



TÍTULO

**MOVILIDAD DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN
FOSFOYESO
MOBILITY OF NATURAL RADIONUCLIDES IN
PHOSPHOGYPSUM**

AUTORA

Elisa Rodríguez López

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2016

Director/Tutor	Dr. Juan Pedro Bolívar Raya
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial en Tecnología Ambiental (2014/15)</i>
ISBN	978-84-7993-703-4
©	Elisa Rodríguez López
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2015



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadador (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
 - **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
 - **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
-
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
 - *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
 - *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*

MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Trabajo de Investigación

MOVILIDAD DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN FOSFOYESO

MOBILITY OF NATURAL RADIONUCLIDES IN PHOSPHOGYPSUM

Autora:

Elisa Rodríguez López

Director:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya



Diciembre 2015.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos.....	8
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
2.1. Muestreo.....	8
2.2. Procedimiento de Extracción Secuencial BCR.....	9
2.3. Método Radioquímico.....	12
2.3.1. Aislamiento de los Emisores Alfa de Interés: Método TBP.....	13
2.3.2. Sistema de Espectrometría Alfa.....	16
2.3.3. Cálculo de la Concentración de Actividad e Incertidumbre	21
2.3.4. Control de Calidad.....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 Puesta a punto y validación del Procedimiento BCR.....	24
3.2. Aguas Intersticiales.....	29
3.3. Movilidad de Radioelementos.....	31
3.3.1. Concentraciones de Actividad.....	31
3.3.2. Cocientes de Actividad.....	34
3.3.3. Polonio-210.....	37
3.3.4. Isótopos de uranio.....	39
3.3.5. Isótopos de torio.....	42
4. CONCLUSIONES.....	44
5. REFERENCIAS.....	47
6. ANEXOS.....	53

1. INTRODUCCIÓN

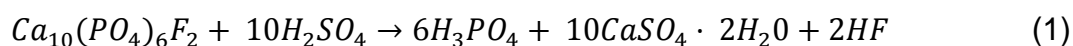
Los niveles de contaminación ambiental en los diferentes medios (atmósfera, aguas, suelos, etc.), han experimentado un notable incremento desde los inicios de la revolución industrial, allá por la segunda mitad del siglo XVIII.

Fue durante la segunda mitad del siglo XIX cuando se instalaron en España un gran número de industrias, siendo la Comunidad Autónoma de Andalucía, una de las regiones elegidas para el desarrollo de su capacidad industrial. Concretamente, fue seleccionada la provincia de Huelva (localizada al Sur Oeste de España), ya que en su Cuenca Minera, se encuentra una de las mayores zonas de concentración de sulfuros masivos a nivel mundial, con una longitud de unos 200 km y una anchura de 40 km aproximadamente.

Más tarde, en 1964 se construye un complejo industrial en los alrededores de la ciudad de Huelva. Posteriormente, en 1967, se inicia la producción de ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados para uso agrícola a partir de rocas fosfóricas sedimentarias.

El proceso industrial de producción de ácido fosfórico comienza con la molienda de la materia prima, y posteriormente se somete a una disolución mediante un “tratamiento húmedo” con ácido sulfúrico (H_2SO_4). De esta forma, durante el proceso se obtiene, por un lado, ácido fosfórico, mientras que por el otro, se forma un sub-producto compuesto principalmente por sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) conocido comúnmente como fosfoyeso (FY).

El proceso químico de disolución al que es sometido la roca fosfatada, puede resumirse mediante la siguiente reacción:



Durante el proceso industrial de producción de ácido fosfórico (AF) se emplean rocas fosfatadas o fosforita. Se trata de una roca sedimentaria no detrítica que contiene elevadas concentraciones de minerales fosfatados. Concretamente, las rocas fosfatadas sedimentarias que se trataban en las plantas de Huelva procedían en su mayoría de Marruecos, las cuáles se caracterizan por contener una alta concentración de radionucleidos naturales procedentes de la serie radiactiva natural ^{238}U (Rutherford et al., 1994; Azouazi et al., 2001).

Las concentraciones típicas de ^{238}U en estas rocas se encuentran en un rango entre los 700-2600 Bq kg $^{-1}$ (Mas et al., 2006), mientras que las de Marruecos están en torno a los 1500 Bq kg $^{-1}$, siendo estas unas 50 veces superiores a las de un suelo que no haya sufrido alteraciones (UNSCEAR, 2000; Betti et al., 2004). El ^{238}U presente en la roca fosfatada, se encuentra normalmente en equilibrio secular con el resto de radioisótopos. Durante el proceso de producción del ácido fosfórico, este equilibrio se rompe de manera que todos los radioelementos presentes en la roca fosfatada se distribuyen en los productos finales (principalmente ácido fosfórico y fosfoyeso), en función de su comportamiento químico. Aunque el fraccionamiento de radionucleidos depende considerablemente del proceso químico particular de cada industria y de la composición mineral de acuerdo con su origen, se ha estimado que más del 95% del ^{226}Ra y el ^{210}Pb - ^{210}Po presentes en las rocas sedimentarias se trasfiere al fosfoyeso, los isótopos de torio también lo hacen en una elevada proporción (70%), mientras que el porcentaje de uranio que pasa a los productos finales es bastante menor (< 20%) (Guimond y Hardin, 1989; Bolívar et al., 1996; 2009). El esquema de desintegración de las tres series radiactivas naturales puede verse con más detalle en los Anexos 1, 2 y 3 de este trabajo.

Por tanto, el fosfoyeso generado presentará un elevado contenido en impurezas, tales como óxido de fósforo (P_2O_5), fluoruros, compuestos orgánicos, metales pesados y radionucleidos (Martínez-Sánchez et al., 2014). Esto, impide su aprovechamiento en el proceso industrial por lo que históricamente se han almacenado en pilas próximas a las plantas de producción o vertidos directamente en sistemas acuáticos adyacentes (Dueñas et al., 2010).

Hasta el año 1997, en torno al 20% del total de fosfoyeso formado se descargaba directamente a la Ría del Odiel, que forma parte del estuario de Huelva, mientras que el 80% restante, se transportaba en suspensión con agua marina (15-20% de FY y resto de agua marina tomada del estuario), desde el complejo industrial hasta las zonas localizadas en las marismas del río Tinto (a unos 1-4 km de distancias de las plantas de producción de ácido fosfórico, dependiendo del punto activo de la balsa) y se disponían directamente sobre la marisma. Una vez que el FY decantaba, el agua utilizada para el bombeo del residuo era vertida directamente sobre el estuario del río Tinto. Durante el periodo de 1998 a 2010, la empresa sustituyó este sistema por un circuito cerrado, donde la corriente de agua empleada para el desplazamiento del fosfoyeso era recuperada y reutilizada para el proceso de producción de ácido

fosfórico (Aguado et al., 2004). Se estima por la Junta de Andalucía que este nuevo sistema de gestión del fosfoyeso redujo la carga contaminante liberada al estuario de Huelva en más de un 95% (Aguado et al., 2004).

Finalmente, la producción de ácido fosfórico mediante “tratamiento húmedo” cesó el 31 de diciembre de 2010, como consecuencia de la sentencia emitida por la Audiencia Nacional de 27 de junio de 2007, en la que se consideraba caduca la concesión a las plantas para seguir depositando fosfoyesos en la ría de Huelva. Es por tanto en este momento en el que se detiene la generación de fosfoyeso (Pérez-López, 2011).

Durante los 45 años en los que se desarrolló la actividad de producción de ácido fosfórico, los fosfoyesos se han acumulado en pilas que alcanzan unos 5 metros de altura y cubren una extensión de unas 1000 ha aproximadamente, donde se encuentran expuestos a los diferentes procesos meteorológicos (Figura 1). Las industrias de producción de fertilizantes fosfatados de Huelva producían cada año grandes cantidades de fosfoyeso (en torno a unos $2.5 \cdot 10^6$ toneladas), estimándose en 100 millones de toneladas la cantidad total de FY almacenado en las balsas localizadas en la margen derecha de la desembocadura del río Tinto. Esta zona de estuario se encuentra en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, y presenta un alto valor ecológico, recibiendo las marismas del Odiel la designación de Reserva de la Biosfera de la UNESCO el 21 de abril de 1983, consecuencia de la gran diversidad de comunidades orníticas que acoge, así como la importante presencia de vegetación halófila. (Pérez-López et al., 2007).

