631.2	17625.0	33844.6	5681.8	419.6	121.6	839.4
98	397861.8	0.0	770.	649.4	15197.2	29449.8	5104.0	287.6	141.0	920.8
99	403327.4	0.0	943.	511.8	15000.6	27437.4	5190.2	274.2	226.4	1275.8
100	454434.2	0.0	1056.	675.0	16118.8	34204.8	5878.4	292.8	0.0	835.4
<b>Promedio</b>	<b>410531.8</b>	<b>0.0</b>	<b>1010.</b>	<b>635.0</b>	<b>15952.1</b>	<b>29062.5</b>	<b>5388.0</b>	<b>287.6</b>	<b>139.9</b>	<b>1012.9</b>
N	10	0	1	10	10	10	10	10	9	10
Incertidumbre tipo A	16599.4	0.0	106.	96.4	870.7	2685.7	314.3	70.4	45.9	145.9
Incertidumbre tipo B	24631.9	0.0	60.	38.1	904.6	1743.8	323.3	17.3	8.4	60.8
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>41231.3</b>	<b>0.0</b>	<b>166.</b>	<b>134.5</b>	<b>5097.1</b>	<b>4429.4</b>	<b>637.6</b>	<b>87.7</b>	<b>54.3</b>	<b>206.7</b>

Muestra	Fe	Co	N	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
91	49355.9	0.0	0.	174.8	162.2	0.0	0.0	377.5	0.0	0.0	0.0
92	53476.3	411.0	0.	101.6	254.0	110.6	0.0	1292.7	0.0	0.0	0.0
93	48998.4	0.0	0.	115.3	185.0	123.9	55.5	0.0	0.0	0.0	0.0
94	49255.9	0.0	0.	89.1	160.3	60.5	238.4	225.6	0.0	406.5	536.2
95	47345.7	0.0	0.	13.1	253.4	0.0	0.0	539.8	0.0	0.0	0.0
96	48860.4	52.4	0.	71.6	125.5	52.4	0.0	0.0	0.0	766.9	0.0
97	49909.8	117.6	0.	0.0	89.8	0.0	0.0	361.4	0.0	0.0	231.8
98	48877.6	90.2	0.	208.8	72.8	0.0	0.0	422.6	462.6	275.6	0.0
99	48549.4	0.0	0.	152.8	141.8	0.0	605.6	0.0	1031.0	0.0	0.0
100	53508.4	0.0	152.	0.0	196.2	90.8	0.0	309.4	0.0	0.0	0.0
<b>Promedio</b>	<b>49814</b>	<b>168</b>	<b>15</b>	<b>116</b>	<b>164</b>	<b>88</b>	<b>300</b>	<b>504</b>	<b>747</b>	<b>483</b>	<b>384</b>
N	10.0	4.0	1.	8.0	10.0	5.0	3.0	7.0	2.0	3.0	2.0
Incertidumbre tipo A	1942.5	142.3	0.	58.0	57.8	27.7	228.7	334.2	284.2	207.7	152.2
Incertidumbre tipo B	2988.8	10.1	9.	7.0	9.8	5.3	18.0	30.2	44.8	29.0	23.0
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>4931.4</b>	<b>152.4</b>	<b>9.</b>	<b>65.0</b>	<b>67.6</b>	<b>32.9</b>	<b>246.7</b>	<b>364.4</b>	<b>329.0</b>	<b>236.7</b>	<b>175.2</b>

Octubre 1999 Suelo regado con agua de pozo [mg kg<sup>-1</sup>].

