

# Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras

E. Marguí<sup>(1)</sup>, O. González-Fernández<sup>(2)</sup>, M. Hidalgo<sup>(1)</sup>, G. Pardini<sup>(3)</sup> e I. Queralt<sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Química, Universidad de Girona. Campus Montilivi, 17071 Girona.  
eva.margui@udg.edu, manuela.hidalgo@udg.edu

(2) Laboratorio de Aplicaciones Analíticas con Rayos-X. Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera".  
CSIC. Solé Sabarís s/n.08028 Barcelona.  
ogonzalez@ija.csic.es, iqueralt@ija.csic.es

(3) Unidad de Ciencia del Suelo. Departamento de Ingeniería Química, Agricultura y Tecnología de los Alimentos.  
Universidad de Girona. Avda. Luis Santaló s/n, 17003 Girona, Spain  
giovanni.pardini@udg.edu

## RESUMEN

Uno de los factores críticos para el éxito de la caracterización, eliminación y recuperación de zonas contaminadas por metales debido a actividades mineras es la respuesta rápida y adecuada en el análisis de las muestras relacionadas con este tipo de estudios. El análisis rápido, simultáneo y multielemental se puede realizar utilizando la espectrometría de fluorescencia de rayos-X, que es una técnica versátil, de análisis no destructivo y de uso común para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios en muestras ambientales. Una ventaja adicional de esta técnica es la posibilidad de realizar el análisis directamente en las muestras sólidas, lo cual es muy conveniente cuando se trata de muestras ambientales difíciles de disolver tales como suelos, sedimentos y residuos mineros. Por otra parte, en los últimos años, el desarrollo de equipos con procesadores de señales digitales con la combinación de mejores diseños de excitación-detección ha promovido la mejora de la sensibilidad instrumental de los equipos que ha permitido la determinación de algunos contaminantes importantes como el Cd y el Pb a niveles traza. En la presente contribución y en base a la experiencia propia de los autores, se presentan algunas aplicaciones interesantes de metodologías analíticas, centradas en el uso de la espectrometría de fluorescencia de rayos-X, para la determinación elemental en diferentes tipos de muestras ambientales relacionadas con el estudio de la dispersión de metales en zonas mineras abandonadas: (A) análisis de residuos, suelos y sedimentos, (B) análisis de muestras vegetales utilizadas como bioindicadores o en estudios de fitorremediación y (C) análisis de muestras acuosas relacionadas con actividades mineras.

Palabras clave: espectrometría de fluorescencia de rayos-X, fitorremediación, geoquímica, minería, suelo

## ***X-ray fluorescence spectrometry used to assess the dispersion of metals within mining environments***

### ABSTRACT

*One critical factor for success in characterizing metals polluting mining environments so as to be able to eliminate them and subsequently recover these areas depends upon a speedy and correct response in the analysis of samples. Rapid, simultaneous, multi-element analysis can be undertaken using X-ray fluorescence spectrometry, a versatile, non-destructive analytical technique commonly employed to identify both major and minor elements in samples related to environmental studies. An additional advantage of this technique is the possibility of conducting the analysis directly on solid samples, which is extremely convenient when dealing with environmental samples that are difficult to dissolve, such as soils, sediments and mining wastes. Moreover, in recent years the development of spectrometers equipped with digital-signal processors combined with enlarged X-ray production, using better designs for excitation-detection, has contributed to an improvement in instrumental sensitivity, thus allowing us to detect important polluting elements such as Cd and Pb at trace levels. In this paper the authors describe, on the basis of their own experience, some interesting applications of XRF spectrometry for the analysis of several types of environmental samples related to the study of the dispersion of metals within mining environments: (A) analysis of mining wastes, soils and sediments; (B) analysis of samples of vegetation used as bioindicators or related to phytoremediation studies; and (C) analysis of water samples related to mining operations.*

*Key words: geochemistry, mining, phytoremediation, soil, X-ray fluorescence spectrometry*

## Introducción

Actualmente, la contaminación del medio por meta-

les debido a antiguas actividades mineras constituye un grave problema. Una de las propiedades que caracteriza a los metales y que los diferencia de los

contaminantes orgánicos es que no son biodegradables en el medio ambiente. Por tanto, tienden a persistir en los diferentes compartimentos de los sistemas naturales como aguas, suelos o sedimentos o se acumulan en sistemas biológicos produciendo un alto riesgo para el medio ambiente y la salud (Prasad y Hagemeyer, 1999).

A pesar de que la extracción de los minerales se ha llevado a cabo durante siglos, no ha sido hasta las últimas décadas que se ha intentado minimizar la dispersión de los metales en estas zonas, proveniente de la disposición incontrolada de los residuos mineros. Como consecuencia, algunos de los retos existentes en la actualidad son la identificación, evaluación y remediación de estas áreas abandonadas para proteger la salud pública y la calidad ambiental. Estos estudios se centran básicamente en la observación y determinación de la concentración y distribución de los metales, por lo que se requieren de metodologías analíticas adecuadas (Marguí, 2009).

Teniendo en cuenta el elevado número de muestras analizadas para evaluar el impacto de las actividades mineras, el desarrollo de métodos analíticos de elevada productividad es una necesidad.

Comúnmente, el análisis de muestras ambientales se ha llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopia atómica (incluyendo FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS). No obstante, estas técnicas implican una previa disolución o descomposición de las muestras sólidas, mediante un proceso de digestión ácida, para satisfacer los requerimientos de los sistemas de introducción de la muestra en estos equipos, que están básicamente diseñados para el análisis de muestras líquidas. Este procedimiento puede ser realmente problemático en muestras difíciles de descomponer (como por ejemplo suelos con alto contenido en silicatos) o cuando se requiere del análisis de un gran número de muestras. Otros inconvenientes de la necesidad del proceso de descomposición de la muestra incluyen los problemas de evaporación y/o precipitación de algunos analitos o los problemas de contaminación de la muestra durante el proceso de descomposición (Marguí *et al.*, 2004). Por tanto, la utilización de técnicas que permitan el análisis de muestras sólidas es una buena opción en estos casos.

La fluorescencia de rayos-X (XRF) reúne las características de preparación simple de la muestra (la muestra puede ser analizada en estado sólido), capacidad multielemental, amplio rango lineal de trabajo, elevado rendimiento y bajo coste por análisis. Por esto motivo, desde sus orígenes, ha tenido una amplia aplicación en el análisis y caracterización de muestras relacionadas con las Ciencias de la Tierra (rocas, minerales, residuos mineros, suelos, etc.)

(Liqiang Luo, 2009). Otra de las ventajas de la técnica de XRF en el ámbito geológico y ambiental es la posibilidad de utilizar equipos portátiles ("handheld"), que permiten obtener información en directo de las áreas contaminadas, mediante en análisis *insitu* de las muestras, y facilitan la toma de decisiones para la remediación de estas áreas. En este sentido, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) tiene descrito un método de referencia para la determinación elemental de suelos y sedimentos mediante el uso de equipos portátiles de XRF (Environmental Protection Agency, 2010).

