

Análisis de fertilizantes y enmendantes por técnicas nucleares

R. Padilla, G. Capote, I. Pupo, D.R. López, M. A. González, J. Estévez¹, A. T. Hernández², J. Battles, L. Morejón³

A partir de finales de 1992 Cuba fue afectada por una neuropatía que por su alta incidencia alcanzó carácter epidémico. La mayoría de los especialistas opinó que las causas de la misma debieron ser de carácter tóxico-nutricional. Es por ello que resultó de gran importancia determinar el contenido de elementos tóxicos en muestras de productos agrícolas de la alimentación humana, en los suelos en que fueron obtenidos, así como en las aguas y los fertilizantes empleados durante el proceso de producción. Durante el desarrollo de este trabajo se analizaron 6 muestras de fertilizantes comerciales, una muestra de turba y 25 muestras de rocas fosfóricas de los yacimientos "La Pimienta", "Trinidad de Guedes" y "Güines Pipián", aplicadas a los suelos de 17 zonas de la región occidental del país (de alta incidencia de la enfermedad) para la fertilización de los mismos.

Se estudió la composición multielemental, y en especial, el contenido de elementos tóxicos a niveles traza empleando la Fluorescencia de Rayos X Dispersiva por Energías (FRXDE) y el Análisis por Activación Neutrónica (AAN). Se reportan las concentraciones de K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th y U.

Introducción

A finales de 1992, Cuba fue afectada por una extraña enfermedad, denominada "neuropatía epidémica" y fueron reportados hacia finales de ese año más de 46 000 casos. La hipótesis de un origen viral, aunque no fue descartada totalmente presentó severos elementos en su contra. Muchos especialistas, basándose en diversos datos, se inclinaron por un origen tóxico-nutricional por lo que surgió la necesidad de concentrar esfuerzos en la determinación de posibles elementos tóxicos en productos agrícolas de la alimentación humana, en las aguas, los fertilizantes y las áreas de cultivo.

Una de las hipótesis sostenidas por los especialistas consistió en la suposición de que al disminuir de forma brusca el empleo de fertilizantes por motivos económicos, y aumentar el empleo de enmendantes o sustituyentes en la fertilización (rocas fosfóricas, zeolitas, turbas, etc.), sin realizar un control previo de la calidad desde el punto de vista toxicológico, pudieron aportarse elementos tóxicos a los suelos.

En el análisis multielemental se ha empleado con éxito tanto la FRXⁱⁱ como el AAN^{iiiivv}, debido a su carácter no destructivo, relativamente bajo costo y adecuada exactitud. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y aplicar métodos analíticos nucleares para la determinación,

¹ Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba.

² Centro de Isótopos (CENTIS), La Habana, Cuba.

³ Instituto de Suelos del Ministerio de la Agricultura, La Habana, Cuba.

en un periodo breve, de la composición química de un grupo de muestras de fertilizantes comerciales, una muestra de turba y 25 muestras de rocas fosfóricas aplicadas como fertilizantes a los suelos de las zonas de mas alta incidencia de la enfermedad en el occidente de Cuba.

Materiales y métodos

Las muestras de fertilizantes comerciales y la de turba fueron molidas, secadas y tamizadas a 200 MESH. Las muestras de fosforitas son muestras tecnológicas (F8-F15) y compósitas (F16-F32) que se elaboraron en el Laboratorio Central de Minerales "José Isaac del Corral" para la caracterización de los yacimientos. En el Cuadro 1 se muestra la clasificación de las muestras.

En el presente trabajo se aplicaron métodos de FRX y AAN. Como patrones referencia se utilizaron las muestras de referencia certificadas (MRC) de suelo [SOIL-7] y sedimento de lago [SL-1]^{vi}.

Cuadro 1. Relación de las muestras.

No.	Tipo de muestra
F-1	KCl (materia prima)
F-2	Fosfato diamónico
F-3	Zeolita (Fábrica de Regla)
F-4	Superfosfato sencillo
F-5	Urea
F-6	KCl (granulado)
F-7	Turba
F8 -F11	Fosforitas del yacimiento "Güines-Pipían"
F8-F10	Meseta Roja
F-11	Loma Candela
F12-F15	Fosforitas del yacimiento "Trinidad de Guedes"
F16-F32	Fosforitas del yacimiento "La Pimienta"

Fluorescencia de Rayos X

En las determinaciones por FRX se implementaron los métodos de Parámetros Fundamentales (PF)^{vii} ^{viii} y Emisión Transmisión (ET)^{ix} utilizando el sistema de programas del QXAS^{xi}. Ambos métodos precisan realizar una calibración de sensibilidades (respuesta instrumental) para el intervalo de números atómicos que cubra los elementos analizados, la cual se realiza con muestras preparadas a partir de compuestos químicos.