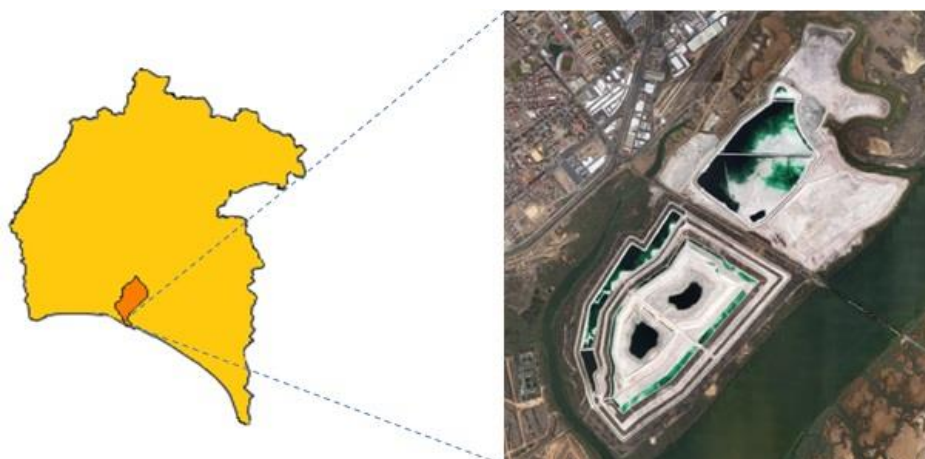


Figura 1. Localización de las balsas de fosfoyeso en la Ría de Huelva.

La presencia de los fosfoyesos en el medio puede ocasionar importantes problemas ambientales asociados a emisiones de contaminación química y radiactiva, tanto al medio acuático como el atmosférico (Mas et al., 2006;

Borrego et al., 2007; Dueñas et al., 2007; Taybi et al., 2009). Los procesos de lixiviados pueden provocar la transferencia de aquellos elementos presentes en la matriz del residuo hacia las masas de agua de las zonas adyacentes, pudiendo ser asimilados de esta forma por los organismos e introducidos en la cadena trófica (Rutherford et al., 1994; Al-Masri et al., 1999).

El emplazamiento afectado se encuentra dividido en cuatro grandes depósitos diferenciados entre sí y que se encuentran integrados en el gran sistema de estuarios de la desembocadura del río Tinto (Figura 2).

La “Zona 1” (Figura 2) se asienta sobre las Marismas del Pinar. Presenta una extensión de 450 ha, y se estima que la cantidad de fosfoyeso sobre la misma es de $12 \cdot 10^6$ toneladas. Fue la primera región en ser sometida a los procesos de restauración. Estas labores fueron desempeñadas por la Junta de Andalucía durante el año 1990, a objeto de minimizar tanto el impacto visual como el impacto ambiental asociado al vertido. La clausura se llevó a cabo mediante la cobertura del material con una capa de suelo de 30 cm de espesor y posterior incorporación de especies vegetales (Mas et al., 2001, 2006).

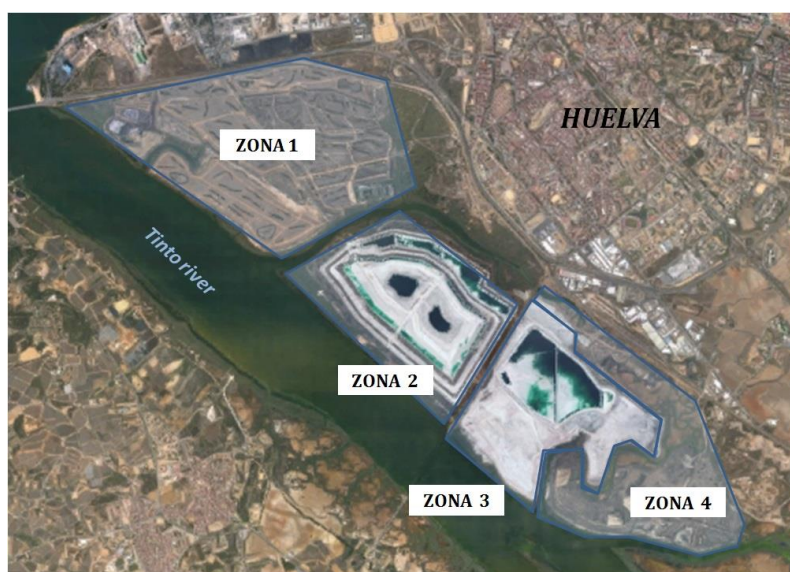


Figura 2. Ubicación de las zonas afectadas por pilas de fosfoyeso junto a la ciudad de Huelva (año 2015).

La “Zona 2” (Figura 2) se encuentra en las Marismas del Rincón. Ocupa unas 270 ha y el fosfoyeso llegaba hasta allí mezclado con agua de mar a través de un sistema de recirculación. El fosfoyeso era desechado sobre la marisma, mientras que el agua era reutilizada en los procesos de producción de ácido fosfórico. Aquí, las balsas alcanzan alturas entorno a los 15 m. Como medida

de minimización del impacto visual, se cubrieron los laterales de la pila de FY con vegetación. No obstante, la mayor parte del material permanece aún sin revegetar.

La “Zona 3” (Figura 2) pertenece a las Marismas de Mendaña. Es la más pequeña de las 4 regiones afectadas, con una extensión de unas 180 ha aproximadamente. Se encuentra muy próxima a la Zona 2, pues su utilización estaba destinada al depósito de FY una vez que la mencionada región 2 hubiese sido completada. Las balsas de material en esta zona no presentan ningún tipo de cobertura, estando el material completamente expuesto.

Por último, la “Zona 4” (Figura 2) se localiza en las Marismas del Polvorín. Al igual que la “Zona 1”, esta área también fue sometida a labores de restauración. Para la clausura se dispusieron sobre el FY tres capas con materiales de distinta naturaleza. En primer lugar, se emplearon residuos derivados de la construcción. Sobre esta capa, se añadió una segunda capa compuesta por diferentes tipos de residuos industriales inertizados. Por último, se empleó una capa de suelo que permitiera el desarrollo de una cubierta vegetal, tal y como se describió en la Zona 1. El conjunto de estas tres capas tenían un espesor de al menos 1 metro de altura.

Aunque se han restaurado unas 550 ha de marisma aproximadamente, alrededor del 50% de las balsas de fosfoyeso continúan sin tratar. Las pilas de fosfoyesos descubiertas (o “desnudas”) y en contacto directo con la marisma, se encuentran expuestas de forma permanente a fenómenos de precipitación o fluctuaciones en el nivel del mar, por lo que los elementos contenidos en el FY podrían disolverse y ser transportados hasta las aguas.

Los riesgos radiológicos y químicos dependerán de la capacidad del FY almacenado para liberar contaminantes al medio ambiente (Pérez et al., 2010). En estudios anteriores desarrollados sobre las balsas de fosfoyeso se han realizado la caracterización radiactiva del material. Sin embargo, el potencial de contaminación no depende del contenido total de radionucleidos, sino del contenido de radionucleidos móviles. En las condiciones ambientales habituales en las que está expuesta la balsa de fosfoyeso, sólo una proporción del contenido total de los contaminantes serán móviles y/o biodisponibles. Se entiende por movilidad a la capacidad de un elemento extenderse hacia otros sistemas próximos a él. La movilidad de un elemento no dependerá tan sólo de su especiación química, sino que parámetros tales como el pH, materia

orgánica, carbonatos, minerales de la arcilla, etc. pueden estar relacionados con la movilidad de un contaminante contenido en un determinado material.

Podría evaluarse el riesgo asociado a un contaminante (movilidad, biodisponibilidad) mediante el uso de procedimientos secuenciales de extracción que aporten evidencias cualitativas acerca de la forma en la que un radioelemento se encuentra asociado a la matriz sólida donde se encuentra presente (Peña et al., 2003). Si bien la extracción secuencial no conduce a una especiación química completa, sí puede proporcionar información práctica sobre el comportamiento de un elemento como contaminante, pues permite relacionar los elementos asociados a los componentes del suelo o residuo con su movilidad y por tanto, al modo en el que podrían liberarse al medio acuático para ser finalmente incorporado por los organismos (Galán y Romero, 2008).

El uso de procedimientos de extracción secuencial para el estudio de contaminantes en el medio ambiente se encuentra muy extendido (Ptistisêk et al., 2001). Estos procedimientos, se basan en las propiedades del agente extractante empleado para lixiviar selectivamente las formas químicas de determinados elementos presentes en la matriz de interés, obteniendo con ello, varias fracciones. La finalidad de estas fracciones es siempre determinar la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza.