No obstante, la aplicación de la XRF para algunos propósitos ambientales se ha visto limitada por la insuficiente sensibilidad por algunos elementos traza de gran relevancia ambiental como el Pb y el Cd y también debido a una menor exactitud y precisión de sus resultados en comparación a las técnicas de espectrometría clásicas. Es importante resaltar, que en los últimos años se han producido grandes avances de las fuentes de rayos-X, óptica, detección y también en mejores configuraciones de excitación-detección que han ampliado las prestaciones analíticas de la técnica para el análisis de elementos traza y los campos de aplicación. Por ejemplo, el diseño de nuevos sistemas de enfoque de rayos-X (lentes policapilares) ha propiciado la posibilidad de poder irradiar una microárea de muestra y, por tanto, obtener información de la distribución elemental a nivel micrométrico (Beckhoff *et al.*, 2006). Esta información puede ser realmente útil en el análisis de muestras ambientales heterogéneas. Por tanto, además del rango de concentración de trabajo otra de las características a tener en cuenta para seleccionar la técnica de análisis adecuada es la resolución lateral. En la Figura 1 se muestran algunas de las técnicas instrumentales utilizadas para la determinación elemental, incluyendo las técnicas de fluorescencia de rayos-X, en función de la resolución lateral y rango de concentraciones de las mismas.

Finalmente, es importante resaltar que aunque la mayoría de equipos de XRF comerciales están diseñados para el análisis de muestras sólidas, el desarrollo de nuevas metodologías de preparación y tratamiento de la muestra han promovido también una mejora considerable de los límites de detección instrumentales en el análisis de muestras líquidas (Marguí *et al.*, 2010a). Por este motivo, en los últimos años, se han publicado también algunos estudios donde se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos-X en el análisis de muestras acuosas de matriz compleja en estudios realizados en zonas mineras (González-Fernández *et al.*, 2009).

Teniendo en cuenta estas premisas, en la presente

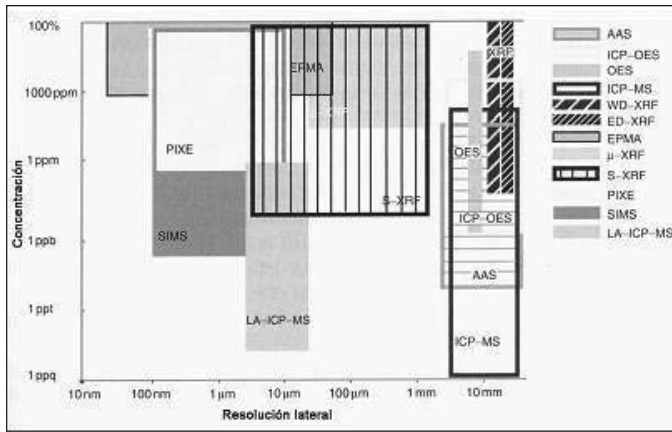


Figura 1. Técnicas instrumentales utilizadas para la determinación elemental en función de la resolución lateral y rango de concentraciones (Adaptado de Beckhoff *et al.*, 2006)

Figure 1. Analytical techniques used to detect elements as a function of their spatial resolution and concentration range (Adapted from Beckhoff *et al.*, 2006)

contribución, y en base a la experiencia propia de los autores, se presentan algunas aplicaciones interesantes de metodologías analíticas centradas en el uso de la fluorescencia de rayos-X para la determinación elemental en diferentes tipos de muestras ambientales relacionadas con el estudio de la dispersión de metales en zonas mineras abandonadas. Es importante remarcar que los fundamentos de dicha técnica y la descripción de las diferentes configuraciones instrumentales utilizadas en la presente contribución se puede encontrar de forma más detallada en bibliografía específica sobre la misma (Van Grieken y Markowicz, 2002). En el presente trabajo nos centraremos concretamente en los siguientes casos de estudio de aplicación de la XRF: (A) análisis de residuos, suelos y sedimentos, (B) análisis de muestras vegetales utilizadas como bioindicadores o en estudios de fitorremediación y (C) análisis de muestras líquidas relacionadas con actividades mineras.

En este sentido la implementación de estrategias cuantitativas así como la aplicación de las mejoras instrumentales en los equipos de XRF han sido evaluadas para conseguir resultados analíticos fiables en el análisis de dichas muestras. Además, algunos parámetros de calidad como la precisión, la exactitud y los límites de detección han sido cuidadosamente determinados en las diversas configuraciones de espectrómetros de XRF utilizados en el decurso de este trabajo (EDXRF, WDXRF, EDPXRF, TXRF,  $\mu$ -XRF) para establecer la capacidad real de la técnica de XRF para los propósitos establecidos. Para ello, se han uti-

lizado muestras provenientes de tres áreas mineras actualmente abandonadas localizadas en Cartagena (Distrito minero de Cartagena-La Unión), la Val d'Aran (Distrito minero de Pontaut) y Osor (Distrito minero de Osor) (ver Figura 2). Durante el período de actividad, en estas áreas, los principales minerales que se extraían eran la galena (PbS) y la blenda (ZnS) para la obtención de Pb y Zn. No obstante, otros elementos minoritarios (Fe, Cd, As, Ni) estaban también asociados con los sulfuros mayoritarios. Por lo tanto, en las muestras objeto de estudio además del Pb y el Zn otros elementos traza como el Cd serán de interés debido a su elevada toxicidad a concentraciones bajas. Información adicional sobre estas zonas mineras se detallará en la descripción de los casos de estudio que se presentaran a continuación. No obstante, se puede obtener información adicional sobre la historia de las operaciones mineras y el estado actual de estas áreas mineras abandonadas en Marguí (2006).

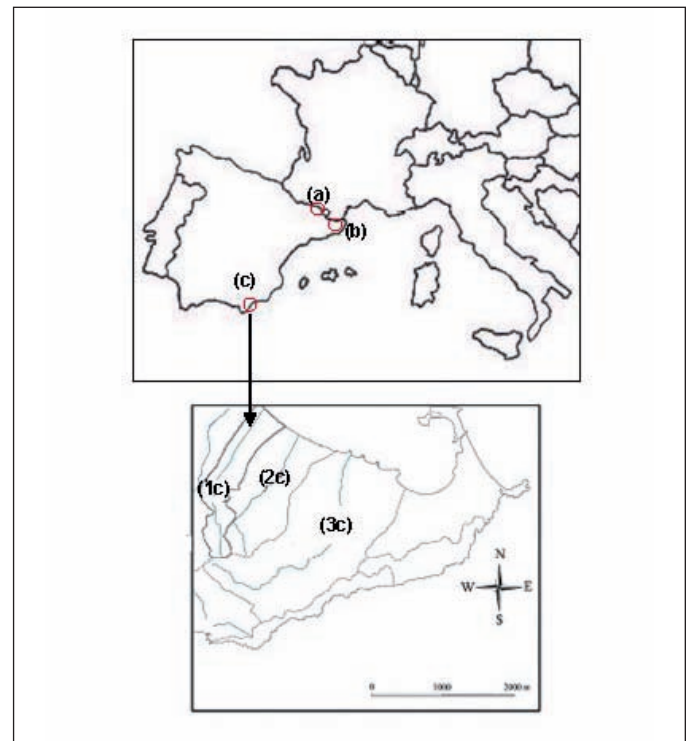


Figura 2. Localización de los distritos mineros relacionados con el presente trabajo: (a) Distrito minero de Pontaut (Val d'Aran), (b) Distrito minero de Osor (Osor), (c) Distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia) con detalle de las ramblas mineras de Beal (1c), Ponce (2c) y Carrasquilla (3c)

Figure 2. Location of the mining districts dealt with in this paper: (a) Mining district of Pontaut (Val d'Aran); (b) Mining district of Osor (Osor); (c) Mining district of Cartagena-La Unión (Murcia) with a detailed view of the ramblas of (1c) Beal, (2c) Ponce and (3c) Carrasquilla

**Casos de estudio**

**(A)- Análisis de residuos mineros, suelos y sedimentos**

Uno de los principales problemas ambientales de la deposición incontrolada de residuos mineros es la dispersión de los metales que contienen en los diferentes compartimentos de los sistemas naturales, tales como suelos y sedimentos. Por este motivo para evaluar la posible movilidad y dispersión de los metales de los residuos mineros y/o la posible contaminación de los suelos y sedimentos de estas áreas es necesaria la determinación del contenido total de metales en este tipo de muestras.