En el método de PF se estima la concentración de los elementos ligeros (no detectables) como una matriz hipotética compuesta por dos elementos, a partir de las intensidades registradas de los picos de dispersión coherente e incoherente y la concentración estimada de los elementos registrados. Las concentraciones c_x se calculan de forma iterativa por la fórmula

$$c_x = \frac{N_{xl}}{G \cdot \epsilon(E_{xl}) \cdot \sum I(E_n) [Q_{xl}(E_n) A'_{xl}(E_n) + H_{xl}(E_n)]}$$

donde N_{xl} es la intensidad de registro de la línea l del elemento x, $I(E_n)$ es la intensidad de la distribución de la radiación excitante, G es un factor geométrico que no depende de la muestra ni del elemento, $\epsilon(E_{xl})$ es la eficiencia de detección, $Q_{xl}(E_n)$ es la sección eficaz de excitación de la radiación característica l del elemento x para la energía de excitación E_n , $A'_{xl}(E_n)$ y $H_{xl}(E_n)$ son los factores de corrección de la absorción y el reforzamiento respectivamente.

En el método de ET se estima el coeficiente efectivo de absorción de la muestra a partir de datos obtenidos al medir de forma experimental el coeficiente másico muestral para diferentes energías características.

Se utilizó un espectrómetro dispersivo de energías conformado por un detector de Si(Li) (80 mm x 4,5 mm, $r_e = 180$ eV [Mn-K α]) y su track espectrométrico. Se

utilizaron fuentes radioisotópicas anulares de excitación de Cd-109 [25 mCi] y Am-241 [30 mCi].

Se prensaron tabletas con peso menor a 0,5 g ($\rho \leq 0,16 \text{ g/cm}^3$). Se realizaron las calibraciones de sensibilidad utilizando muestras de elementos puros o compuestos de composición conocida para la evaluación de las concentraciones. Toda la elaboración espectral se desarrolló utilizando el sistema AXIL distribuido por el OIEA.

Análisis por activación neutrónica

La irradiación de las muestras para el análisis por AAN se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Nucleares

(ININ) de México, utilizando un reactor experimental de 1 MW de potencia, con flujo de $10^{13} \text{ n}/(\text{seg} \cdot \text{cm}^2)$.

Se realizó una irradiación para la determinación de los elementos por isótopos de tiempo de vida largo con el siguientes ciclo:

$$T_{\text{irr}} = 30 \text{ h}, T_{\text{enf}} = 5 - 13 \text{ d} \text{ y } T_{\text{med}} = 600 \text{ s}$$

Los espectros fueron medidos en un detector de Ge de alta pureza [SILENA, $r_e = 2,2 \text{ keV}$ (1332 keV Co-60)] y registrados con una tarjeta NUCLEUS.

Se utilizó el sistema ACTAN^{xii} para la elaboración de los espectros y el cálculo de los resultados. El peso de las muestras y los patrones fue de aproximadamente 50 mg y se utilizaron contenedores de

Cuadro 2. Principales reacciones e isótopos utilizados.

Elemento	T1/2	Reacción	Fotopicos (keV)
Na	15,0 h	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	1368,2754
Sc	83,8 d	$^{45}\text{Sc}(n,\gamma)^{46}\text{Sc}$	889,2 1120,5
Cr	27,7 d	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	320,1
Fe	44,5 d	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	192,5 1099,2 1291,6
Co	5,27 a	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	1173,2 1332
Zn	244 d	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	1115,5
Rb	18,7 d	$^{85}\text{Rb}(n,\gamma)^{86}\text{Rb}$	1076,6
Sb	60,2 d	$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$	602,7 1690,9
Cs	2,06 a	$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$	604,7 795,8
Ba	11,8 d	$^{130}\text{Ba}(n,\gamma)^{131}\text{Ba}$	216,496
La	1,68 d	$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$	328,8 487,815 1596,4
Ce	32,5 d	$^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$	145,4
Nd	11,0 d	$^{146}\text{Nd}(n,\gamma)^{147}\text{Nd}$	91,1,531
Sm	1,94 d	$^{152}\text{Sm}(n,\gamma)^{153}\text{Sm}$	103,2
Eu	13,6 a	$^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152}\text{Eu}$	121,7 778,9 1408,1
Tb	72,3 d	$^{159}\text{Tb}(n,\gamma)^{160}\text{Tb}$	298,6 879,3 1177,9
Yb	32,0 d	$^{168}\text{Yb}(n,\gamma)^{169}\text{Yb}$	177,2,197,9
Lu	6,71 d	$^{176}\text{Lu}(n,\gamma)^{177}\text{Lu}$	113,0,208,4
Hf	42,4 d	$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$	133,2,482,1
Ta	115 d	$^{181}\text{Ta}(n,\gamma)^{182}\text{Ta}$	67,8 100,1 1189 1,1221
Th	27,0 d	$^{232}\text{Th}(n,\text{b}\gamma)^{233}\text{Pa}$	300,1 311,9
U	2,36 d	$^{238}\text{U}(n,\text{b}\gamma)^{239}\text{Np}$	228,2 277,6

aluminio. En el Cuadro 2 se muestran las principales reacciones utilizadas para las determinaciones.