Este tipo de procedimientos, aparecen ampliamente descritos en la literatura desde los años sesenta y han sido constantemente actualizados y modificados con el objetivo de mejorar su eficiencia. Uno de los protocolos más populares es el desarrollado por Tessier et al. (1979). Tessier propuso un método de extracción secuencial mediante el uso de reactivos que permitirían obtener información acerca del grado de movilidad y transporte de los metales potencialmente tóxicos en diferentes condiciones de lixiviación mediante el uso de reactivos menos agresivos pero muy específicos en las etapas iniciales y progresivamente más destructivos y de menor especificidad en las fases subsecuentes (Leleyter, 2012). Este procedimiento se constituye de 5 etapas:

Fracción 1. Intercambiable. Los metales en esta fracción se encuentran asociados a los constituyentes mayoritarios de los sedimentos (arcillas, óxidos de hierro, óxidos de manganeso, ácidos húmicos, etc.).

Fracción 2. Ligada a carbonatos. Los metales podrían estar asociados a carbonatos, siendo esta fracción susceptible a cambios de pH.

Fracción 3. Asociada a óxidos de hierro y manganeso. Los elementos oxidados de los suelos y sedimentos muestran gran afinidad en la captación de elementos metálicos traza y son termodinámicamente inestable bajo condiciones anóxicas.

Fracción 4. Ligada a materia orgánica. Los metales traza pueden aparecer ligados a varias formas material orgánica.

Fracción 5. Residual. Los elementos ligados a la fracción residual no se solubilizan fácilmente, por lo que para movilizar estos elementos, será necesario someter a la digestión del sólido residual utilizando ácidos fuertes a elevadas temperaturas.

Tras la publicación de este esquema operativo diseñado por Tessier, se han desarrollado multitud de trabajos con el objetivo de verificar la validez de los resultados obtenidos, aplicando el procedimiento en diferentes materiales sólidos. No obstante, este procedimiento presentaba importantes limitaciones: falta de especificidad en la extracción de los elementos, falta de reproducibilidad, elevado riesgo de contaminación de la muestra (se incrementa al aumentar el número de pasos), etc. Es por ello, que muchos otros trabajos se enfocaron en el desarrollo de procedimientos de extracción secuencial alternativos (Quevauviller et al., 1994; Ure et al., 1995).

El avance más significativo se produjo en 1987, cuando un grupo de expertos del *Community Bureau of Reference* ("BCR") de la Comisión Europea desarrolla un método de extracción secuencial dirigido a la armonización de los procedimientos de extracción (Mossop y Davidson, 2003). No obstante, las inconsistencias resultantes de la aplicación de este procedimiento para la extracción de elementos trazas, dan lugar a diferentes investigaciones (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999). De estos estudios, se extraen recomendaciones que permiten el desarrollo de un procedimiento BCR optimizado (1999), además de la producción de un nuevo material de referencia (BCR-701). Dicho material, presenta certificados los valores de concentración de distintos elementos traza, tales como el Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (Ross, 2010), no existiendo en la actualidad ningún material certificado de referencia para la medida de radionucleidos.

Este procedimiento ya ha sido aplicado en otros estudios para determinar la dinámica de los elementos traza e impurezas presentes en el fosfoyeso, tales como el As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ti, U, V, Zn (Pérez-López et al., 2010). De este trabajo se concluyó que los procesos de extracción secuencial son una herramienta de gran utilidad para evaluar la capacidad del fosfoyeso como fuente de emisión de contaminantes.

En nuestro caso, la movilidad de los radioelementos naturales (Po, U y Th) presentes en el fosfoyeso ha sido estudiada mediante la aplicación del procedimiento optimizado de extracción secuencial "BCR", siguiendo un procedimiento en 3 fases, de mayor a menor movilidad, y que son: 1) fracción soluble en agua o en disolución levemente ácida, 2) fracción reducible, y 3) fracción oxidable (Davidson et al., 1998; Rauret et al., 1999).

1.1. Objetivos

No se ha establecido aún un procedimiento de extracción secuencial validado para la determinación de radionucleidos, ya sea en suelos como en residuos, por lo que un primer objetivo de este estudio será la validación del método de extracción secuencial "BCR" en el análisis de la movilidad de los radionucleidos en matrices de fosfoyeso.

Un segundo objetivo planteado ha sido el de conocer la transferencia y dinámica de los radionucleidos de los fosfoyesos a lo largo del perfil de profundidad, considerando las condiciones ambientales a las que se encuentran expuestas las balsas.

Se procederá además a evaluar el potencial impacto radiológico que pueda tener el fosfoyeso en los ambientes acuáticos que rodean las balsas de la ciudad de Huelva mediante la aplicación del método de extracción secuencial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestreo

La toma de muestras tuvo lugar en la balsa de fosfoyeso ubicada sobre la zona 3, en las Marismas de Mendaña. Para la aplicación del procedimiento propuesto se seleccionó un punto de una de las balsas no restauradas (Figura 3), de código Jn con coordenadas 37°15'9.5034"N y 6°54'6982"W.

En el punto seleccionado se tomaron un total de 6 muestras, las cuales fueron recogidas en profundidad mediante una barrena hasta alcanzar el basamento del estuario. Las muestras se tomaron de 50 en 50 cm, con un espesor aproximado de 5 cm y se alcanzó la base de las marismas a unos 5.5 m.



Figura 3. Localización del punto de muestreo en las pilas de FY.

En el laboratorio, se le extrajo el agua de poro o agua intersticial a cada una de las muestras y se filtraron. A las alícuotas obtenidas con el agua de poro se realizó la medida parámetros físico-químicos como el pH, conductividad y potencial redox. Además, se determinó la concentración de radioelementos presentes en estas aguas. Las muestras sólidas de FY del testigo (“core”) fueron liofilizadas y homogeneizadas para su posterior análisis.

2.2. Procedimiento de Extracción Secuencial BCR

La extracción secuencial “BCR” se desarrolló siguiendo el procedimiento basado en las tres etapas de extracción (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999). En cada una de estas fases, se emplearon varios reactivos químicos con diferente agresividad química, incrementándose su reactividad a medida que avanza el procedimiento. Esto, da lugar a la formación de distintas fracciones, denominadas F1, F2, F3 y F4 (ver Tabla 1).

La fracción 1 (F1) representa a aquellos elementos intercambiables y solubles en aguas o condiciones ligeramente ácidas. Esta será la fracción más móvil y por tanto, la más peligrosa pues será la más biodisponible en el medio ambiente como consecuencia de su facilidad de disolución.

La fracción 2 (F2) trata de extraer todos aquellos elementos unidos a los óxidos que puedan liberarse en el caso de que las condiciones cambiasen desde un estado óxico a uno anóxico (es decir, si existiesen condiciones reductoras).

La fracción 3 (F3) por su parte, está constituida por todos aquellos elementos ligados a materia orgánica o a sulfuros. Dichos elementos pueden ser movilizadas al medio bajo condiciones oxidantes.

La suma de las tres primeras fases de la extracción secuencial (F1+F2+F3) se corresponde con la fracción móvil. Dicha fracción nos dará información acerca del contenido total de elementos potencialmente móviles en la muestra. Estos, podrían liberarse al medio ambiente en caso de darse las condiciones idóneas.

En la fracción 4 (F4), también conocida como fracción residual, se hallarán todos aquellos elementos fuertemente asociados a las estructuras cristalinas de los minerales del suelo o residuo tratado. Por tanto, será poco probable que se liberen al medio ambiente, a no ser que se produzcan condiciones extremas de meteorización.

Fase de extracción	Movilidad	Reactivo(s)	Condiciones operación
Fracción 1	Agua/Solución ácida	40 mL de ácido acético 0.11 M (CH ₃ COOH)	Agitación durante 16 h a TA*
Fracción 2	Reducible	40 mL de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 M (NH ₂ OH·HCl)	Agitación durante 16 h a TA
Fracción 3	Oxidable	10 mL de H ₂ O ₂ 8 M +10 mL de H ₂ O ₂ 8 M + 50 mL de acetato de amonio 1 M (NH ₄ OAc)	Digestión durante 1 h a TA (agitación manual ocasional) y digestión durante 1 h a 85°C Digestión durante 1h a 85°C Agitación durante 16 h a TA
Fracción 4	Residual	10 mL de agua regia (HCl 12 M y HNO ₃ 15.8 M)	Digestión durante 16h a TA; Digestión a TE* durante 2 h

Tabla 1. Esquema del procedimiento de extracción secuencial “BCR” empleado para la evaluación de la movilidad de los radionúclidos. (TA: Temperatura ambiente; Te: Temperatura de ebullición).