El procedimiento más común de preparación de este tipo de muestras sólidas para su posterior análisis por fluorescencia de rayos-X es mediante la preparación de una perla de fusión o una pastilla (Marguí *et al.*, 2009a). Las perlas de fusión son adecuadas para el análisis de mayoritarios en este tipo de muestras, pero debido a la dilución de la muestra original durante el proceso de formación de la perla no son adecuadas para el análisis de compuestos minoritarios o trazas. En estos casos la muestra se prepara en forma de pastilla prensada a partir de la muestra sólida en polvo (previamente pulverizada y homogenizada). En algunos casos en la preparación de la pastilla se añaden también algunos aditivos como el ácido bórico o metil metacrilato para obtener una mayor compactación.

Siguiendo estos procedimientos se realizó el análisis multielemental por EDXRF de diferentes residuos mineros en balsas de lodos de flotación de la zona de Cartagena-La Unión. Los resultados obtenidos permitieron realizar una primera clasificación de los residuos mineros en función de su peligrosidad. Las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn y Pb en los residuos analizados se compararon con los valores límites según el Real Decreto 1481/2001 y se comprobó que

los residuos de la zona estudiada se podían considerar peligrosos para ser depositados en un vertedero debido a las elevadas concentraciones de Pb, tal y como se puede apreciar en la Tabla 1. Resultados más detallados de esta investigación se pueden consultar en González-Fernández *et al.*, 2007.

Una aproximación similar utilizando un equipo de WDXRF se empleó para estudiar el contenido metálico de sedimentos recogidos en una rambla del mismo distrito minero. En un primer estudio, centrado en el tramo medio de la rambla, se extrajeron sondeos discontinuos en profundidad, mediante el uso de un penetrómetro manual Eijkelkamp, de sedimentos del lecho actual de la rambla (100 cm de profundidad divididos en 12 muestras) y en el dique natural (92 cm de profundidad divididos en 15 muestras). En la Figura 3 se muestran los puntos de muestreo y la variación de contenidos elementales de Pb y Zn en cada uno de los perfiles estudiados. La comparación geoquímica de los dos tipos de sedimentos mostró un contenido de metales significativamente mayor en el sedimento del dique natural en comparación con el del lecho actual de la rambla, además, de una variación de los metales en profundidad mucho más heterogeneidad. Estas diferencias indicaron diferencias significativas en el proceso de acumulación y transporte químico, el papel de los sedimentos de las llanuras de inundación en relación a la acumulación de metales y también a la peligrosidad de la removilización de estos sedimentos durante episodios de lluvia que conduciría a la liberación de grandes cantidades de Pb y Zn al flujo de agua y a los sedimentos de la parte media de la rambla (González-Fernández *et al.*, 2010b).

La posibilidad de obtener información elemental a escala micrométrica en perfiles de suelos y sedimentos mediante la utilización de equipos de  $\mu$ -XRF puede ser realmente interesante en el estudio de la movilidad de los metales a lo largo de la zona no saturada del suelo en las áreas contaminadas por

Muestra	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Residuo-1	460±106	31±5	99±7	8400±70	5814±61
Residuo-2	467±133	27±4	211±7	7810±54	12360±95
<b>Legislación</b>					
Clase-1	0-3000	0-2000	0-6000	0-8000	0-2000
Clase-2	3000-50000	2000-50000	6000-60000	8000-75000	2000-50000

Tabla 1. Concentraciones medias de metales (mg/kg) en dos residuos mineros de balsas de flotación de la zona de Cartagena-La Unión y valores límite según el Real Decreto 1481/2001

Table 1. Average metal concentrations (mg/kg) in tailings ponds in the Cartagena-La Unión area (S.E. Spain) and a comparison with government landfill legislation (Real Decreto 1481/2001)

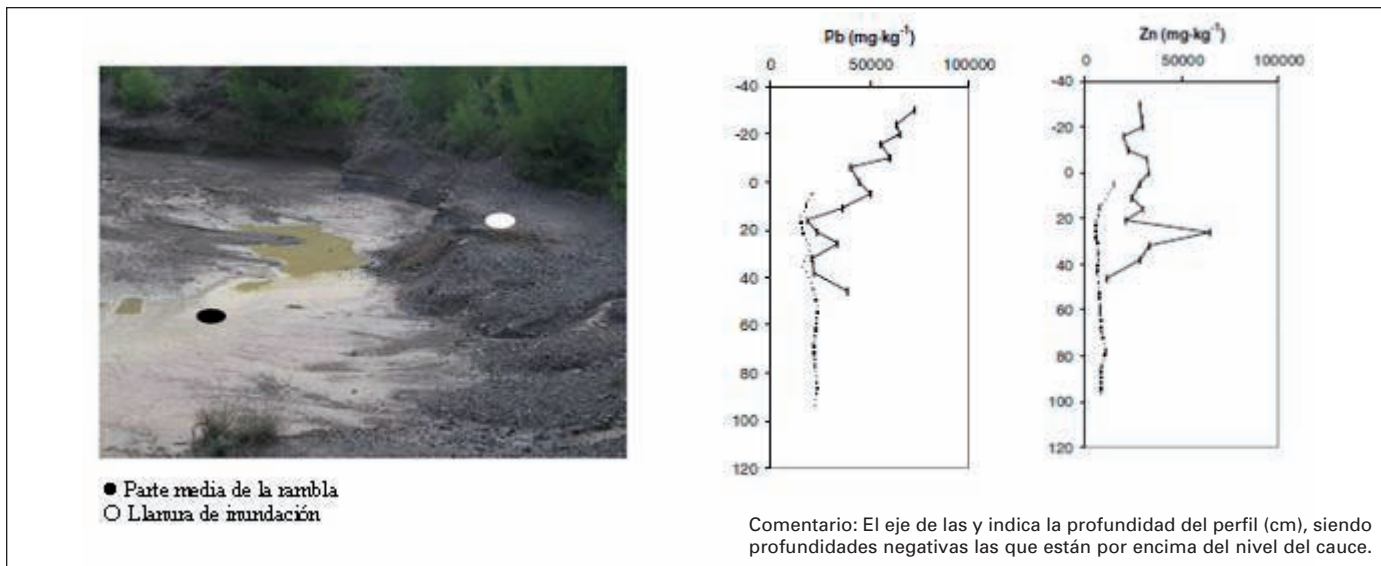


Figura 3. Vista de los puntos de muestreo y la variación de los contenidos de Pb y Zn en cada uno de los perfiles estudiados: sedimento parte media del canal principal de la rambla del Beal (línea discontinua) y sedimento del dique natural (línea continua)  
 Figure 3. View of the sampling points together with the variations in Pb and Zn contents in the solid fraction of discontinuous drilling cores from the overbank (dashed line) and mid-bed course (solid line) sediments

metales (Howe *et al.*, 2003). En este sentido, en un trabajo realizado también en el distrito minero de Cartagena, se estudió el uso de un instrumento de EDXRF con una resolución lateral de 0.1-2 mm para determinar la distribución de Pb y Zn en sondeos continuos de sedimentos (profundidad: 0-35 cm) en la parte intermedia y final de una de las ramblas (ver

Figura 4) (González-Fernández y Queralt, 2010a). En este caso se observó que los niveles de acumulación de metales eran mucho más potentes en la parte media del cauce de la rambla que en la parte inferior. Estas capas de acumulación pueden relacionarse con diferentes episodios de vertido de residuos mineros. Este tipo de análisis directo sobre el perfil del sedi-