La presencia de U en las muestras de fosforitas con concentraciones superiores a los 30 µg/g provoca interferencia por sus productos de fisión en la determinación de La, Ce y Nd. Los resultados para estos elementos fueron corregidos según los valores reportados en ^{xiii}.

Se observaron también interferencias provocadas por la presencia de líneas de fondo condicionadas por contaminantes en el material de aluminio utilizado para los contenedores (Fe, Zn, Sb, Sc, Co, Hf).

Se evaluó la concentración de estos elementos en el material del contenedor, y se realizó una corrección para tomar en cuenta su influencia. Para los casos del Zn, el Sb y el Hf no se pudo realizar la determinación, ya que el valor de la concentración de estos elementos en el aluminio C_{elAl} resultó superior a la relación

$$C_{el}^{Al} > \frac{C_{el}^m \cdot P_m}{P_{Al}}$$

donde C_{elAl} y C_{elm} son las concentraciones del elemento en el material del contenedor y en la muestra, P_m y P_{Al} son el peso de la muestra y el contenedor respectivamente.

Resultados y discusión

Para la comprobación de la exactitud de los métodos empleados se utilizaron MRC. Los resultados obtenidos en la determinación de un grupo de elementos por AAN se muestran en el Cuadro 3. La MRC de sedimento de lago SL-1 fue analizada utilizando como patrón la MRC de suelo SOIL-7. Se reporta la desviación standard (σ_x) para $n=10$ y un nivel de confiabilidad del 95 %. El límite de detección (L.D.) se calculó como 3σ para un régimen de $T_{irr} = 30$ h, $T_{enf} = 5 - 13$ d y $T_{med} = 600$ s, donde $\sigma = \sqrt{F}$, F - fondo bajo pico utilizado.

Los errores relativos son como promedio altos, debido a que el régimen irradiación-enfriamiento-medición no fue el óptimo por limitaciones prácticas, así como por la presencia de líneas de fondo provocadas por contaminantes en el material de aluminio utilizado para los contenedores.

Como se puede apreciar no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos y los valores certificados o recomendados de la muestra de referencia.

En el Cuadro 4 se muestran los resultados del análisis de las muestras de referencia por FRX. En todos los casos se reporta la desviación standard (σ_x) para $n=3$ y un nivel de confiabilidad del 90 %. El límite de detección se calculó como 3σ , donde $\sigma = \sqrt{(F+P_s)}$, F y P_s - intensidad del fondo y del pico solado bajo el pico utilizado.

En la columna correspondiente a las concentraciones certificadas el símbolo * denota que ese valor no está certificado, y se brinda sólo como valor de referencia.

En los Cuadros 5.1 - 5.3 se relacionan los resultados obtenidos por cada método en el análisis de las 32 muestras estudiadas.

Los valores se dan en % para los elementos especificados con 1) y para el resto de los elementos en µg/g.

Los resultados obtenidos por el método de Parámetros Fundamentales solo son satisfactorios para aquellas muestras en que la suma de los elementos registrados supera el 15 + 20 %.

En los otros casos (resultados en cursiva) la densidad superficial de las muestras es insuficiente para atenuar la dispersión de la radiación inicial de excitación inicial que se dispersa en aire y los materiales que rodean al detector, siendo su contribución a los picos de dispersión elástica e inelástica registrados

considerable en comparación con la provocada por la muestra, por lo que se estima incorrectamente la matriz "oscura" en el método de cuantificación.

Los resultados obtenidos por el método de Emisión Transmisión son satisfactorios,

Cuadro 3. Resultados del análisis de la MRC SL-1. (\bar{x} - valor medio, σ^x calculada para N=10, **N=2)

Elemento	Conc.Certif	$\bar{x} \pm \sigma^x$	Energía (keV)
Na (%)	0,17 ± 0,01	0,172 ± 0,027**	1368,6
		0,179 ± 0,016**	2754
Sc (µg/g)	17 ± 1	15,1 ± 1,2	889,2
		15,6 ± 1,2	1120,5
Cr (µg/g)	104 ± 9	91 ± 10	320,1
Fe (%)	6,74 ± 0,17	6,62 ± 0,53	192,3
		6,82 ± 0,53	1099,2
		6,84 ± 0,54	1291,6
Co (µg/g)	20 ± 1	19,7 ± 2,3	1173,2
		20,7 ± 2,3	1332,5
As (µg/g)	28 ± 3	28 ± 3	559,1
		25 ± 4	657
Rb (µg/g)	113 ± 11	112 ± 23	1076,6
Ba (µg/g)	639 ± 53	587 ± 172	216
La (µg/g)	53 ± 3	44 ± 7	328,8
		43 ± 8	487,0
		44 ± 6	815
		42 ± 8	1596,4
Ce (µg/g)	117 ± 17	96 ± 8	145,44
Nd (µg/g)	44 ± 3	58 ± 11	91,1
Sm (µg/g)	9,2 ± 0,5	8,6 ± 0,7	103,2
Eu (µg/g)	1,6 *	1,6 ± 0,1	121,7
		1,7 ± 0,5	778,9
		1,4 ± 0,4	1408,0
Tb (µg/g)	1,4 *	1,5 ± 0,3	879,3
Yb (µg/g)	3,4 ± 0,6	3,5 ± 0,6	197,97
		3,4 ± 0,4	177,2
Lu (µg/g)	0,54 *	0,43 ± 0,04	113,0
		0,40 ± 0,04	208,4
Hf (µg/g)	4,2 ± 0,6	4,37 ± 0,36	482,03
Th (µg/g)	14 ± 1	12,9 ± 1,9	300,1
		12,5 ± 1,2	311,9
U (µg/g)	4,0 ± 0,3	3,4 ± 0,7	228,2