El procedimiento BCR se explica a continuación en las siguientes líneas:

Fase 1. Para la aplicación de este procedimiento se toma alrededor de 1g de fosfoyeso, seco y homogeneizado. A esta cantidad de muestra se le añadieron 40 mL de ácido acético 0.11 M. La disolución se somete a agitación durante 16

horas a temperatura ambiente ($22 \pm 5^{\circ}\text{C}$). Tras esto, el extractante se separa del residuo sólido por medio de un proceso de centrifugación (30 ± 10 rpm). La fracción sobrenadante se retira mediante jeringuilla, prestando atención en no retirar en el proceso parte del sólido que ha quedado en el fondo.

El residuo sólido obtenido se lava con 40 mL de agua destilada y se agita nuevamente durante 15 minutos y se centrifuga. El sobrenadante se extrae y elimina, mientras que el residuo se guarda para ser tratado en la siguiente fase.

Fase 2. Al residuo generado durante la primera fase se le añaden 40 mL de 0.1 M de cloruro de hidroxialuminio (ajustado a $\text{pH} = 2$ mediante HNO_3 comercial) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. El extractante se separa de la fracción sólida mediante centrifugación. Esta última se lava, para ser tratada en la siguiente fase.

Fase 3. Al residuo producido en la fase 2 se le añaden 10 mL de peróxido de hidrógeno ($\text{pH} 2\text{-}3$), de modo que se digiere a temperatura ambiente durante una 1 hora, removiendo el contenido del tubo de forma manual cada cierto tiempo. La digestión de la muestra continúa calentando el tubo con la muestra en un baño de agua a $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante otra hora. Se reducirá el volumen de la muestra hasta que se encuentre por debajo de los 3 mL. Se vuelven a añadir otros 10 mL de H_2O_2 y se somete nuevamente a digestión. Al residuo resultante se le añaden 150 mL de 1 M de acetato amónico (ajustado hasta $\text{pH} = 2$ con HNO_3) y se somete a agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la fracción sólida se separa del extractante mediante centrifugación y filtración, de la forma que se ha explicado en los pasos anteriores.

Fase 4. Por último, el residuo obtenido en la tercera fase se digiere a reflujo con 10 mL de agua regia ($\text{HCl} 12$ M y $\text{HNO}_3 15.8$ M, en una proporción de mezcla de 3:1), de acuerdo con el procedimiento recogido en la norma ISO 11466 y establecido para el procedimiento BCR. A objeto de evitar que se produzcan pérdidas de volumen de muestra por evaporación, los vasos se cubren con vidrio de reloj. Tras esto, la temperatura de la muestra se incrementa hasta que se produzca ebullición (en torno a 130°C) y se mantiene durante dos horas. Para evitar las posibles pérdidas de volumen de la muestra, deberán de añadirse otros 28 mL de 37% HCl : 65% HNO_3 . La solución resultante se deja enfriar y es filtrada y transferida a botes de polietileno para su posterior análisis.

Para controlar la calidad de la medida, por cada 5 muestras se elaboró un blanco en cada una de las fases, ya que los reactivos químicos utilizados pueden introducir una cierta actividad a las muestras. Estos blancos fueron analizados posteriormente y no se encontraron evidencias de contaminación por los reactivos usados diferente a la obtenida en el proceso de digestión ácida en la medida de la concentración total de cada radionucleido.

Además, con objeto de evaluar la cantidad de radioelementos extraídos en cada una de las fases, se determinó el contenido total de radionucleidos de los fosfoyesos (T) y del material certificado de referencia BCR-701. Para ello, se tomó en torno a 0.6 g de fosfoyeso. A esta masa de muestra se le añadió entre 0.5-1.0 mL de agua destilada y 21 mL de HCl 37% y 7 mL de HNO₃ 65%, dejándolo en ebullición y a reflujo durante un periodo de 2 horas a temperatura ambiente.

2.3. Método Radioquímico

Las concentraciones de radionucleidos emisores alfa en cada una de las fracciones obtenidas mediante la aplicación del método de extracción secuencial BCR (F1, F2, F3 y F4), así como la concentración total de radionucleidos en los fosfoyesos (T) se determinaron mediante la combinación del procedimiento de extracción TBP (tributilfosfato, C₁₂H₂₇PO₄) y resinas de intercambio iónico. Este método empleado es una adaptación del procedimiento desarrollado originalmente por Holm y Fukai (1977) y modificado posteriormente por nuestro grupo de investigación FRYMA (Bolívar et al., 1995), permite el aislamiento de varios radionúclidos presentes en la muestra durante una misma secuencia radioquímica. Los radionucleidos analizados fueron los isótopos de U (²³⁴U y ²³⁸U), los isótopos de Th (²³⁰Th y ²³²Th) y ²¹⁰Po.

Todos esos isótopos son emisores alfa por lo que el método aplicado para su determinación es la espectrometría alfa. Concretamente, el instrumento empleado para las medidas fueron detectores semiconductores de Si de tipo PIPS (por las siglas en inglés "*Passivated Implanted Planar Silicon*"). Este método de medida posee una gran sensibilidad, es muy específico y proporciona resultados con una gran resolución, lo cual permite discriminar en la mayoría de los casos los diferentes isótopos emisores alfa de larga semivida, correspondientes al mismo elemento químico (en nuestro caso Po, U y Th). La

espectrometría alfa permite además determinar los cocientes de actividad con mayor precisión que otras técnicas.

Sin embargo, habrá que evitar que se produzcan solapamientos en los picos de los espectros de diferentes radionucleidos, así como la auto-absorción de las partículas alfa en la fuente radiactiva (Lin y Wu, 2009). Como consecuencia del pequeño poder de penetración que poseen las partículas alfa, además de la existencia de emisiones interferentes en muestras ambientales, resulta necesario la aplicación de un procedimiento de aislamiento químico de aquellos radioelementos de interés y su posterior electrodeposición o auto-deposición sobre una fuente de muy bajo espesor, de manera que se posibilite de forma precisa su recuento y determinación.

2.3.1. Aislamiento de los Emisores Alfa de interés: Método TBP

El procedimiento comienza con la elección de un trazador adecuado con el que controlar el rendimiento radioquímico. Esto consiste en añadir una cantidad conocida de un isótopo radioactivo artificial del radioelemento que se desea medir y que posee un comportamiento similar al del isótopo de interés.

Los trazadores utilizados para la elaboración de este trabajo aparecen en la Tabla 2.

Código	Isótopo	$T_{1/2}$ (años)	Actividad Inicial certificada	
			Actividad (Bq Kg-L ⁻¹)	Fecha de referencia
I2B	²⁰⁹ Po	103	74.24 ± 0.35	18/03/1994
R1	²³² U	7340	72.5 ± 0.3	25/03/2003
L2	²²⁹ Th	69.8	201.8 ± 1.2	22/12/2007

Tabla 2. Datos de los trazadores utilizados en el procedimiento radioquímico. Se indican el periodo de desintegración o semivida ($T_{1/2}$), la actividad, así como la fecha de certificación de los trazadores.

A cada muestra le fue añadida unos 35 mBq de ²⁰⁹Po y ²³²U aproximadamente, mientras que la cantidad fue menor en el caso de ²²⁹Th, donde se utilizaron sólo 15 mBq, ya que la actividad de ²³²Th esperada es un orden de magnitud inferior.

El procedimiento radioquímico aparece resumido en la Figura 4. Además, el proceso completo se describe de manera más detallada a continuación:

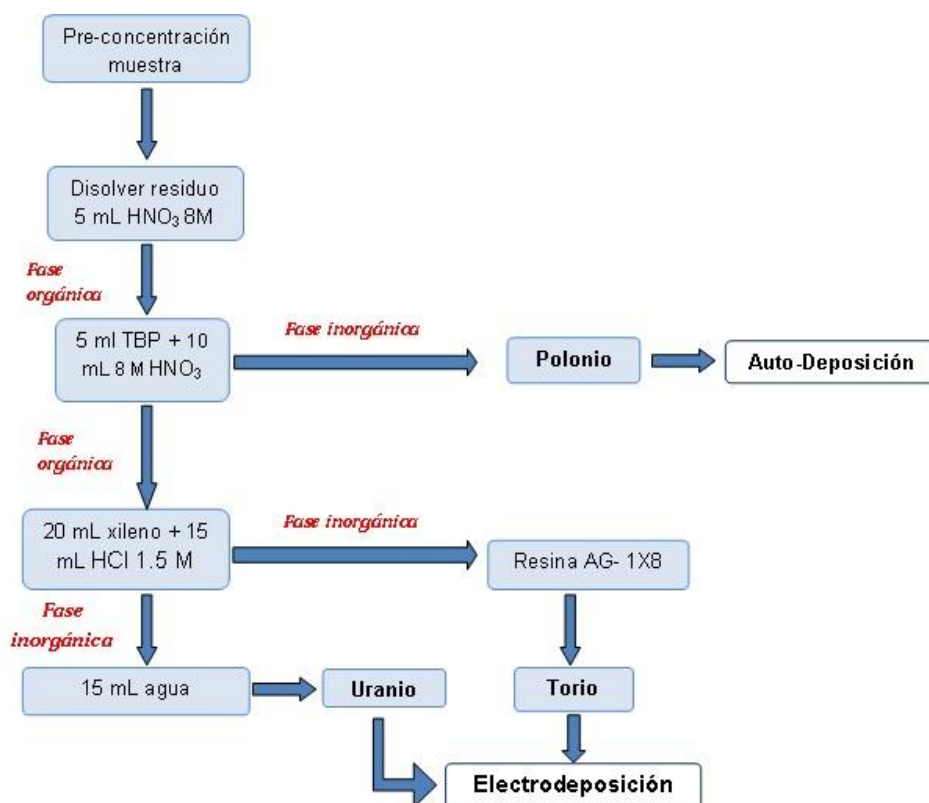


Figura 4. Esquema del proceso de extracción líquido-líquido TBP.