Muestra	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	
111	298359.3	0.0	2984.	4851.3	46990.5	58443.0	7502.0	77.4	0.0	493.5
112	304680.4	5914.1	2657.	4262.6	47234.8	60257.5	8193.1	86.4	0.0	646.0
113	297860.2	6027.5	2743.	6154.2	49742.6	64193.3	7910.0	68.4	6.2	615.2
114	315878.4	2318.2	2215.	4436.3	48252.8	65017.5	8361.9	136.9	44.2	755.1
115	308294.3	1251.5	3396.	5227.8	46718.7	58343.5	8704.4	6.3	116.6	771.3
116	319481.2	0.0	2080.	6802.6	41415.8	42627.4	8698.8	0.0	22.6	637.5
117	323261.2	2412.1	2902.	5330.9	49266.0	60055.0	8087.9	55.9	0.0	423.0
118	302044.8	5171.7	3219.	5212.6	44852.3	63034.3	8371.1	175.0	0.0	504.5
119	280756.3	4996.2	3104.	4523.2	45244.8	63944.8	7619.1	52.5	0.0	573.5
120	278535.4	5041.7	3229.	4073.3	46715.1	65684.4	8275.6	137.9	86.9	816.4
<b>Promedio</b>	<b>302915</b>	<b>4142</b>	<b>285</b>	<b>5087</b>	<b>46643</b>	<b>60160</b>	<b>8172</b>	<b>88</b>	<b>55</b>	<b>624</b>
<b>N</b>	<b>10.0</b>	<b>8.0</b>	<b>10.</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>9.0</b>	<b>5.0</b>	<b>10.0</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>14216.0</b>	<b>1730.9</b>	<b>413.</b>	<b>817.4</b>	<b>2281.4</b>	<b>6376.7</b>	<b>384.5</b>	<b>42.3</b>	<b>40.9</b>	<b>122.8</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>18174.9</b>	<b>248.5</b>	<b>171.</b>	<b>305.2</b>	<b>2391.6</b>	<b>3609.6</b>	<b>490.3</b>	<b>5.3</b>	<b>3.3</b>	<b>37.4</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>32390.9</b>	<b>1979.4</b>	<b>584.</b>	<b>1122.6</b>	<b>14649.1</b>	<b>9986.3</b>	<b>874.8</b>	<b>47.6</b>	<b>44.2</b>	<b>160.3</b>

Muestra	Fe	Co	N	Cu	Zn	As	Br	Sr	Y	Zr	Pb
111	45858.9	0.0	0.	9.1	92.5	0.0	17.9	193.0	66.4	165.7	0.0
112	48814.4	41.6	0.	33.8	110.2	0.0	34.7	168.5	0.0	36.0	130.5
113	48616.3	63.5	0.	32.8	121.5	0.0	24.6	50.0	0.0	32.7	0.0
114	49103.9	248.8	0.	41.9	92.8	0.0	78.8	416.3	83.5	0.0	138.3
115	49597.4	276.7	0.	33.8	145.8	0.0	0.0	221.5	36.9	116.4	77.6
116	52660.0	493.7	0.	100.8	286.8	0.0	114.3	304.5	90.4	269.4	159.7
117	46688.9	432.4	0.	45.2	126.0	0.0	61.8	285.6	63.9	0.0	0.0
118	47181.0	64.7	0.	14.8	90.6	0.0	55.9	322.2	0.0	0.0	0.0
119	45418.8	256.4	0.	114.3	144.9	0.0	0.0	53.4	0.0	0.0	36.0
120	48079.1	193.9	0.	176.6	152.2	0.0	75.9	257.6	0.0	0.0	192.3
<b>Promedio</b>	<b>48202</b>	<b>207</b>	<b>0.</b>	<b>60</b>	<b>136</b>	<b>0</b>	<b>58</b>	<b>227</b>	<b>68</b>	<b>124</b>	<b>122</b>
<b>N</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>0.</b>	<b>10.0</b>	<b>10.0</b>	<b>0.0</b>	<b>8.0</b>	<b>10.0</b>	<b>5.0</b>	<b>5.0</b>	<b>6.0</b>
<b>Incertidumbre tipo A</b>	<b>1994.1</b>	<b>159.1</b>	<b>0.</b>	<b>50.5</b>	<b>54.7</b>	<b>0.0</b>	<b>30.0</b>	<b>110.2</b>	<b>18.6</b>	<b>88.3</b>	<b>51.7</b>
<b>Incertidumbre tipo B</b>	<b>2892.1</b>	<b>12.4</b>	<b>0.</b>	<b>3.6</b>	<b>8.2</b>	<b>0.0</b>	<b>3.5</b>	<b>13.6</b>	<b>4.1</b>	<b>7.4</b>	<b>7.3</b>
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>4886.2</b>	<b>171.6</b>	<b>0.</b>	<b>54.1</b>	<b>62.9</b>	<b>0.0</b>	<b>33.5</b>	<b>123.8</b>	<b>22.7</b>	<b>95.8</b>	<b>59.1</b>