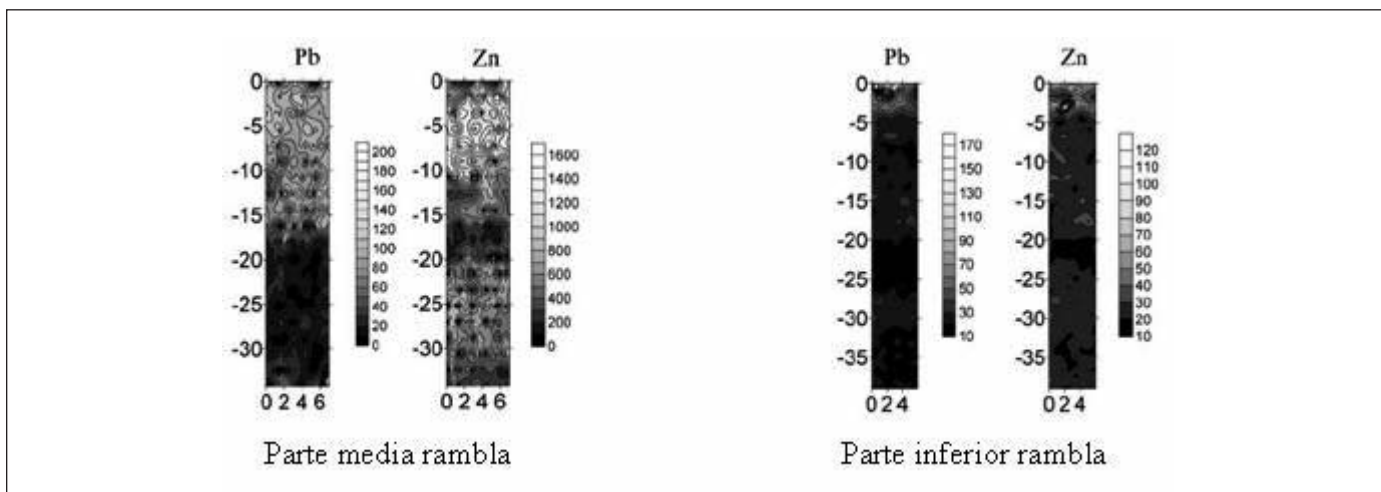


Figura 4. Representación en 2D de las intensidades (cps) de Pb y Zn obtenidas en el análisis de perfiles de sedimentos (0-35 cm) de la Rambla del Beal (canal principal) del distrito minero de Cartagena-La Unión mediante un equipo de EDXRF (haz de 600 µm)  
 Figure 4. Two-dimensional intensity plots (cps) for Pb and Zn obtained via an analysis of sediment profiles (0-35 cm) in a rambla in the Cartagena-La Unión mining district using EDXRF (focal spot: 600 µm)

mento nos permite obtener información a nivel sub-milimétrico, lo que es especialmente importante en el estudio de la acumulación de metales en perfiles de sedimentos en ramblas de zonas áridas, como el distrito minero de Cartagena-La Unión, dónde podemos encontrar aportaciones de metales pequeñas o grandes en función del régimen pluvial.

**(B)- Análisis de muestras vegetales (estudios de fitoremediación)**

Debido a la gran capacidad para acumular metales, algunas especies vegetales han sido ampliamente utilizadas como monitores pasivos (bioindicadores) en áreas contaminadas por metales (p.ej., zonas mineras). Por este motivo y teniendo en cuenta el elevado número de muestras necesarias para evaluar el impacto de las actividades mineras, es necesario el desarrollo de métodos analíticos de elevada productividad para la determinación de metales en matrices vegetales.

Comúnmente, el análisis de matrices vegetales se ha llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopia atómica previa disolución ácida de la muestra. Utilizando esta metodología, para la obtención de resultados analíticos fiables, es necesaria la utilización de un procedimiento de digestión adecuado para cada caso particular. Por ejemplo, algunas especies vegetales tienen un alto contenido en sílice y la adición de HF en el proceso de digestión es necesario para obtener una completa disolución de la muestra (Marguí *et al.*, 2004). No obstante, teniendo en cuenta que en la mayoría de estudios ambientales se utilizan diferentes especies vegetales como indicadores de contaminación de varios elementos, estos procedimientos son en algunos casos inviables. Por este motivo, la utilización de técnicas, como la fluorescencia de rayos-X, que permitan el análisis de muestras sólidas es una buena opción en estos casos.

La forma más habitual de preparación de la muestra vegetal para el análisis mediante XRF es la preparación de una pastilla a partir del material vegetal previamente pulverizado y homogeneizado (Marguí *et al.*, 2009b). En este trabajo se estudió la implementación de estrategias cuantitativas utilizando diversas configuraciones de espectrómetros de XRF (EDXRF, WDXRF, EDPEDXRF) para establecer la capacidad real de la técnica de XRF en la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en especies vegetales utilizadas como bioindicadores.

Los resultados obtenidos mostraron los beneficios de la utilización de las fuentes de rayos-X polarizadas (radiación primaria dispersada mediante un blanco

secundario) para reducir el fondo espectral característico de las matrices orgánicas (incluyendo las muestras vegetales), conduciendo a una mejora de los límites de detección. La aplicación de una metodología analítica basada en EDXRF permitió la cuantificación de ocho elementos (K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr y Pb) a niveles de mg/kg, con una precisión por todos los elementos inferior al 8% y en la mayoría de los casos inferior al 5%, similar a la determinada en las técnicas de espectroscopia atómica (Marguí *et al.*, 2005a). En la Figura 5 se muestran como ejemplo los espectros de EDXRF obtenidos en el análisis de hojas de la especie vegetal *Betula pendula*. Como se puede apreciar, a partir de los espectros obtenidos, se puede distinguir entre una muestra vegetal recogida en una balsa minera (Área de Pontaut, Val d’Aran) y una muestra de la misma especie recogida en un área no influenciada por actividades mineras (zona control), corroborando el proceso de acumulación de metales (Pb, Zn) en las especies vegetales que crecen en las zonas mineras.

La utilidad de WDXRF como herramienta analítica para el análisis multielemental de muestras vegetales fue también evaluada. En este caso, la cuantificación se realizó mediante la utilización de patrones sintéticos de celulosa juntamente con un método de coeficientes de influencia. Se determinaron catorce elementos incluyendo elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, P, S, K, Ca), elementos traza (Mn, Fe, Co, Zn, As) y algunos elementos no esenciales (Pb, Sr) en diferen-

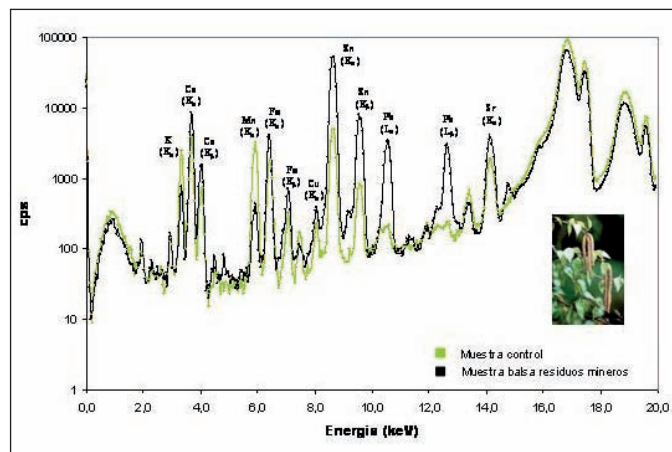


Figura 5. Espectros de EDXRF obtenido en el análisis de las hojas de la especie vegetal *Betula pendula* recogidas en una balsa minera del área de Pontaut (Val d’Aran) y en una zona no influenciada por las actividades mineras (muestra control)

Figure 5. Spectra obtained by EDXRF analysis on leaves (*Betula pendula*) collected from a mining landfill in the Pontaut (Val d’Aran) area and from a sample taken far from the mining activities (control)

tes especies vegetales (Marguí *et al.*, 2005b). Aunque las precisiones de los resultados obtenidos fueron similares a los logrados con la configuración instrumental anterior, los límites de detección fueron superiores especialmente para los elementos pesados. No obstante, mediante WDXRF la determinación de la mayoría de elementos ligeros fue un tanto mejor. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones obtenidas en el análisis de un material de referencia certificado con una matriz vegetal utilizando el método de WDXRF desarrollado. Como se puede apreciar, para la mayoría de elementos las concentraciones determinadas eran estadísticamente iguales a los valores de referencia, lo que indicaba la adecuación del método para el propósito establecido.