La muestra obtenida de cada fracción tras la aplicación del “BCR” ha sido llevada a sequedad y el residuo generado, adecuado a un medio nítrico mediante la adición de 5 mL de HNO₃ 8 M. La disolución resultante se transfiere hasta los embudos decantadores. El vaso que contenía la muestra se lava dos veces con 2.5 mL de HNO₃ 8 M y se añaden también al embudo.

A continuación, se añaden 5 mL del solvente orgánico tributil fosfato (TBP) y la mezcla se agita durante 10 minutos. Habrá que esperar durante al menos 15 minutos para que se produzca la separación completa de la fase orgánica e inorgánica. El proceso vuelve a repetirse añadiendo otros 10 mL de HNO₃ 8 M y sometiendo nuevamente a agitación. La fase inorgánica (HNO₃ 8 M), se extrae y guarda pues será en esta solución donde se encuentre retenido los isótopos de Po y Ra (este últimos no se ha considerado en este trabajo). Los elementos de uranio y torio presentes quedarán absorbidos en la fase orgánica con el TBP.

La solución en la que se encuentran disuelto el polonio se evapora hasta sequedad. Al residuo obtenido, se le añaden 10 mL de HCl concentrado y es llevado de nuevo a sequedad. Este proceso es repetido con el objetivo de poner a los isótopos de polonio en medio clorhídrico. El residuo de la muestra

se disuelve con HCl 2 M (El-Daoushy et al., 1991). Como es posible que el Fe^{3+} presente en la disolución interfiera en el proceso de deposición del polonio, se le añade una pequeña cantidad de ácido ascórbico (aproximadamente 200 mg) con el objetivo de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} ya que si no es eliminado, podría inhibir el proceso de auto-deposición del polonio sobre la plancheta.

Una vez se haya añadido el ácido ascórbico a la muestra y este se encuentre completamente disuelto, la muestra se transfiere a las botellas de autodeposición, en cuyo tapón, colocaremos la plancheta de plata (999 milésimas de pureza en Ag y 25 mm de diámetro), sobre la que se auto-depositará los radionucleidos de polonio. La botella será sometida a un proceso de agitación al menos durante 18 horas a temperatura ambiente. Finalmente, la plancheta obtenida es lavada con agua destilada y guardada para su posterior recuento mediante espectrometría alfa.

A la fase orgánica que quedó en los embudos decantadores durante la fase anterior, se le añaden 20 mL de xileno ($(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) y 15 mL de HCl 1.5 M y se somete a agitación durante 10 minutos. Tras haber esperado a que se produzca la división completa entre la fase orgánica y la fase inorgánica, esta última es separada. El proceso se repite nuevamente añadiendo otros 15 mL de HCl 1.5 M al embudo decantador. La fracción extraída en esta fase, contendrá los isótopos de torio e impurezas de otros elementos actínicos (principalmente U), por lo que será necesario purificar la muestra mediante el uso de resinas de intercambio iónico del tipo AG - 1x8.

Antes de su paso por la resina, la fracción inorgánica extraída requiere ser tratada con HNO_3 y evaporada hasta sequedad. El residuo obtenido es disuelto con 10 mL de HNO_3 8 M. Igualmente, la resina necesita ser acondicionada a medio nítrico pasando a través de ella 20 mL de HNO_3 8 M antes de añadir la muestra. Una vez condicionada al medio nítrico, se transfiere la muestra a la resina mientras que el vaso que la contenía es lavado con 10 mL de HNO_3 8 M primero y 20 mL de HNO_3 8 M después. Los isótopos de torio quedarán fuertemente absorbidos sobre la resina de intercambio aniónico, mientras que las impurezas (compuestas principalmente por U y Fe) quedarán muy poco fijadas. Mediante la aplicación de estos lavados sucesivos de HNO_3 8 M, conseguiremos descontaminar la columna. Para liberar nuevamente el torio a la disolución se añadirá a la resina un volumen de 40 mL de HCl 9 M. Esta se almacena para aplicar posteriormente el procedimiento de electrodeposición.

Finalmente, en la fracción orgánica retenida en el embudo decantador (compuesta por TBP + xileno) se encuentran los isótopos de uranio. Para su liberación, tan sólo es necesario añadir 15 mL de agua destilada, agitar la solución durante 10 minutos y separar la fase de interés mediante decantación del mismo modo que se ha descrito anteriormente. Esta extracción se repite al menos una vez más.

A las disoluciones con los isótopos de uranio y torio anteriormente obtenidas, se les añade 1 mL de Na_2SO_4 0.3 M y se evapora hasta sequedad. El residuo generado se disuelve con 0.3 mL de H_2SO_4 y 4 mL de agua destilada. A esta disolución resultante se le echan 1-2 gotas de azul de timol, un compuesto orgánico usado como indicador de pH. A continuación, se añade HN_3 diluido (5%) en pequeñas cantidades, a fin de controlar el viraje de color del colorante, desde la tonalidad rosácea inicial hasta un color anaranjado, característico de este indicador para rangos de pH entre 2-2.3. Por último, el líquido electrolítico es transferido a células de teflón para su electrodeposición sobre planchetas de acero inoxidable. Los electrodos de platino harán la función de ánodo. La corriente eléctrica aplicada para electrodepositar uranio y torio será de 1.2 A, durante 60 minutos para el uranio y 90 minutos para el torio respectivamente (Hallstadius, 1984).

2.3.2. Sistema de Espectrometría Alfa

La medida de las fuentes radiactivas (planchetas) se llevó a cabo mediante el uso de detectores semiconductores de silicio tipo PIPS.

Este equipo se basa en la ionización que produce la radiación alfa a su paso por un sólido semiconductor (en nuestro caso, el material empleado es el silicio). Cuando las partículas alfa emitidas desde la fuente de medida inciden sobre el detector, estas dejan allí casi toda su energía cinética. La carga eléctrica generada, proporcional a su energía, es transportada hacia los electrodos del detector por medio de un campo eléctrico (potencial de polarización del detector).

Las ionizaciones permiten determinar el número de partículas emitidas por la fuente, así como su energía, ya que las emisiones de cada radionúclido emisor alfa, lleva asociada una energía característica y conocida. La carga eléctrica que se origina al incidir la partícula sobre el detector es muy pequeña, por lo que para evitar que se produzcan pérdidas de señal, esta pasa por un

preamplificador ubicado próximo al detector que transforma la carga eléctrica en pulso de voltaje que suministra una intensidad y potencia altas con las que se distorsione lo mínimo la señal (ver Figura 5).

Tras esto, el pulso llega hasta un amplificador que lo incrementa hasta un valor comprendido entre 1-10 V, conectado a su vez a un convertidor analógico digital (ADC por las siglas en inglés “*Analogic Digital Converter*”). En él, se transforman los impulsos analógicos de entrada en impulsos codificados digitalmente (impulsos lógicos).

Finalmente, el impulso digital llega hasta un analizador multicanal (MCA). Cada vez que se detecta un impulso, se añade una cuenta a cada uno de los canales que lo componen, en función de la amplitud que le corresponda. Seleccionando un rango de energía restringido, se obtienen tan sólo aquellos picos que sean de interés. Como resultado de esto, se genera un espectro que podrá ser analizado en el ordenador (PC) (Figura 5).