aunque en los casos en que la composición de algún elemento j supere $\approx 15\%$ (resultados en cursiva o marcados con el símbolo ***) no es posible evaluar correctamente el salto de absorción para las líneas K de ese elemento y por consiguiente el coeficiente de absorción efectivo muestral para energías $E_i \leq E_{ab}^j$, lo que impide calcular la concentración de este elemento y de los elementos con número atómico menor. En general se observa buena concordancia entre los resultados por dos o más métodos.

Conclusiones

Por primera vez se realizó en Cuba un análisis multielemental tan completo, y en especial de elementos minoritarios y trazas, en un gran número de muestras de fertilizantes y enmendantes que se vienen utilizando en el país.

La aplicación conjunta del Análisis Instrumental por Activación Neutrónica y de la Fluorescencia de Rayos X Dispersiva de Energías permite determinar en un plazo breve y con una exactitud adecuada un amplio número de elementos en las muestras especificadas. En los marcos de este trabajo no fue posible realizar el análisis de otros elementos tóxicos, tales como el Se, Cd, Sn, Hg, etc, por limitaciones en las condiciones experimentales.

Bibliografía

- i *Boletín Epidemiológico*. Organización Panamericana de la salud. Vol. 14, No. 2, (julio de 1993).
- ii **Barret, C.S., Leyden, D.E. et al.**, "EDXRF determination of major and minor elements in compound fertilizers", *Advances in X-Rays Analysis*, Vol. 28, N. Y. Plenum Press, 1985, pp. 215-220.
- iii **Schnier, C. et al.**, "Multielement investigations of fertilizer phosphates by means of instrumental neutron activation analysis", *19 annual meeting of*

Cuadro 4. Resultados de la determinación de la composición de la MRC SOIL-7 por los métodos de ET (col. 3-4) y PF (col.5-6).
 ξ - valor medio, σ_x calculada para N = 3 (ET) y N = 2 (PF)

Elto	Valor Cert.	$x \pm s$	L.D.	$x \pm s$	L.D.
K (%)	1,21 ± 0,07	1,16 ± 0,14	0,41	1,29 ± 0,4	0,25
Ca (%)	16,3 ± 0,2	16,92 ± 0,47	0,52	17,7 ± 1,2	0,36
Ti (%)	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,04	0,11	0,31 ± 0,01	0,10
Mn (%)	0,063 ± 0,002	0,0633 ± 0,0029	0,0095	0,0606 ± 0,0192	0,0053
Fe (%)	2,57 ± 0,05	2,42 ± 0,12	0,038	2,8 ± 0,3	0,035
Zn (µg/g)	104 ± 6	99 ± 12	7,9	98 ± 8	6,0
As (µg/g)	13,4 ± 0,8	15,7 ± 1,7	7	< L,D,	6
Br (µg/g)	7 ± 3*	11,5 ± 0,5	5,3	< L,D,	1,3
Rb (µg/g)	51 ± 4	52,3 ± 2,9	2,9	51 ± 7	1,2
Sr (µg/g)	108 ± 5	122 ± 5	3,7	119 ± 13	1,4
Y (µg/g)	21 ± 6	27 ± 4	3,8	26 ± 4	4,2
Zr (µg/g)	185 ± 10	201 ± 9	4,5	216 ± 7	1,4
Nb (µg/g)	12 ± 5*	14 ± 0,8	2,5	13,3 ± 1,5	0,7
Pb (µg/g)	60 ± 8	67 ± 6	13,3	67 ± 6	13
Ba (µg/g)	159 ± 30	131,3 ± 2,9	25	-	-
La (µg/g)	28 ± 1	34,5 ± 0,6	5,9	-	-
Ce (µg/g)	61 ± 5	68 ± 7	5,1	-	-
Nd (µg/g)	30 ± 6	22,2 ± 2,6	5,6	-	-
Sc (µg/g)	8,3 ± 1,1	< L,D,	1310	< L,D,	1210
V (µg/g)	66 ± 8	< L,D,	1055	< L,D,	950
Cr (µg/g)	60 ± 7	< L,D,	80	< L,D,	71
Co (µg/g)	8,9 ± 0,6	< L,D,	245	< L,D,	180
Ni (µg/g)	26 ± 7	< L,D,	25	< L,D,	11
Cu (µg/g)	11 ± 2	< L,D,	15	< L,D,	11
Se (µg/g)	0,4 ± 0,3	< L,D,	2	< L,D,	1,6
Mo(µg/g)	2,5 *	< L,D,	2,5	< L,D,	0,7
Rh (µg/g)	-	< L,D,	19	-	-
Pd (µg/g)	-	< L,D,	20	-	-
Ag (µg/g)	-	< L,D,	29	-	-
Cd (µg/g)	1,3 ± 0,8	< L,D,	22	-	-
Cs (µg/g)	5,4 ± 0,7	< L,D,	14	-	-
I (µg/g)	-	< L,D,	15	-	-
Pr (µg/g)	-	< L,D,	10	-	-
Sm(µg/g)	5,1 ± 0,3	< L,D,	14	-	-