## **APENDICE III**

### **GEOGRAFÍA Y ANTECEDENTES DE LA ZONA DE ESTUDIO**

## APENDICE III

### GEOGRAFÍA Y ANTECEDENTES DE LA ZONA DE ESTUDIO

#### Localización

La investigación para este trabajo de tesis, se realizó en el municipio de San Salvador, Estado de Hidalgo, México; en la zona conocida como el Valle del Mezquital. El municipio de San Salvador se localiza entre los paralelos  $19^{\circ}40'$  y  $20^{\circ}29'$  de latitud norte y una longitud oeste entre  $99^{\circ}57'$  y  $99^{\circ}27'$ , con una altitud media de 1,985 m [6] como se ve en la figura A1 [1,2].

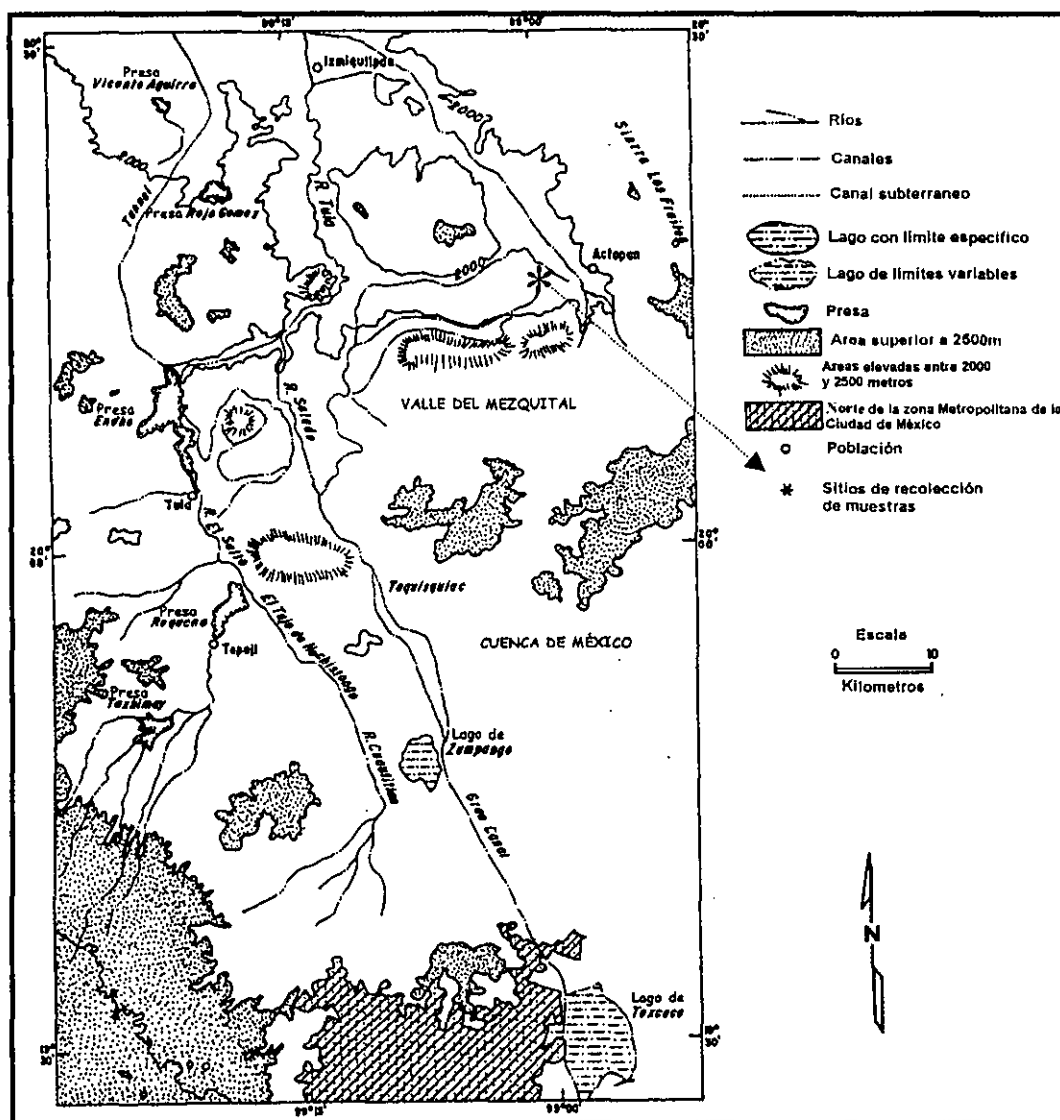


Figura A1. Esquema de ubicación de la zona de estudio.

## Geología

El Valle de San Salvador se localiza en el denominado Eje Volcánico Mexicano; está rodeado por sierras de tipo volcánico donde las rocas que afloran corresponden a rocas sedimentarias de origen marino y continental, así como de tipo volcánico de diversa composición química.

Las rocas más antiguas corresponden a calizas depositadas en ambientes marinos durante el Cretácico inferior; posteriores levantamientos de la corteza terrestre depositaron rocas calcáreas arcillosas y rocas clásticas en el Cretácico Superior; finalmente las regresiones marinas permitieron la sedimentación de materiales clásticos en ambientes continentales durante el Terciario Inferior. El cambio del ambiente geológico propició la presencia de rocas volcánicas de composición basáltica o riolítica durante el Terciario Medio y Superior. Mientras que, en el Oligoceno, hubo movimientos de disensión que generaron el fallamiento normal que dió origen a las fosas tectónicas presentes en Valle del Mezquital [3]

### Suelos

Los suelos que se encuentran en las formaciones sedimentarias del relleno de las cuencas, son de carácter residual, ya que se han formado *in situ* por la alteración del material subyacente del que proceden; sin embargo, gran parte de los suelos planos del Valle son de origen aluvial [2].