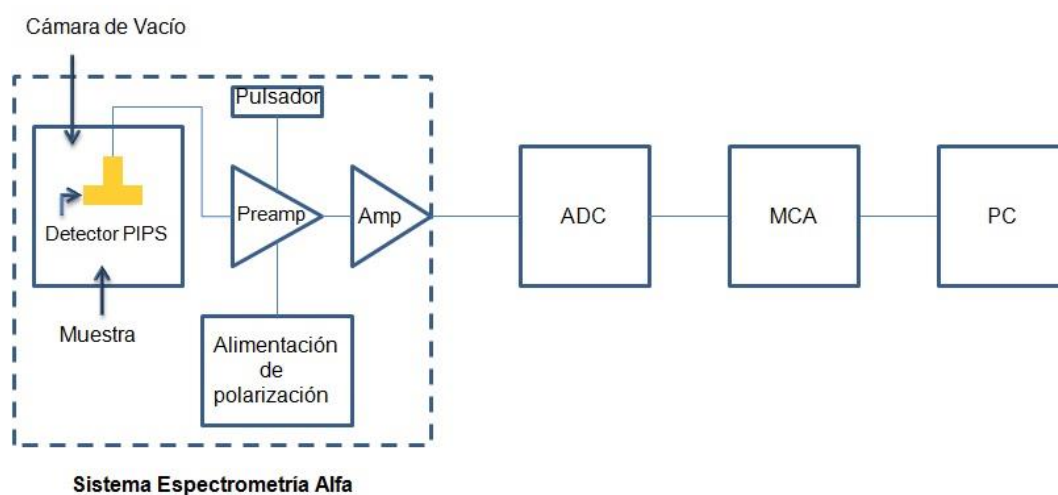


Figura 5. Esquema de los componentes de un sistema de espectrometría alfa. Preamp (Preamplificador); Amp (Amplificador); ADC (Convertidor Analógico Digital); MCA (Analizador Multicanal); PC (Ordenador personal).

El detector cuenta con ocho cámaras de vacío independientes modelo EG&G ORTEC SOLOIST-U0450 (Figura 6), que trabajan de forma paralela. Cada una de estas cámaras, contiene un detector de silicio de implantación iónica con una superficie activa de 450 mm². En la Figura 6 se muestra una de las cámaras, observándose en la misma, las ranuras donde se apoya la bandeja de colocación de la plancheta (fuente radiactiva), sus paredes y el detector en la parte de arriba.



Figura 6. Detalle del detector semiconductor de Si. En ella, se puede apreciar la cámara de vacío de dos de las cámaras.

El equipo consta de una fuente de alta tensión para polarizar el detector a unos 50 V. Además, se encuentra conectado a un sistema de vacío para evitar la pérdida de energía de las partículas alfa entre la fuente y el detector.

Los rangos de eficiencia de detección obtenidos son altos, en torno al 25%, a una distancia de 4 mm fuente-detector.

El programa informático MAESTRO para Windows (Ortec, 2006), permite la interpretación del espectro generado por la técnica de medida de espectrometría alfa. Estos espectros, no son más que histogramas constituidos por 1024 canales, cada uno de ellos con diferentes rangos de energía. Cada canal, llevará asociado el número de partículas alfa o cuentas detectadas a la energía que corresponde dicho canal. Aunque todas las partículas alfa emitidas por un radionucleido poseen la misma energía o valores discretos de esta, lo cierto es que normalmente el pico generado es asimétrico como consecuencia de fenómenos de auto-absorción que sufren las partículas alfa desde la fuente hasta la zona activa del detector.

Con objeto de facilitar la interpretación de los espectros obtenidos, se presenta la Tabla 3, los radionucleidos que hemos estudiado en este trabajo de investigación, junto con la energía de los mismos, las probabilidades de emisión alfa y su periodo de semidesintegración o semivida ($T_{1/2}$).

Radionucleido	Energía (MeV)	Probabilidad emisión (%)	T _{1/2}
²¹⁰ Po	5.30	100	138.4 d
²⁰⁹ Po	4.883	80	102 a
	4.885	20	
²³⁸ U	4.198	79	4.5 · 10 ⁹ a
	4.151	20.9	
²³⁵ U	4.596	5	7.0 · 10 ⁸ a
	4.556	4.2	
	4.502	1.7	
	4.397	55	
	4.214	5.7	
²³⁴ U	4.774	71.3	2.5 · 10 ⁵ a
	4.722	28.4	
²³² U	5.32	68.1	68.9 a
	5.263	31.5	
²³² Th	4.012	78.2	1.4 · 10 ¹⁰ a
	3.947	21.7	
²³⁰ Th	4.687	76.3	7.5 · 10 ⁴ a
	4.62	23.4	
²²⁸ Th	5.423	72.2	1.9 a
	5.34	27.2	
	5.21	0.42	
	5.173	0.23	
	5.138	0.04	
²²⁴ Ra	5.69	95.1	3.7 d
	5.45	4.9	
²¹² Bi	6.09	70	60.6 m
	6.05	30	
²²⁰ Rn	6.29	99.9	55.6 s
²¹⁶ Po	6.78	100	0.145 s
²²⁹ Th	5.053	6.6	7340 a
	4.97	9.14	
	4.901	10.2	
	4.845	56.2	
	4.838	56.2	
	4.8	5	
	4.814	9.3	
4.78	2.5		

Tabla 3. Radionucleidos de interés en este trabajo de investigación, o descendientes que pueden aparecer en sus espectros alfa. Se indica también la energía de emisión de cada uno (MeV), la probabilidad de emisión asociada a las mismas y el periodo de semidesintegración de cada radionúclido expresada en años (a), días (d), minutos (m) y/o segundos (s).

Comenzamos mostramos un espectro típico de polonio obtenido mediante la aplicación del procedimiento radioquímico anterior (Figura 7), y que es uno de los más sencillos de analizar e identificar pues su espectro se constituye tan sólo por dos picos. A la izquierda encontraremos el trazador (²⁰⁹Po) con una energía de 4.883 MeV para la emisión de mayor probabilidad. A la derecha, se dispone el ²¹⁰Po, que presenta una única emisión de 5.30 MeV.

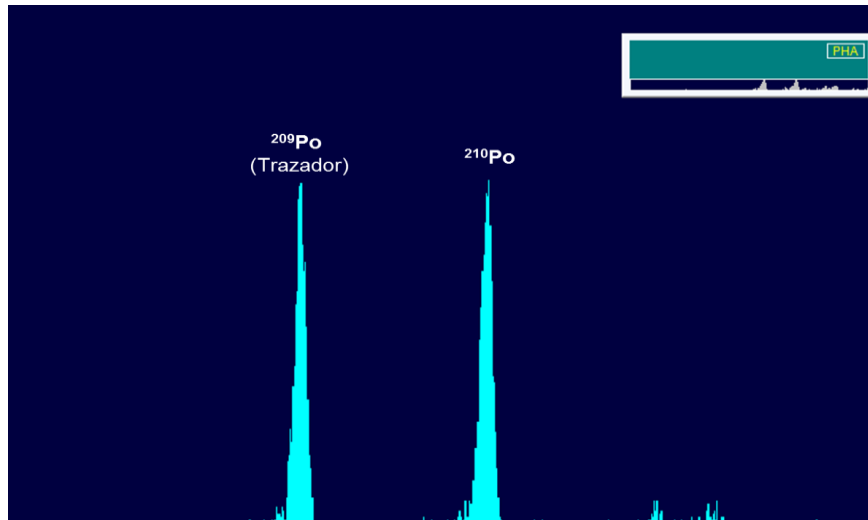


Figura 7. Espectro típico de polonio.

El espectro típico de uranio (Figura 8) se compone por 4 picos (3 se corresponden con los radionucleidos ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U) mientras que el cuarto será del isótopo artificial que hemos añadido como trazador.

Los isótopos ^{238}U y ^{235}U encabezan las series radiactivas del uranio y actinio, respectivamente, mientras que el ^{234}U es un hijo procedente de la desintegración del ^{238}U , existiendo entre ellos equilibrio secular.