Finalmente, una mejora de la sensibilidad instrumental y límites de detección en la determinación de varios elementos traza (Cd, Pb, As, Cu, Fe y Zn) fue conseguida mediante la utilización de un nuevo equipo instrumental basado en radiación polarizada de alta energía (HE-P-EDXRF). Con esta configuración, la determinación del Cd fue posible mediante su línea  $K_{\alpha}$ , mientras que la interferencia mutua del As con el Pb fue resuelta utilizando condiciones específicas de excitación mediante el uso de blancos secundarios de diferentes materiales (Marguí *et al.*, 2006). La utilización de un método de cuantificación basado en parámetros fundamentales (IAEA QXAS) permitió la determinación de Pb, As, Cu, Fe y Zn en ausencia de

materiales de referencia certificados adecuados y para compensar los efectos de auto-atenuación de la propia muestra. Utilizando esta metodología se obtuvieron unos límites de detección para todos los elementos estudiados inferiores a 1 mg/kg. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de 38 muestras vegetales recogidas en el distrito minero de Pontaut (Val d'Aran). Como se puede observar, los metales cuyas concentraciones eran más elevadas en todas las especies fueron el Zn, Pb y Fe, que eran los metales mayoritarios que se extraían en el distrito minero. No obstante, concentraciones apreciables de otros elementos minoritarios pero altamente tóxicos como el Cd y el As también estaban presentes en las muestras vegetales estudiadas, sobretodo en los musgos (*Leucobryum sp.*, *Pleurocarpus sp.*) y hierbas (*Bromus sp.*) con concentraciones máximas de Cd y As de 28 mg/kg y 3 mg/kg, respectivamente. Estos resultados prueban el riesgo que el abandono de las áreas mineras puede suponer para la biota que crece en estas áreas.

En la última década algunas especies vegetales han sido también utilizadas para propósitos de fitoremediación de zonas contaminadas por metales. Para incrementar la eficiencia de esta tecnología es importante el estudio de los procesos de acumulación y distribución de los metales en los tejidos de las plantas, además del estudio de los procesos de interacción que tienen lugar entre las raíces de las plantas

Elemento	Valor certificado (%)	Método WDXRF (%)
Na	1.10 ± 0.06	1.10 ± 0.09
Mg	0.287 ± 0.011	0.272 ± 0.008
Al	0.214 ± 0.0118	0.20 ± 0.01
P	0.083 ± 0.003	0.118 ± 0.004
S	0.32 ± 0.02	0.31 ± 0.01
K	0.85 ± 0.03	0.94 ± 0.03
Ca	2.22 ± 0.07	2.27 ± 0.05
	<b>(mg/kg)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Mn	58 ± 3	54 ± 3
Fe	1020 ± 40	1030 ± 60
Co	0.39 ± 0.03	<0.5
Zn	20.6 ± 1.0	22 ± 1
As	0.95 ± 0.08	<1
Sr	345 ± 7	310 ± 10
Pb	7.1 ± 0.7	7.9 ± 0.7

Tabla 2. Concentraciones obtenidas en el análisis del material de referencia certificado de matriz vegetal GBW07602 (bush branches and leaves) utilizando el método de WDXRF desarrollado. Los valores experimentales están expresados como la concentración media de 3 replicados con la desviación estándar asociada

Table 2. Concentrations obtained in the analysis of registered reference vegetable material GBW07602 (bush branches and leaves) using the WDXRF quantitative method. Values are expressed as the mean of 3 replicates with the associated standard deviation

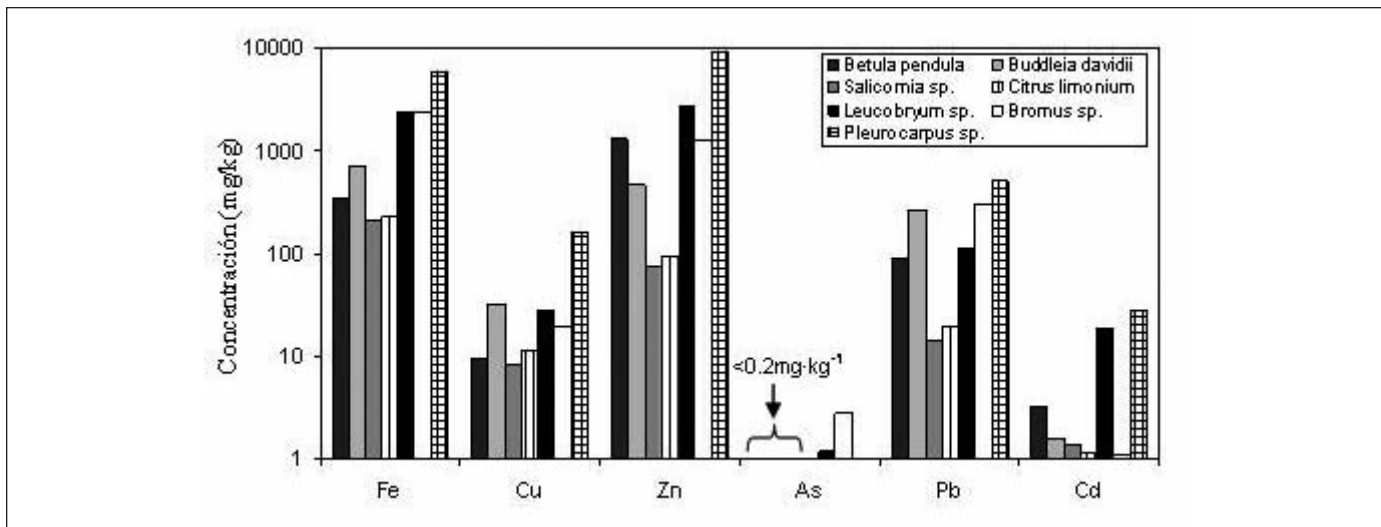


Figura 6. Comparación del contenido medio de metales en diferentes especies vegetales colectadas en el distrito minero de Pontaut (Val d’Aran) utilizando el método de HE-P-EDXRF desarrollado