Cuadro 5.1. Resultados de las determinaciones en los fertilizantes comerciales.

El-Mét	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Cl-PF ¹⁾	52,50	3,41	<2,4	<2,8	<2,7	53,20	-
K-PF ¹⁾	44,40	<0,56	0,87	1,47	1,01	45,20	-
Ca-ET ¹⁾	<0,82	1,02	5,73	16,10	1,06	<1,2	<0,47
Ca-PF ¹⁾	<1,0	0,81	3,69	21,80	3,16	N.C.	-
Sc-AAN	-	5,7	8,6	-	-	-	1,0
Ti-ET	<3200	<895	<2750	<1235	<316	<3100	1000
V-ET	<3600	<3180	<3900	<517	<1010	<9000	<2662
Cr-ET	<1040	525	<415	452	<90	<710	<252
Cr-PF	673	456	<205	590	<227	<815	-
Mn-ET ¹⁾	<0,044	<0,021	0,089	<0,036	<0,006	<0,035	0,041
Mn-PF ¹⁾	<0,037	<0,015	0,068	<0,04	<0,02	<0,047	-
Fe-ET ¹⁾	0,108	0,397	2,92	0,331	0,036	<0,028	0,52
Fe-PF ¹⁾	0,097	0,357	2,22	0,42	0,081	<0,037	-
Co-AAN	-	-	6,5	-	-	0,4	-
Ni-ET	<92	<38	<60	<89	<18	<83	82
Zn-ET	<49	305	145	100	<11	<62	96
Zn-PF	<48	286	113	116	<17	<61	-
As-ET	<228	104	<70	<125	<37	<222	<88
As-PF	N.C.	99	<51	<137	-	-	-
Se-ET	<24	<7,9	<7,9	23	<6,5	<18	<6,6
Br-ET	1521	<10	<7,2	<25	<5,3	1137	242
Br-PF	1576	<5,6	<5,8	<14	<6,1	1605	-
Rb-ET	84	<4,9	12,5	<16	<4,3	<193	<19
Rb-PF	88	N.C.	10,3	<11	<4,9	<193	-
Sr-ET	10	276	796	15455	1262	<11	16
Sr-PF	11	259	660	15100	1374	<13	-
Y-ET	<16	95	51	193	20	<30	11
Y-PF	10	89	42	172	21	33	-
Zr-ET	<7,4	64	169	<55	19	11	69
Zr-PF	<7,6	59	140	<37	20	14	-
Nb-ET	<2,6	<19	<23	<100	<19	<35	<36
Cd-ET	<16	59	<22	51	<67	<30	<22
Sb-AAN	2	1,9	0,64	0,5	-	0,5	0,9
I-ET	<19	<14	<9,8	<6,2	<11	<6,6	9,6
Cs-AAN	-	0,9	2	0,6	-	1,7	2,7
Ba-ET	<8,9	18	542	488	37	N.C.	67
La-ET	<10,7	22	16	1327	126	<5,2	7,8
Ce-ET	<12,5	30	43	1883	205	<5,5	18
Ce-AAN	-	65	73	1738	-	-	-
Pr-ET	<9,1	<5,5	<8,1	117	<28	<6,1	<8,1
Nd-ET	<14,5	<8,6	18	628	74	<12	<18
Sm-ET	N.C.	<14	14	<42	<71	<9,60	<13
Eu-AAN	-	1,1	1,5	16	-	-	0,33
Tb-AAN	-	0,7	1,4	3	-	-	-
Tm-AAN	0,15	0,7	0,6	1,5	-	-	0,3
Yb-AAN	-	6	6	11	-	-	-
Ta-AAN	-	0,6	0,8	-	-	2	0,09
Pb-ET	<403	N.C.	<125	<221	<67	<395	<155
Th-AAN	-	6	11	14	-	-	-
U-PF	<84	88	<16	112	36	-	-

Cuadro 5.2. Resultados del análisis de las fosforitas.