Se ha observado en San Salvador que existe una tendencia marcada hacia la retención de sales solubles, por lo que se tiene una influencia importante sobre las posibilidades agrícolas de los suelos. El efecto de estas sales se traduce en una mala condición física en los suelos, donde los carbonatos originan transformaciones más complejas que los cloruros y éstos más que los sulfatos, tendiendo a la disminución de la permeabilidad; por esto se dice, que las sales ejercen una acción tóxica sobre los cultivos [7].

Los suelos de esta región, entre otros, sustentan un mosaico edáfico poco más o menos homogéneo, donde la llanura es profunda (entre 50 cm y 1 m), con fases dúricas y petrocálcicas. El suelo en la mayor parte de esta provincia, es negro o pardo oscuro con una capa superficial rica en materia orgánica y nutrimentos, ésta unidad edáfica se clasifica como Feozem háplico [4]. En los llanos de Actopan, cerca de San Salvador, existen amplias zonas de terrenos planos con piso rocoso asociado a lomeríos; ahí se presentan suelos poco profundos. En estos suelos existe una gran aportación de carbonatos provenientes de las sierras calizas y caliza-lutita del Cretácico Superior e Inferior que los rodea; esta aportación los hace pertenecer a los denominados suelos calcáricos, que se encuentran asociados a Rendzinas y a Regosoles que son suelos que sobreyacen a material endurecido la cementación del carbonato de calcio y que se conoce como "caliche" [5].

La mayoría de los suelos en el Valle del Mezquital, por su origen, son de naturaleza calcárea, con contenidos medios de sales, de poca profundidad y baja productividad. Sin embargo, la incorporación del riego con aguas residuales ha cambiado sus propiedades; por lo que ahora presentan texturas arcillosas y arcillo-limosas. Así, los suelos regados con aguas residuales durante períodos de 4 a 80 años, muestran claros aumentos en los contenidos de metales pesados. Y, después de 80 años, sobrepasan las tolerancias a estos metales marcadas por otros países. A su vez, los contenidos de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo en los suelos muestran incrementos significantes asociados con el uso de aguas residuales para

en comparación con los valores bajos que presentan los suelos con vegetación nativa y los de agricultura de temporal [6,7].