Figure 6. Comparison of the average metal content for each vegetable species collected at different sites within the mining district of Pontaut (Val d’Aran) and analysed using HE-P-EDXRF

y el suelo (Gardea-Torresdey *et al.*, 2005). Como hemos comentado, la determinación del contenido total de metales en matrices vegetales se puede llevar a cabo mediante espectrometría atómica o fluorescencia de rayos-X, pero para el estudio de la distribución de metales en los tejidos vegetales se requieren de técnicas microanalíticas como la  $\mu$ -XRF. En este sentido, se estudió la posibilidad de utilizar un equipo de EDXRF con una resolución lateral de 0.1-2 mm para determinar la distribución de Pb y Zn en las hojas de la especie *Helianthus annus* (girasoles), que fue seleccionada como especie candidata para la remediación del área minera abandonada de Osor. En la Figura 7 se muestra el esquema del equipo de EDXRF utilizado para tal propósito. Es importante destacar que este instrumento permite el análisis directo de la hoja vegetal sin tratamiento previo alguno. Además, debido a la baja potencia del tubo de rayos-X utilizado (50W) la posibilidad de daño térmico de la muestra es inexistente, evitando posibles problemas de redistribución de los metales al realizar el análisis. Los resultados obtenidos mostraron que las hojas de girasol de la parte inferior de la planta acumulaban cantidades significativas de Pb y Zn en el tiempo (0-3 meses) y que estos metales se acumulaban preferentemente en el peciolo y bordes frontales de la hoja, tal y como se puede apreciar en la Figura 8. Visualmente se comprobó que en estas zonas las hojas presentaban necrosis, seguramente debido a la elevada acumulación de Pb y Zn. Del trabajo realizado se concluyó que la especie *Helianthus annus*

podría ser una buena candidata para propósitos de fitoextracción (Marguí *et al.*, 2009c).

En las zonas mineras abandonadas situadas en áreas áridas o semiáridas la utilización de especies vegetales para revegetar los suelos y evitar procesos de erosión y dispersión de los metales constituye

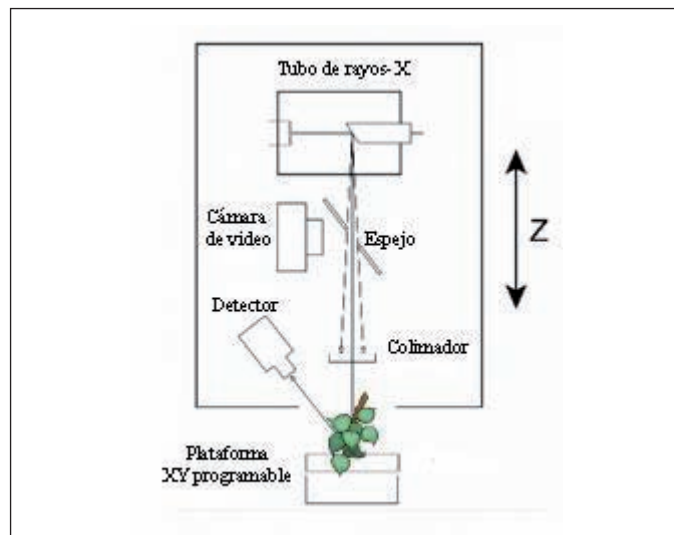


Figura 7. Esquema del instrumento de EDXRF utilizado en el estudio de la distribución de metales en tejidos vegetales (XDAL EDXRF spectrometer, Helmut Fischer GMBH, Germany)

Figure 7. Scheme of the EDXRF instrument used to study metal distribution in vegetable tissues (XDAL EDXRF spectrometer, Helmut Fischer GMBH, Germany)



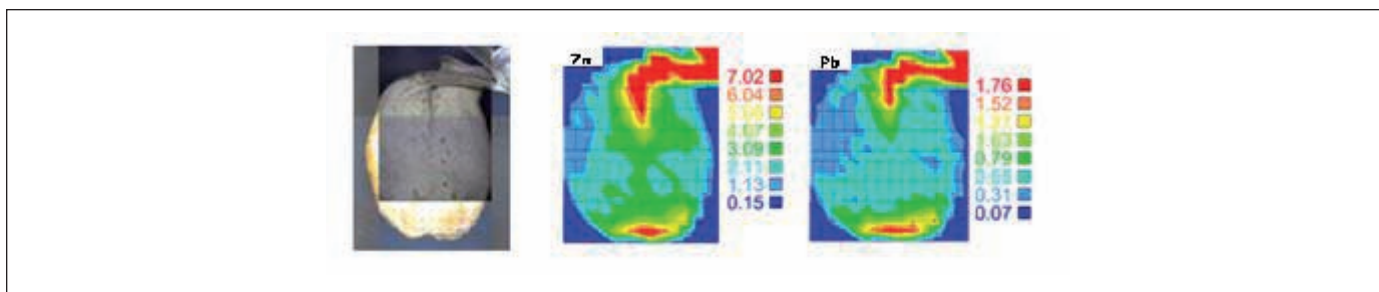


Figura 8. Representación en dos dimensiones de la distribución de Zn y Pb en hojas de girasol mediante el análisis por  $\mu$ -XRF (200 $\mu$ m, 200s/punto, 15x20 puntos)

Figure 8. Two-dimensional mapping of the distribution of Zn and Pb in sunflower leaves, as analysed by  $\mu$ -XRF (200  $\mu$ m, 200 s/points, 15x20 points)

también una técnica de fitorremediación económica y factible. Esta metodología (fitoestabilización) se basa en la utilización de especies vegetales tolerantes que son capaces de inmovilizar los metales a través de sus raíces. Por tanto, será importante el conocimiento de la interfase suelo/raíz para el éxito del proceso de fitoestabilización. En este contexto, se estudió el posible uso de la especie vegetal *Dittrichia viscosa* para la posible fitoestabilización de una zona de escombros mineros en el área de Cartagena-La Unión. Esta especie se caracteriza para tolerar y acumular altas concentraciones de metales (~2000 mg/kg Pb) en sus raíces. No obstante, para obtener información sobre los mecanismos mediante los cuales esta especie acumula el Pb se requirió de un estudio a nivel micrométrico para identificar las especies químicas del Pb en la interfase suelo/raíz mediante el uso de las técnicas de  $\mu$ -XRF y  $\mu$ -XAS con radiación sincrotrón. Mediante el estudio de la especiación del Pb en las partículas de suelo con y sin raíz fue posible determinar cómo la especie vegetal modifica la especiación de Pb en el suelo y por tanto la movilidad y biodisponibilidad de este metal (Isaure *et al.*, 2009).

### **(C)- Análisis de muestras líquidas relacionadas con actividades mineras**

Una de las principales características de las muestras líquidas relacionadas con actividades mineras es el elevado contenido en sales, que puede constituir un problema analítico si se pretende determinar las concentraciones de metales en este tipo de matrices utilizando las técnicas de espectrometría atómica convencionales. Por este motivo, en general, es necesario un proceso de separación y preconcentración de la muestra antes de proceder al análisis.

El análisis directo de muestras líquidas mediante XRF implica también algunas dificultades como la

formación de burbujas durante el proceso de irradiación de la muestra que pueden conllevar a errores importantes en los resultados obtenidos. Además, debido al elevado fondo espectral característico de los líquidos, los límites de detección para la mayoría de metales en este tipo de muestras mediante XRF están en el orden de los mg/L que, en algunos casos, no son adecuados para propósitos ambientales. Por este motivo, se han publicado también estudios donde se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos-X en el análisis de muestras acuosas de matriz compleja con una previa preconcentración de la muestra (Marguí *et al.*, 2010a). No obstante, muchos de los procedimientos de preconcentración publicados implican un tratamiento largo y considerable de la muestra que no es factible en estudios ambientales donde usualmente se requiere de un elevado número de muestras a analizar. Por este motivo, en un primer estudio realizado, estudiamos la aplicación de un método de preconcentración muy sencillo para el análisis de lixiviados acuosos de sedimentos recogidos en una de las ramblas de la zona minera de Cartagena-La Unión. El método consistía en un procedimiento de secado de unos mililitros de muestra (6 mL) en una cubeta para el posterior análisis mediante WDXRF (González-Fernández *et al.*, 2009). Utilizando esta aproximación se obtuvo información multielemental de las muestras de estudio con unos límites de detección asociados de entre 0.005 a 0.1 mg/L, que eran adecuados teniendo en cuenta los niveles máximos establecidos por la US-EPA para este tipo de muestras. Además, los valores obtenidos mediante el método WDXRF desarrollado y los obtenidos mediante la técnica de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) fueron similares para los elementos de número atómico superior a 25 (ver la Tabla 3). Por tanto, utilizando este método analítico sencillo y económico se puede obtener una primera aproximación de la composición ele-