El-Mét	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20
Cl-ET ¹⁾	***	***	***	***	***	***	***	***	<1,4	<1,2	<1,4	<1,6	<1,8
K-ET ¹⁾	***	***	***	***	***	***	***	***	2,83	2,61	0,95	1,67	2,77
K-PF ¹⁾	1,25	1,60	1,86	1,22	1,24	1,22	0,68	0,94	2,32	2,18	0,60	1,78	2,74
Ca-ET ¹⁾	***	***	***	***	***	***	***	***	1,60	3,48	25,49	5,69	8,28
Ca-PF ¹⁾	42,50	41,21	38,39	42,60	47,12	55,70	29,04	38,15	1,27	2,80	18,14	4,67	8,38
Sc-AAN	3,6	9,8	9,9	-	6	6,8	19	21	43	27	3,2	-	-
Ti-ET	<589	<600	<445	<437	<510	<1590	2056	<1865	7693	10787	<410	3133	4961
Ti-PF	<520	<535	<467	<472	N,C,	<2000	<1678	<1834	6273	8823	<320	2650	5331
V-ET	<1745	<1715	<1760	<1575	<4140	<1980	-	<755	<1800	<2120	<1475	<2306	<2000
Cr-ET	460	389	464	<315	<161	<420	<515	<517	336	503	<121	<87	<110
Cr-PF	465	426	517	180	<177	<563	<475	552	274	408	<90	N,C,	<112
Cr-AAN	354	377	397	113	142	134	282	205	314	447	72	-	-
Mn-ET ¹⁾	0,011	0,014	0,013	0,01	0,01	<0,029	0,107	0,085	0,378	0,242	0,735	4,87	1,94
Mn-PF ¹⁾	0,012	0,017	0,015	<0,010	<0,013	<0,040	0,109	0,098	0,359	0,244	0,627	4,76	2,49
Fe-ET ¹⁾	2,4	3,09	2,89	1,14	0,74	1,01	5,08	3,41	8,634	13,22	0,613	3,7	5,45
Fe-PF ¹⁾	2,58	3,63	3,45	1,31	0,99	1,44	5,5	4,15	8,077	13,08	0,522	2,87	6,49
Fe-AAN ¹⁾	-	3,1	3,2	-	-	1,4	-	3	1-	-	-	-	-
CoAAN	17	12	10	8	3	8	20	12	31	17	24	796	70
Ni-ET	90	62	27	55	<33	<85	154	109	250	166	368	1634	805
Ni-PF	98	74	34	64	37	<102	181	141	234	162	335	1546	1042
Zn-ET	104	103	107	63	70	73	116	128	222	270	686	769	649
Zn-PF	113	125	130	70	93	110	147	174	204	260	638	727	836
As-ET	105	38	60	<32	<48	60	<155	<87	165	199	79	86	80
As-PF	114	44	71	<34	<48	90	<128	<117	150	184	66	81	99
Se-ET	<4,3	<4	<3,7	<4,3	<5	<15	<10	<10	<3,9	<4,8	<3,1	3,8	<3,5
Br-ET	<5,2	<3,7	<5,2	<4,9	5,8	8,1	<13	<11	<5,7	<4,2	<4,6	<8,4	<7,4
Br-PF	<4,0	<4,2	<3,8	4,4	6,8	11	<14	<13	N,C,	<3,8	<2,8	N,C,	<3,7
Rb-ET	29	36	33	<5,5	<4,9	<18	18	<15	100	88	3,8	43	94
Rb-PF	29	39	35	3,6	5,2	<12	24	21	88	79	3,4	39	105
RbAAN	-	-	57	-	-	-	-	-	111	-	-	38	95
Sr-ET	979	772	828	430	533	668	924	822	1454	601	230	655	582
Sr-PF	974	835	873	421	590	867	1245	1114	1264	532	212	585	638
Y-ET	219	248	248	145	145	166	574	378	248	127	43	119	167
Y-PF	214	263	255	140	158	209	762	502	214	110	40	105	179
Zr-ET	39	42	40	21	27	33	103	78	241	317	24	115	154
Zr-PF	38	43	40	20	28	40	144	101	205	273	22	101	162
Nb-ET	<16	<13	<14	<13	<13	<40	<27	<41	<25	27	12	<11	<11
Nb-PF	<12	N,C,	<12	N,C,	<14	N,C,	<35	N,C,	<11	23	N,C,	<11	<12
Ag-ET	<3,6	<5,3	<7,1	<7,6	13	<15	10	<10	<7,6	<9,8	204	<7,7	<6,2
Cd-ET	35	<15	<17	<46	<22	<29	<48	25	<48	20	42	58	52
Sb-AAN	0,19	0,67	0,66	-	0,8	0,29	0,6	0,44	2,2	0,27	0,5	-	-
I-ET	65	49	13	256	165	102	402	248	<15	25	252	53	43
Cs-ET	<35	<6,4	<6,7	<10	<6,1	<17	<6,4	<6,5	27	<11	<6,7	<12	<7,9
CsAAN	0,5	0,8	2,2	-	2,5	0,9	1,9	-	7	0,6	1,2	-	-
Ba-ET	12	44	92	17	32	63	102	91	3386	1950	376	1980	1883
BaAAN	-	-	-	-	-	-	-	-	2529	1372	606	2285	2253
La-ET	129	67	87	54	68	85	248	511	100	103	18	46	69
La-AAN	142	174	184	108	125	161	340	636	217	165	49	176	208
Ce-ET	<20	38	45	28	44	61	109	85	149	172	23	120	143
CeAAN	44	49	53	27	45	48	93	69	119	122	12	104	151
Pr-ET	<8	<7,8	<21	<13	8,2	<18	16	17	11	<15	<10	<11	<20
Nd-ET	228	37	64	37	32	53	184	116	101	136	24	54	70
NdAAN	82	108	117	70	65	76	212	126	131	105	105	75	115
Sm-ET	<13	<20	15	<13	<17	<37	31	21	<26	<13	<14	<30	<23
SmAAN	12,3	14,7	15,9	8,8	8,7	9,8	26	16	21	17	7,8	17	19
EuAAN	3,1	3,7	4,1	2,3	2,2	2,6	2,5	4	6	4,4	3,1	2,7	3,7
TbAAN	-	1,1	1,3	-	-	1,9	5	2,7	3	2	-	1,2	2,1
TmAAN	0,1	0,5	0,7	-	0,5	0,6	2	1,4	1,1	-	0,7	-	-
YbAAN	10	12	13,1	7,1	6,3	7,3	20,5	13,4	12,2	6	2,8	11,3	11,1
LuAAN	1,4	1,7	1,9	0,97	0,9	1	3	1,6	-	0,65	0,4	2,3	1,6
Ta-AAN	0,35	0,9	1	-	0,6	0,7	3,7	2	4,1	2,5	0,31	-	-
W-PF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<36	216
Th-AAN	2,2	1,9	2	1,4	2,5	2,2	6	4,9	11	11,3	2,2	6,4	11,4
U-PF	39	61	51	39	22	63	90	43	126	102	117	111	71
UAAN	36	55	59	40	31	41	55	32	136	64	120	128	92