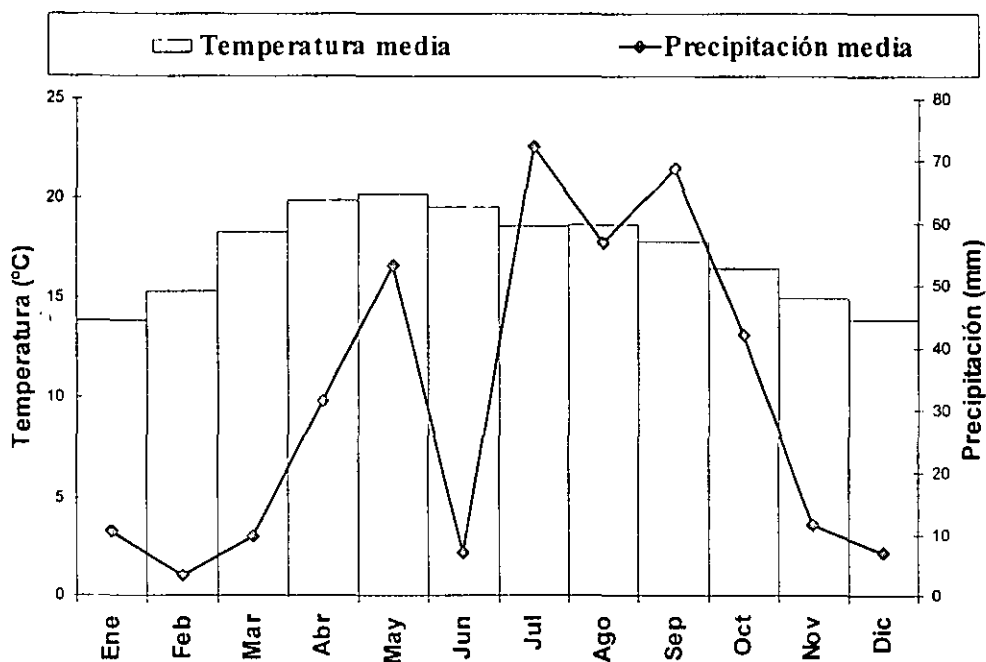


Figura A2. Diagrama ombrotérmico.

### Historia de la incorporación del riego con aguas residuales.

El uso de aguas residuales en esta zona data desde épocas prehispánicas, cuando el florecimiento de Tula necesitaba de la agricultura para el desarrollo del núcleo urbano. Dado que el Valle del Mezquital tiene un clima semiárido, la agricultura de temporal era apenas de subsistencia, ya que tenían que aprovechar la humedad subsuperficial [8].

### Condiciones climáticas

San Salvador, Hgo., cuenta con un clima de tipo BS<sub>1</sub>kw(i)gw' que es el menos seco entre los de su denominación, donde la estación más seca es el invierno, con porcentaje de lluvia invernal menor al 5% de la anual, aunque también presenta estación seca más corta en primavera, siendo esta la variable más importante

Los datos que se utilizaron para el siguiente diagrama ombrotérmico fueron tomados de la estación Progreso, Hgo a 20°15' y 99°11' a 2000 m.s.n.m. Esto permite visualizar las condiciones de sequía o inundación que sufre la zona.

Como se puede observar en el gráfico, los meses con mayor problema de sequía son: noviembre, diciembre, enero, febrero, marzo y junio. Y los meses con inundaciones: julio, septiembre y agosto.

La temperatura media anual para los últimos 30 años (1969-1999), es de 17.3 °C, la máxima extrema de 39.5 °C y la mínima de -5.0 °C. Tal variación de temperaturas permite corroborar el tipo de clima seco, del lugar con una importante evapotranspiración.

Al igual que la temperatura la precipitación varía con las diferentes épocas del año, se tiene así una precipitación máxima extrema de 239.7 mm, en el mes de septiembre, una máxima en un día de hasta 92 mm en el mes de mayo; en 5 meses en el año se tienen precipitaciones mínimas de 1 mm y la media de todos los años en todos los meses es de 31.2 mm.

La agricultura de humedad persistió durante la época colonial; en general esta actividad se limitaba a zonas reducidas, como se había hecho en la época prehispánica; en ese tiempo la agricultura no ocupaba las grandes extensiones de terrenos como ocurre en el presente; de todas maneras, permitió el florecimiento de varias poblaciones e incluso monasterios y haciendas relacionados a esta actividad [9].