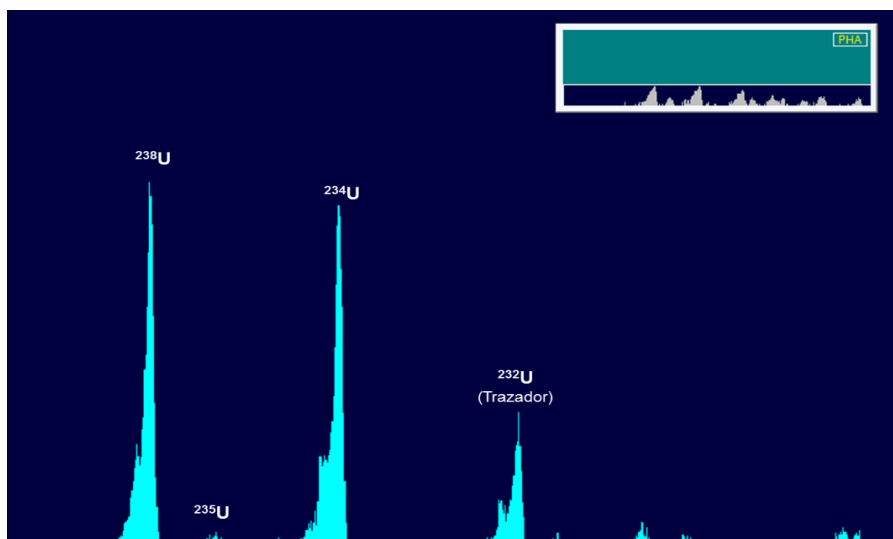


Figura 8. Ejemplo de espectro de uranio.

La Figura 9 se corresponde con el espectro de torio de una muestra de fosfoyeso. Se puede apreciar la presencia de ^{224}Ra , radionúclido que procede de la desintegración alfa del ^{228}Th presente en la muestra, y que crece con gran rapidez, como consecuencia de su corto periodo de semidesintegración (3.7 días).

Los picos de interés serán el ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th , situados al extremo izquierdo del espectro. Cuando se aplica el método de forma secuencial para el U y el Th, el ^{228}Th no puede determinarse ya que se usa ^{232}U como trazador del U, el cual genera en su desintegración alfa ^{228}Th que interfiere con el contenido de este radionucleido en la muestra. Por este motivo, el pico de ^{228}Th en la Figura 9 es muy superior al del ^{232}Th , cuando debería ser del mismo orden de magnitud.

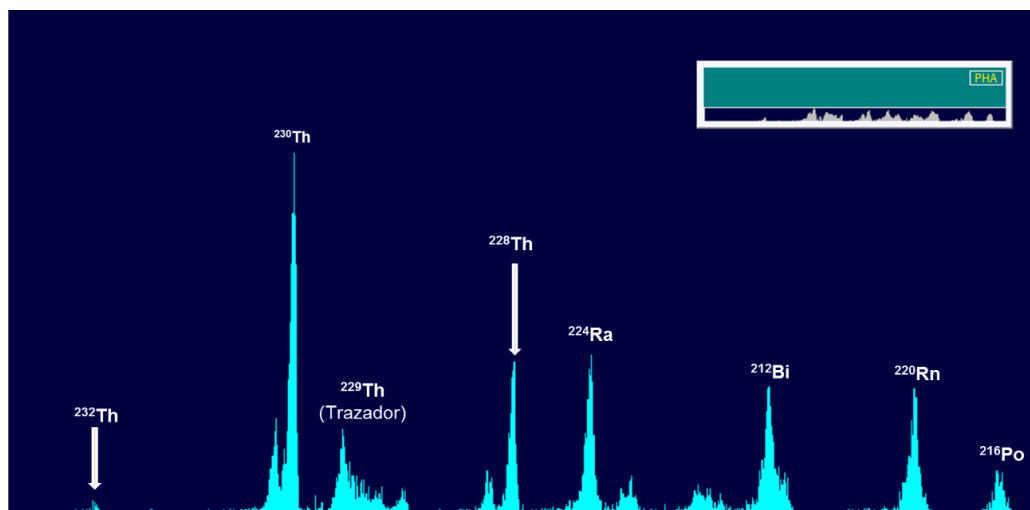


Figura 9. Espectro obtenido para la determinación de los isótopos de torio.

2.3.3. Cálculo de la Concentración de Actividad e Incertidumbre

Una vez identificado el radionucleido de interés (cuya semivida (ver Tabla 3) suponemos muy superior al tiempo de recuento (2 días)), reconocido el canal donde se sitúa el máximo del pico y calculada la integral del mismo (G) y de su fondo (F) se puede calcular su actividad (A'), muestra (A) más blanco (A_b) de acuerdo con el método de dilución isotópica llevado a cabo mediante la ecuación:

$$A = A' - A_b \quad (\text{mBq}) \quad (2)$$

La actividad del radionucleido de interés puede calcularse a partir de la siguiente expresión :

$$A' = \frac{G-F}{G_0-F_0} a_0 m_0 \quad (\text{mBq}) \quad (3)$$

donde

G = número total de cuentas en el pico del radionucleido de interés;

G_0 = número de cuentas del trazador;

F = número de cuentas del fondo del detector sin muestra, en el pico del radionúclido de interés. Esto se obtiene a partir del total de cuentas detectadas en el fondo (cps) cuando no hay muestra y del tiempo de medida;

F_0 = número de cuentas en el pico generado por el trazador, y se calcula con el valor total de cuentas detectadas en el fondo por unidad de tiempo (f en cps) sin muestra y el tiempo (t) de la medida de la muestra;

a_0 = Concentración de actividad del trazador en el momento de la medida;

m_0 = masa de trazador añadido.

Si se desea calcular la actividad (A_b) asociada a un blanco medido, se utilizará la siguiente expresión:

$$A_b = \frac{G_b - F_b}{G_0 - F_0} a_0 m_0 \quad (\text{mBq}) \quad (4)$$

donde:

G_b = es el número de cuentas del radionucleido de interés registradas en el espectro;

F_b = Son las cuentas de fondo

Además, podemos calcular la concentración de actividad (a) de la muestra dividiendo la actividad de la muestra (ecuación 2) entre la masa (m) que se haya tomado de la misma.

$$a = \frac{A}{m} \quad (\text{mBq}) \quad (5)$$

La incertidumbre estándar asociada a la actividad de la muestra (S_a) se calcula a partir de la ecuación:

$$S_a = \frac{1}{m} \sqrt{(A' - A_b)^2 \cdot \left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + S_{A'}^2 + S_{A_b}^2} \quad (\text{mBq}) \quad (6)$$

Para aplicar la ecuación anterior y calcular S_a , se necesita la determinación de la actividad de la muestra sin considerar el blanco (A'), de acuerdo con la ecuación 5, así como su incertidumbre $S_{A'}$ para lo cual, usaremos la siguiente ecuación 7.

$$S_{A'} = A' \sqrt{\frac{G+F}{(G-F)^2} + \frac{G_0 + F_0}{(G_0 - F_0)^2} + \left(\frac{S_{a_0}}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{S_{m_0}}{m_0}\right)^2} \quad (\text{mBq}) \quad (7)$$

La incertidumbre estándar de la actividad del blanco (A_b) se puede calcular aplicando la misma ecuación que para el cálculo de la actividad A' (ecuación 7).

Por otro lado, considerando que se ha preparado un número n de blancos, la incertidumbre estándar de la actividad del blanco, $U(A_b)$, podrá calcularse como la desviación estándar de la media a través de la ecuación: $U(A_b) = S/n^{1/2}$, donde S se corresponde con la desviación estándar o dispersión de un conjunto de datos, que en este caso son las actividades de los blancos.

Resulta además imprescindible definir un límite de detección para las emisiones objeto de estudio. Dicho límite viene definido como la mínima razón de emisión detectable y dependerá de factores como el tipo de muestra a estudiar, la energía de la radiación, la geometría muestra-detector, el fondo del sistema y/o el tiempo de medida.

Estos valores son significativamente superiores al límite de detección instrumental obtenidos para cada uno de los radionúclidos medidos, para un nivel de confianza del 95%, para un tiempo de medida de dos días, con una recuperación del 50% y una eficiencia de detección de 25% fueron 0.9 mBq para el ^{210}Po , 0.5 mBq para los dos isótopos de uranio medidos (^{234}U y ^{238}U), 0.17 mBq para ^{230}Th y 0.7 mBq para el ^{232}Th . La mínima actividad detectable (MDA por sus siglas en inglés "*Minimum Detectable Activity*") del método se ha calculado a partir de la desviación estándar de la media de los blancos y el número de blancos medidos ($n = 15$). Las ecuaciones aplicadas para sus cálculos se basan en las determinadas por Currie (1968).

2.3.4. Control de Calidad

Con el objetivo de asegurar la calidad de las medidas se han adoptado tres medidas diferentes:

- 1) Por un lado, se han participado en ejercicios de intercomparación anuales (recogido en la norma UNE-EN ISO/IEC 17043) realizados por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y por la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA). Este tipo de herramientas consisten en la organización, desarrollo y

evaluación de ensayos del mismo ítem o ítems similares por varios laboratorios, de acuerdo con una serie de condiciones preestablecidas. Con ello, se demuestra la competencia técnica de los laboratorios participantes.