Cuadro 5.3. Resultados del análisis de las fosforitas.

El-Mét	F21	F22	F23	F24	F25	F26	F27	F28	F29	F30	F31	F32
Cl-ET ¹⁾	-	-	<1,6	-	<1,2	<2,4	<1,9	<1,2	<1,5	<2,1	<1,3	<2,5
K-ET ¹⁾	<1,3	-	2,3	-	2,91	3,28	1,59	2,01	1,33	1,58	2,18	2,00
K-PF ¹⁾	0,655	2,456	2,23	2,46	2,79	0,86	2,17	1,84	1,20	1,51	-	1,50
Ca-ET ¹⁾	3,66	-	18,76	-	0,65	14,10	5,47	18,71	13,18	15,94	1,91	17,76
Ca-PF ¹⁾	2,98	1,049	19,16	1,85	0,61	50,60	7,68	18,26	12,46	16,02	-	14,06
Sc-AAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	12,6	8,1
Ti-ET	<475	-	3549	-	7341	<520	4074	3661	2368	2192	8023	2484
Ti-PF	296	6155	3683	5976	7323	<560	6259	3734	2416	2351	-	2106
V-ET	<2035	-	<1500	-	<2900	<1475	<1340	<1470	<1681	<1975	<2050	<1913
Cr-ET	-	-	205	-	244	<135	<221	<140	<135	<130	<148	<136
Cr-PF	-	140	221	348	251	<163	180	<128	<136	<149	-	<123
Mn-ET ¹⁾	10,9	-	1,45	-	1,02	0,097	1,97	1,81	1,81	2,04	2,18	1,86
Mn-PF ¹⁾	12,1	2,9	1,65	1,35	1,24	0,128	3,65	2,06	2,09	2,44	-	1,76
Fe-ET ¹⁾	3,46	-	5,00	-	9,2	0,175	4,08	3,92	2,99	3,02	4,79	2,79
Fe-PF ¹⁾	2,42	8,64	5,38	9,48	10,5	0,231	6,99	4,24	3,29	3,45	-	2,54
FeAAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,6	2,9
CoAAN	1141	121	65	85	78	5,5	134	57	88	34	243	78
Ni-ET	761	-	693	-	516	59	269	404	302	285	291	342
Ni-PF	793	920	768	656	613	78	505	464	357	351	-	334
Zn-ET	378	-	442	-	247	32	247	306	262	254	231	266
Zn-PF	385	332	478	287	288	41	450	347	309	309	-	260
As-ET	403	-	192	-	170	<74	62	82	89	104	<50	101
As-PF	395	124	199	143	191	<40	103	90	101	123	-	99
Rb-ET	25	-	68	-	110	<2,8	33	48	34	41	63	45
Rb-PF	24	97	66	105	113	<3,1	47	49	35	44	-	42
RbAAN	-	81	65	118	96	-	46	50	46	-	-	-
Sr-ET	199	-	672	-	1223	372	254	609	416	587	275	504
Sr-PF	181	932	634	668	1249	393	340	607	432	624	-	509
Y-ET	108	-	150	-	180	8	104	131	99	130	125	129
Y-PF	97	149	140	165	180	9	134	128	101	135	-	119
Zr-ET	53	-	125	-	221	12	97	120	92	100	217	100
Zr-PF	47	178	114	183	217	12	120	114	92	102	-	91
Nb-ET	14	-	<20	-	<32	<23	13	18	<12	15	27	<14
Nb-PF	<11	<12	<12	<12	<12	<13	15	<13	<11	<12	-	<12
Ag-ET	<12	<11	<13	<13	13	<17	<10	14	8,9	<9,4	<16	<14
Cd-ET	63	44	71	29	29	45	<39	65	68	75	27	49
I-ET	<13	<18	69	<14	<14	<10	24	80	83	85	<15	64
Cs-ET	<25	19	31	29	23	<7,1	13	27	29	50	16	20
Cs-AAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	3,1	4,5
Ba-ET	1141	2718	1778	2333	3533	49	1485	2153	2142	3569	2610	2709
Ba-AAN	1259	2714	2504	2664	3828	109	1602	2360	2227	-	-	-
La-ET	136	124	78	64	110	<7	49	66	62	98	87	72
La-AAN	118	262	216	184	285	12	127	185	153	-	-	-
Ce-ET	86	137	69	111	151	10	56	108	63	77	121	105
CeAAN	71	119	101	114	149	13	68	97	79	115	96	141
Pr-ET	113	25	10	<21	23	<11	<17	16	<15	15	<20	<17
Nd-ET	48	108	73	78	117	10	53	70	61	86	98	71
NdAAN	44	90	100	63	113	5	53	88	77	-	-	-
Sm-ET	<13	17	<13	12	22	<15	<23	<13	<15	14	16	<13
SmAAN	11,5	19	21	19	24	1,2	10,6	17	14	-	-	-
Eu-AAN	1,9	3,5	2,7	2,8	4,7	0,2	2,1	2,4	2,2	0,33	5,5	3
TbAAN	1,3	1,8	1,5	1,5	2,2	-	0,49	0,95	1	1,8	1,1	1,2
TmAAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,9	0,9
YbAAN	8,4	8,1	7,6	11	10,3	-	6,1	6,8	6,1	5	3,5	3,7
Lu-AAN	1,2	0,9	1,1	1,4	1,1	-	0,77	0,9	0,81	-	-	-
Ta-AAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38	1,3	0,8
ThAAN	3,3	8	5,6	9,1	11	1,4	3,7	5	4	-	4	3
U-PF	101	183	261	208	161	12	93	204	128	183	-	172
U-AAN	90	143	215	167	153	5,4	68	164	125	-	-	-