Desde la época prehispánica ya se tenían los problemas de inundación en Tenochtitlan debido al lago de Texcoco sobre, por lo que en la época colonial se propuso dar salida al agua por medio de un túnel a través de las montañas más bajas que circundaban la cuenca de México. En 1607 se inició la construcción del socavón de Huchuetoca, con una longitud de 8.6 Km, permitiendo el flujo de las aguas por gravedad. Posteriormente al no tener recubrimiento, el túnel sufrió derrumbes por lo que se convirtió en tajo, quedando terminado en 1789. Con esta obra, conocida como el Tajo de Nochistongo, se daba salida a las aguas del río Cuautitlán, que se encontraba al cauce del río El Salto, afluente del Tula [Anónimo, 1946]. El río Cuautitlán originalmente desembocaba en la laguna de Zumpango, lugar donde también se recibían los excedentes del lago de Texcoco con lo que, al desviar el río se prevenía el desbordamiento de este lago sobre la ciudad de México [10].

En el siglo XIX, las inundaciones de la ciudad de México eran frecuentes, pero fue hasta 1900 que se terminó la construcción del túnel de Tequisquiac, que junto con el gran canal de desagüe (construido al mismo tiempo), servían para controlar directamente las aguas del lago de Texcoco. El túnel Tequisquiac representó una alternativa para que el paso de las aguas no fuera exclusivamente a través del Tajo de Nochistongo.

A medida que aumentaba la población de la ciudad de México, el túnel Tequisquiac, hecho con revestimiento de ladrillo, comenzó a deteriorarse debido a la naturaleza salitrosa de las aguas y a las fluctuaciones en el nivel del agua. Durante la época de lluvias, se llegaba a aumentar el paso del agua por el túnel en cantidades de 40 m<sup>3</sup>/s, el doble para lo que fue originalmente planeado. Ante la amenaza de un derrumbe, Lázaro Cárdenas ordenó en 1937, la construcción de otro túnel de Tequisquiac, inaugurado en 1946, junto con una ampliación del Gran Canal de Desagüe. Los túneles de Tequisquiac tienen salida al río Salado, un afluente del Tula [11].

Ya en el siglo XX, se construyen las presas para controlar el río Tula. La primera fue la presa Taxhimay, cuya construcción fue iniciada a finales del porfiriato, aunque se concluyó en 1912 y fue elevada durante 1933 y 1934. La presa Requena, construida entre 1919 y 1922, fue elevada en 1926 bajo la supervisión de la Comisión Nacional de Irrigación, que acababa de formarse. La presa Endhó fue construida por la Secretaría de Recursos Hidrául-

licos entre 1947 y 1951. A partir de la construcción de esta presa, se inicia el riego con aguas residuales en algunos terrenos del municipio de San Salvador. Entre 1963 y 1966, se construyeron las presas Rojo Gómez y la Vicente Aguirre; ambas reciben aguas residuales provenientes de la presa Endhó a través del Canal del Centro y del túnel del Gallinero [12].

La última obra hidráulica de importancia para controlar los excedentes de la cuenca de México, fue el Emisor Central, que consiste en un túnel de 68 km, con 220 m<sup>3</sup>/s de capacidad. Este canaliza aguas negras del Interceptor Central y del Emisor de Oriente, desembocando cerca de la cortina de la Presa Requena [10].

En 1949 se funda el Distrito de Riego de Tula, el Distrito 03, manejado por la SARH. En el año 1987, este distrito cambia de organización y se le añade el Distrito 100 para formar el Distrito de Desarrollo Rural 063; del que actualmente forma parte San Salvador [6].

### **Hidrología**

San Salvador se localiza en la cuenca del río Tula, misma que abarca un área de 6,551 Km<sup>2</sup>. Forma parte del sistema hidrológico del río Pánuco, que drena en la vertiente del Golfo de México. El río Tula se origina en varios arroyos de fuerte corriente que principian en el parte aguas de la cuencas Pánuco y Lerma, a una altitud aproximada de 3,800 m para concluir en la presa almacenadora Taxhimay. A partir de la cortina de esta presa, la corriente que se origina se llama río Tepeji. A unos 23 km de distancia, río abajo, se encuentra la cortina de la Presa Requena; que es el límite donde la corriente adquiere el nombre de río Tula y conserva este nombre hasta la confluencia con el río San Juan.