Elemento	Lixiviado-1		Lixiviado-2	
	WDXRF	ICP	WDXRF	ICP
Mn	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	8.0 ± 0.2	10.38 ± 0.15
Fe	1.8 ± 0.1	n.d	n.d	n.d
Co	0.19 ± 0.01	0.006 ± 0.001	0.23 ± 0.05	0.28 ± 0.02
Ni	0.63 ± 0.01	0.019 ± 0.001	0.73 ± 0.1	0.42 ± 0.1
Cu	n.d	0.010 ± 0.001	2.23 ± 0.04	1.77 ± 0.12
Zn	175.4 ± 0.2	203 ± 2	305 ± 5	292 ± 12
Pb	2.55 ± 0.02	1.78 ± 0.28	1.30 ± 0.02	3.75 ± 0.15

Tabla 3. Comparación de las concentraciones de metales obtenidas en el análisis de lixiviados acuosos de sedimentos procedentes de la zona minera de Cartagena-La Unión utilizando el método de WDXRF desarrollado y la técnica de ICP-OES

Table 3. Comparison of concentrations of metals obtained from an analysis of aqueous leached substances from sediments in the Cartagena-La Unión mining area using the WDXRF method and the ICP-OES technique

mental de los lixiviados objetos de estudio. Es de esperar que este mismo procedimiento pudiera ser también utilizado para el análisis de muestras líquidas en ambientes mineros como las aguas ácidas de mina.

En un segundo bloque de estudios nos centramos en el desarrollo de sistemas de preconcentración para la determinación selectiva de Cd en muestras salinas. En este caso, se prepararon unas capas finas activadas (membrana) con un agente extractante aniónico comercial (Aliquat 336) para extraer el Cd presente a la muestra acuosa, para su determinación mediante un equipo de HE-P-EDXRF. Los experimentos de preconcentración consistían en poner en contacto 200 mL de la disolución acuosa salina con la membrana con agitación continua durante un período optimizado de tiempo. Al final del experimento, la membrana cargada con el Cd era separada de la muestra acuosa, limpiada con agua bidestilada, seca y analizada por XRF. El límite de detección para el Cd utilizando este procedimiento fue de 0.7 µg/L y el rango lineal de trabajo de 5-600 µg/L (Marguí *et al.*, 2008). En la Figura 9 se puede apreciar los beneficios de utilizar el procedimiento de preconcentración descrito para la determinación de trazas de Cd. Este procedimiento de preconcentración fue también aplicado en la determinación de otros metales (Cr(VI), Pd(II) y Pt(IV)) en muestras acuosas complejas (Fontàs *et al.*, 2009). Por tanto, la determinación de trazas metálicas en muestras acuosas procedentes de actividades mineras se puede llevar a cabo utilizando XRF con una previa preconcentración de la muestra. No obstante, es importante tener en cuenta que este procedimiento de preconcentración es selectivo para el metal de interés y por tanto no obtenemos información de la composición multielemental de la muestra.

Otra opción para el análisis de muestras acuosas es la utilización de la técnica de fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF). Esta técnica es una

variante de la EDXRF en la que el haz de rayos-X incide con un ángulo muy pequeño sobre la muestra (~0.1°). Por lo tanto es una técnica específica para el análisis de capas finas (como unos µL de muestra secados sobre un reflector) (Streli, 2006). En el campo de los líquidos, normalmente la TXRF ha sido aplicada en el análisis de muestras acuosas con un bajo contenido salino (aguas de lluvia, aguas potables, etc.). Para el análisis de muestras acuosas más complejas, en algunos casos es necesario también un proceso de tratamiento de la muestra para evitar problemas de análisis debido a la formación de cristales en el proceso de secado de los µL de muestra necesarios. No obstante, un estudio realizado en el análisis de muestras acuosas complejas (con un alto contenido de sales), mostró que se pueden obtener resultados bastante aceptables para la determinación de

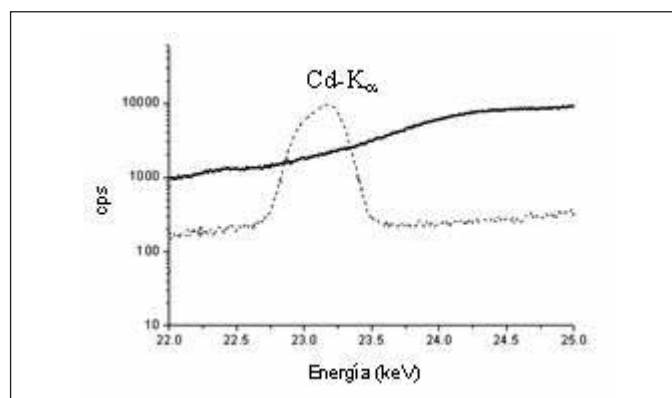


Figura 9. Comparación de los espectros de HE-P-EDXRF obtenido en el análisis directo de una muestra acuosa salina con un contenido de Cd de 600 µg/L (línea continua) y después del procedimiento de preconcentración desarrollado (línea discontinua)

Figure 9. Comparison between the HE-P-EDXRF spectrum obtained by direct analysis of a saline liquid sample containing 600 µg/L of Cd (solid line) and that obtained after the pre-concentration step (dashed line)

Elemento	Direct TXRF analysis	ICP-MS/ICP-OES	Direct TXRF analysis	ICP-MS/ICP-OES
Water sample-1				
Fe	0.62 ± 0.14	1.03 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.97 ± 0.1
Ni	0.45 ± 0.07	0.474 ± 0.001	0.23 ± 0.01	0.265 ± 0.003
Cu	0.39 ± 0.03	0.44 ± 0.01	0.31 ± 0.06	0.397 ± 0.003
Zn	1.86 ± 0.15	1.90 ± 0.02	n.d	n.m
Sn	11.0 ± 0.8	13.3 ± 0.7	n.d	n.m
Pb	0.16 ± 0.02	0.09 ± 0.03	n.d	n.m
Water sample-2				
Cr	12.5 ± 0.3	12.6 ± 1.0	n.d	n.m
Fe	88.9 ± 0.9	99.0 ± 2.0	n.d	n.m
Ni	93.8 ± 0.8	82.0 ± 3.0	0.22 ± 0.02	0.17 ± 0.04
Cu	27.1 ± 0.3	27.9 ± 0.8	n.d	n.m
Zn	453.3 ± 3.1	389.0 ± 2.0	0.62 ± 0.03	0.59 ± 0.02
Pb	0.93 ± 0.03	n.m	n.d	n.m

Tabla 4. Concentraciones de metales (mg/L) determinadas mediante el análisis directo con TXRF de una muestra residual líquida y comparación con los resultados obtenidos mediante ICP-OES y ICP-MS. Los resultados se expresan como media de dos replicados con la desviación estándar asociada

*Table 4. Metal concentrations (mg/L) determined by direct analysis with XRFs of a waste-water sample and comparison with the results obtained by ICP-OES and ICP-MS. Results are expressed as the mean of two replicates with the associated standard deviation*

metales depositando directamente 20 µL de muestra sobre un reflector de cuarzo con un tiempo de análisis de 1000 s, tal y como se puede observar en la Tabla 4 (Marguí *et al.*, 2010b). El hecho de que el análisis se pueda llevar a cabo directamente sobre la muestra acuosa de matriz compleja es un aspecto realmente útil para un primer monitoreo de las concentraciones de metales presentes en las muestras de estudio. Otra ventaja adicional del sistema es la información multielemental de la muestra que puede ser realmente interesante en estudios de contaminación ambiental por metales.