Trabajo realizado en el marco del proyecto de asistencia técnica CUB/2/008 "Estudios de posibles causas de la neuropatía epidémica en Cuba"

Los autores agradecen al Dr. Pedro Domínguez (LACEMI) y a la Ing. María Gertrudis Valdés (CEADEN) por su valiosa colaboración en las gestiones de obtención de las muestras de fosforitas.

- European society of nuclear methods in agriculture*, Vienna, Austria, 1988.
- iv **Heiland, K. et al.**, "Study of trace and minor elements in phosphate fertilizers by means of instrumental neutron activation analysis", *13 seminar on activation analysis*, Koln, Germany, 5-7 oct. 1987.
- v **Niedergasaess, R., Schnier, C., Pepelnik, R.**, "Analysis of fertilizer phosphates using reactor neutrons and 14 MeV neutrons", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 168(2), feb. 1993, pp 317-328.
- vi **Muramatsu, Y., Parr, R.M.**, "Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological and environmental materials", IAEA/RL/128, (dec. 1985).
- vii **He, F., Van Espen, P.**, "An integrated system for quantitative ED-XRF Analysis based on Fundamental Parameters", nuclear instruments and methods, A299, 580-583, (1990).
- viii **He, F., Van Espen, P.**, "General approach for Quantitative Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis based on Fundamental Parameters", *Analytical Chemistry*, 63, 2237-2244, (1991).
- ix **Tang, S. M., Kump, P., et al.**, "An XRF method for the determination of efficiency of Si(Li) detectors in an extended-source geometry by using thick specimens", *Nuclear Instruments and Methods*, A241, 503 (1985).
- x **Tang, S. M., Kump, P., et al.**, "Calculation of relative XRF intensity for annular-source geometry by the Monte-Carlo method", *X-Ray Spectrometry* 15, 289 (1986).
- xi Manual for QXAS, "Quantitative", X-Ray Analysis System (versión 3.2) IAEA, Vienna (1995).
- xii **Pérez, R., Capote, R. et al.** Final Report of the IAEA Research Contact 5014. Research and Development of software for Neutron Activation Analysis. La Habana, Cuba, (1993).
- xiii **Duke, M. J. M., Smith, A.D.**, "Rare earth Element determination in silicate rock using NAA and Mass Spectrometry", *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 110, N° 1 (1987), pp. 207-213.