El río Tula y sus afluentes forman el conjunto de valles interconectados; todos ellos recorren el área conocida como Valle del Mezquital, donde se localiza San Salvador.

El agua residual que recibe San Salvador, es parte de los escurrimientos de la presa Endhó, la cual tiene una capacidad de 182 millones de m<sup>3</sup>. La Presa Endhó alimenta al canal que corre casi paralelamente al canal Requena; hacia el norte, se canalizan aguas negras por medio del canal del Centro y de túneles cruzando zonas monticulares hasta la presa Rojo Gómez, interconectada a la vez con la presa Vicente Aguirre, que se localiza sobre el río Alfayucan, a su paso, estos canales alimentan a otros que sirven para irrigar con agua residual algunas parcelas de San Salvador. Actualmente, estas dos últimas presas con sus canales y junto con el río Alfayucan, pertenecen al sistema de aguas residuales que se incorporan al río Tula al norte de Ixmiquilpan [13].

Además del agua residual que se aporta a San Salvador para riego agrícola; también se tiene el aporte de agua blanca para riego, proveniente del Acueducto Sistema Valle del Mezquital, que se origina de los manantiales de Cerro Colorado y Tezontepec; actualmente se complementa con los pozos profundos ya que es insuficiente la captación de los manantiales [3].



### Bibliografía del apéndice III

1. Lourdes Flores Delgadillo, Gilberto Hernández-Silva, Rene Alcalá-Martínez and Mireya Maples-Vermeersch, Total Contents of Cadmium, Copper, Manganese and Zinc in Agricultural Soils Irrigated with Wastewater from Hidalgo, México., *Rev. Int. Contam. Ambient.* 8 (1), 1992. 37-46.
2. Rosalba Contreras Valadez, Tesis de Maestría: "Impacto en la Ecología de Algunos Géneros del Orden Collembola por la Incorporación de Contaminantes en Suelos de San Salvador, Hgo., México", Facultad de Ciencias, UNAM, 2001.
3. Comisión Nacional del Agua (CNA), Impacto del Riego con Aguas Residuales en las aguas subterráneas del Valle del Mezquital Hidalgo. Reporte Fase 1, 1995.
4. Siebe Ch., Palacios, P., y Cortés, A. Variabilidad y Distribución Espaciales de Algunos Parámetros Físicos y Químicos del Suelo en el Distrito de Riego 03, Estado de Hidalgo. En: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 11:(1) 1997. 62-67 pp.
5. Contreras, V.R. Clasificación e impacto por el riego con aguas residuales de algunos suelos del DDR 063, Estado de Hidalgo. Tesis de Licenciatura. Fac. de Ciencias, UNAM. México, 1998. 104 pp.
6. Distrito de Desarrollo Rural (DDR) 063. Características Generales de los Distritos de Riego 003-Tula y 100-Alfayucan. Editado por el DR 03 en Mixquiahuala. 1997. 25 pp.
7. INEGI. Síntesis Geográfica del Estado de Hidalgo. 1992. 36pp.
8. Millón, R. La agricultura como inicio de la civilización en esplendor del México antiguo. Centro de Investigaciones Antropológicas, México. 997-1018 pp. 1959.
9. Von Wobester, G. La formación de la hacienda en la época colonial, México. UNAM. 217 pp. 1983.
10. Benítez, F. La Ciudad de México. Salvat, España. Tomo I, 339 pp. 1982.
11. Anónimo. Cronología de los principales acontecimientos en el Valle de México-Irrigación en México. (27), 3: 1946. 15-24 pp.
12. Corona, F. Memorando Técnico 252. SARH, México, D.F. 1967.
13. Hernández, G. *et-al.* Evaluación de Suelos Degradados en un área del Distrito de Riego 063, Estado de Hidalgo. Estudio realizado para CONACYT, en el Instituto de Geología, UNAM. 1990. 113 pp.