## Conclusiones

En esta contribución se han presentado algunas aplicaciones de metodologías analíticas centradas en el uso de la técnica de fluorescencia de rayos-X para la determinación de metales en diferentes tipos de muestras relacionadas con el estudio del impacto de las áreas mineras abandonadas.

Los resultados obtenidos demuestran los beneficios de las metodologías desarrolladas para el análisis de suelos, residuos, sedimentos, muestras vegetales y aguas relacionadas con las actividades mineras, respecto al uso de las técnicas más habituales (espectrometrías de emisión o absorción atómica) utilizadas en el análisis de metales en muestras ambientales. Entre estas ventajas es importante resaltar la posibilidad de realizar el análisis directamente o con una preparación mínima de la muestra,

que es realmente importante en estudios ambientales en los cuales se requiere del análisis de un gran número de muestras. Además, los límites de detección obtenidos en las metodologías de XRF presentadas son suficientes para la determinación de metales en las muestras estudiadas, teniendo en cuenta los niveles máximos establecidos por algunas agencias ambientales. Es importante también comentar la posibilidad de obtener información de la distribución y acumulación de metales a nivel micrométrico mediante el uso de técnicas de µ-XRF, que puede ser de gran ayuda en el estudio, por ejemplo, de la movilidad de los metales a lo largo de la zona no saturada del suelo en las áreas contaminadas por metales.

De los resultados obtenidos en relación a las concentraciones de metales en las muestras estudiadas se puede deducir también el riesgo de la dispersión de metales en áreas mineras abandonadas, provenientes de la deposición incontrolada de los residuos mineros.

## Glosario

- AAS: Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica).
- EDXRF: Energy Dispersive Polarised-beam X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías y radiación polarizada).
- EDXRF: Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías).

- EPMA: Electron Probe Micro-Analyzer (Microanalizador con sonda de electrones)
  - ETAAS: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica).
  - FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica con llama).
  - HE-P-EDXRF: High-Energy Polarized-beam Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías y radiación de alta energía polarizada).
  - IAEA-QXAS: International Atomic Energy Agency-Quantitative X-ray Analysis Software (Agencia internacional de la energía atómica-Software para el análisis cuantitativo por rayos-X).
  - ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (Espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo).
  - ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo).
  - LA-ICP-MS: Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo y ablación láser).
  - m-XRF: micro X-ray Fluorescence (Micro fluorescencia de rayos-X)
  - m-XAS: micro X-ray Absorption (Micro absorción de rayos-X)
  - PIXE: Proton Induced X-ray Emission (Emisión de rayos X con fuente de protones).
  - SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry (Espectrometría de masas de iones secundarios).
  - S-XRF: Synchrotron X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con fuente sincrotrón).
  - TXRF: Total reflection X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con reflexión total).
- Environmental Protection Agency (EPA). *Method 6200. Field portable X-ray fluorescent spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*, 03/11/2010, <http://www.epa.gov/osw/hazard/test-methods/sw846/pdfs/6200.pdf>
- Fontàs, C., Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009. Improvement approaches for the determination of Cr(VI), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation. *X-Ray spectrometry*, 38, 9-17.
- Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., de la Rosa, G. and Parsons, J.G. 2005. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal distribution of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1797-1810.
- González-Fernández, O., Queralt, I., Carvalho, M.L. and Garcia, G., 2007. Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Part B*, 262, 81-86.
- González-Fernández, O., Marguí, E. and Queralt, I. 2009. Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 184-190.
- González-Fernández, O. and Queralt, I. 2010a. Fast elemental screening of soil and sediments profiles by small spot Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF): Application to mining sediments geochemistry. *Applied Spectroscopy*, 64, 1044-1053.
- González-Fernández, O., Jurado-Roldan, A.M. and Queralt, I. 2010b. Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi (Cartagena-La Union mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk. *Water, air and soil pollution* (Accepted, in press, DOI 10.1007/s11270-010-0458-1)
- Howe, J.A., Loeppert, R.H., Deroose, V.J., Hunter, D.B. and Bertsch, P.M. 2003. Localization and speciation of chromium in subterranean clover using XRF, XANES and EPR spectrometry. *Environment Science and Technology* 37, 4091-4097.
- Isaure, M-P., Marguí, E. and Roman-Ross, G. 2009. *Influence of Dittrichia viscosa on lead immobilization in post-mining areas: A Pb speciation study at the soil/root interface*. Paul Scherrer Institut (PSI). SLS Management. Proposal ID:20090924.
- Liqiang Luo, H.C.H. 2009. Editorial.Special issue: XRS in environmental and geochemical science. *X-Ray Spectrometry* 38(2009)1-2.
- Marguí, E., Salvadó, V., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2004. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta* 524, 151-159.
- Marguí, E., Queralt, I., Cravalho, M.L. and Hidalgo, M. 2005a. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. *Analytica Chimica Acta* 549, 197-204.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Proyectos: PPO2001-2100-C04, CGL2004-05963-C04-03/HDI, CGL2007-66861-C4) y por el programa "Consolider Ingenio 2010" (Proyecto: CSD2006-00044).

## Referencias

Beckhoff, B., Kannigie er, B., Langhoff, N., Wedell, R. and Wolff, H. 2006. *Handbook of practical X-ray fluorescent analysis*. Springer-Verlag, Berlin.

- Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2005b. Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 1363-1372.
- Marguí, E., Padilla, R., Hidalgo, M., Queralt, I. and Van Grieken, R. 2006. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrometry*, 35, 169-177.
- Marguí, E. 2006. *Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments*. Doctoral Thesis. University of Girona.
- Marguí, E., Fontàs, C., Van Meel, K., Van Grieken, R., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2008. High-Energy polarized beam energy dispersive X-ray fluorescence analysis combined with activated thin layers for Cd determination at trace levels in complex environmental liquid samples. *Analytical Chemistry*, 80, 2357-2364.
- Marguí, E. 2009. *Metal dispersal around mining environments. Basics, concepts and analytical methodologies*. VDM-Verlag, Germany (ISBN:978-3-639-13617-3).
- Marguí, E., Queralt, I. and Van Grieken, R. 2009a. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. In Mayers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley & Sons.
- Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009b. Application of X-ray fluorescence spectrometry to metal determination and quantitation in vegetation material. *Trends in Analytical Chemistry* 28, 362-372.
- Marguí, E., Jurado, A., Pardini, G., Gispert, M., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009c. Application of EDXRF instrumentation in phytoremediation activities around metal mines. *Applied Spectroscopy* 63, 1396-1402.
- Marguí, E., Van Grieken, R., Fontàs, C., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2010a. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques. *Applied spectroscopy reviews* 45, 179-205.
- Marguí, E., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2010b. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence instrumentation. *Chemosphere* 80, 263-270.
- Prasad, M.N.V. and Hagemeyer, J. 1999. *Heavy metals stress in plants. From molecules to ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin.
- Streli, C. 2006. Recent advances in TXRF. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 473-489.
- Van Grieken, R. and Markowicz, A.A. 2002. *Handbook of X-ray spectrometry*. Marcel Dekker, Inc. New York.

Recibido: noviembre 2010

Revisado: enero 2011

Aceptado: febrero 2011

Publicado: abril 2011