En los ejercicios de intercomparación existen varias categorías, dependiendo del objetivo que persiga el laboratorio en cuestión, en nuestro caso, lo que se pretendía era determinar la eficacia de medida mediante la técnica de espectrometría alfa, a través de la determinación de materiales de referencia como son los obtenidos en las intercomparaciones CSN2008-09, IAEA 2008, entre otros, y comparar los resultados obtenidos con otros laboratorios.

2) Además, se ha realizado la medida de un material certificado de referencia (en inglés “*Certified Reference Material*”), con objeto de validar el método de medida por espectrometría alfa. Estos materiales pueden usarse para comprobar que los equipos se encuentren correctamente calibrados y que aportan resultados consistentes. Además, pueden emplearse para garantizar la reproducibilidad de la técnica. Presentan valores certificados para uno o más parámetros. El material IAEA-375 medido, presenta valores validados para la determinación de radionucleidos. Estos valores, así como los valores medios obtenidos en nuestras medias aparecen recogidos en la Tabla 4.

²¹⁰ Po (Bq kg ⁻¹)		²³⁴ U (Bq kg ⁻¹)		²³⁸ U (Bq kg ⁻¹)		²³⁰ Th (Bq kg ⁻¹)	
Medido	Certificado	Medido	Certificado	Medido	Certificado	Medido	Certificado
584±22	680 ± 85	124.5±0.8	120 ± 9	118.3±1.1	120 ± 11	216±10	211 ± 9

Tabla 4. Comparación de los valores medios obtenidos para los radionucleidos ²¹⁰Po, ²³⁴U, ²³⁸U y ²³⁰Th respecto a los valores certificados para el IAEA-375. La incertidumbre de la media se corresponde con la desviación estándar de la media ($S_{media} = Sx/n^{1/2}$).

3) Por último, para asegurar la calidad de las medidas realizadas, se ha llevado a cabo una réplica para cada conjunto de 5 muestras. Además, de la elaboración de un blanco con el que evaluar la posible contaminación durante la realización de los distintos procedimientos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Puesta a punto y Validación del Procedimiento BCR

Un aspecto muy importante a tener en cuenta a la hora de aplicar un método de extracción secuencial es verificar su reproducibilidad, la cual se define como

la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo condiciones de medición que cambian (normalmente se habla de dispersión entre laboratorios distintos) y la repetibilidad de dicho método, siendo esta la proximidad y concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición. Es decir, medidas hechas en el mismo laboratorio. El método BCR es un procedimiento ampliamente utilizado para la determinación de la dinámica de metales pesados y elementos trazas en el suelo (Sutherland, 2010).

Para evaluar la repetibilidad y validez de la aplicación de nuestro procedimiento “BCR”, se ha aplicado sobre el material de referencia BCR-701 (el certificado de este material de referencia se puede consultar en el capítulo de Anexos). Este material, presenta valores de concentración certificados para un conjunto de seis elementos trazas (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) pero no para radionucleidos.

Para la validación de la aplicación de este procedimiento, se tomaron 3 alícuotas de este material de referencia, con una masa de 1g cada una de ellas, y se les sometió al procedimiento de extracción secuencial “BCR”.

Los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de los seis metales así como de los radionucleidos ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th y ^{232}Th para cada una de las fracciones se muestran en la Tabla 5 y 6.

	F1			F2			F3			F4		
	Medido	Certificado	Z	Medido	Certificado	Z	Medido	Certificado	Z	Medido	Certificado	Z
Cr	2.9±0.1	2.3±0.16	3.18	46.5±0.5	45.7±2.0	0.39	137±1	143±7	-0.85	56.4±0.4	63±8	-0.82
Ni	13.1±0.2	15.4±0.9	-2.49	31.4±0.5	26.6±1.3	3.45	17.8±0.2	15±1	2.75	33.2±0.2	41.4±4.0	1.62
Cu	52.9±0.6	49.3±1.7	2.00	121±2	124±3	0.83	56±1	55±4	0.24	34.9±0.3	38.5±11.2	-0.32
Zn	185±2	205±6	-3.16	101.6±1.5	114.0±5.0	-2.38	48±1	46±4	0.49	85.5±0.5	94.6±12.2	-0.75
Cd	6.7±0.2	7.3±0.4	-1.34	3.0±0.1	3.8±0.3	-2.53	0.28±0.01	0.27±0.06	0.16	0.155±0.03	0.125±0.075	0.37
Pb	2.6±0.1	3.18±0.2	-2.59	124.4±1.6	126.0±3.0	-0.47	9.96±0.14	9.3±2.0	0.33	12.1±0.1	11.0±5.2	0.21

Tabla 5. Comparación de los valores medios obtenidos (V.O.) para los metales pesados en cada fase respecto a los valores certificados (V.C.) para el BCR-701. Todas las concentraciones en mg kg^{-1} .

Tal y como se puede observar, los valores obtenidos tras la aplicación del procedimiento BCR se encuentran en el intervalo de confianza de los valores certificados, lo cual nos da buena idea acerca de la reproducibilidad del

método. Los errores de nuestras medidas se encuentran subestimadas, ya que son errores de reproducibilidad instrumental.

Considerando que los valores medios son variables normales, se puede aplicar un contraste de hipótesis a partir de la variable tipificada Z:

$$Z = \frac{(x_1 - x_2)}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} \quad (8)$$

Siendo U_1 y U_2 las incertidumbres estándar de la media obtenida en nuestro laboratorio y la del material certificado, respectivamente. Si $Z < 2$, se considera con un grado de confianza del 95%, que no hay diferencia entre la media obtenida en nuestro laboratorio y la media del material certificado. Si está entre 2 y 3 el valor de Z, sería precaución, mientras que si se encuentra por encima de 3, es que hay diferencias significativas entre ambos valores.

Se observan en la Tabla 5 que la mayoría de los valores de Z se encuentran por debajo de 2. Por tanto, se puede considerar que está validada la forma de aplicar el procedimiento BCR en nuestro laboratorio.

	^{210}Po (Bq kg ⁻¹)	^{234}U (Bq kg ⁻¹)	^{238}U (Bq kg ⁻¹)	^{230}Th (Bq kg ⁻¹)	^{232}Th (Bq kg ⁻¹)
F1	<LD	1.84 ± 0.05	0.69±0.08	2.75 ± 0.17	0.22±0.08
F2	11.2 ± 0.4	2.39 ± 0.06	1.37±0.05	1.92 ± 0.05	0.23±0.08
F3	2.98 ± 0.24	24.8 ± 0.2	24.2±0.1	1.58 ± 0.15	0.72±0.04
F4	36.7 ± 0.75	18.1 ± 0.7	17.0±0.8	34.1 ± 0.5	36.1±0.7
Suma	50.9±0.9	47.1±0.7	43.3±0.8	40.3±0.6	37.3±0.7
Total	52±3	47±4	47±3	20±1	22±1

Tabla 6. Concentraciones de ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th y ^{232}Th extraídas tras la aplicación del BCR sobre la muestra BCR-701.

El estudio de repetibilidad realizado para radionucleidos es la primera vez que se realiza para el material certificado de referencia BCR-701, o al menos, no hemos encontrado ninguna publicación donde se haya realizado este análisis de repetibilidad para radionucleidos naturales. De forma general, comprobamos además que la suma de las 4 fracciones coincide con la concentración de actividad total determinada para cada radioelemento. Esto nos da una idea acerca del alto grado de repetibilidad de este procedimiento. Al fijarnos en los valores obtenidos para la incertidumbre de la media para los 5 elementos, se aprecia que estos son de forma general bajos (< 10%) para todas las fracciones.

Además, para la verificación del método resulta necesario determinar si la cantidad total de actividad extraída (suma de todas las fases, $S = F1+F2+F3+F4$) coincide con la cantidad total (T) de actividad presente en la muestra patrón BCR-701. Para ello, se procedió a utilizar el mismo método de digestión ácida aplicado para la determinación de la fracción residual (F4). Si se cumple esta premisa, se ratificaría que los reactivos empleados no interaccionan entre ellos de manera significativa.

Estos análisis mostraron que el contenido total de ^{210}Po fue de $52 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$, lo cual está en consonancia con los $50.9 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ obtenidos tras la suma de las cuatro fracciones. Los isótopos de uranio por su parte, presentaron una concentración total de $47 \pm 4 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{234}U y $47 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{238}U respectivamente. Estas concentraciones coinciden con las obtenidas al sumar las fracciones del ^{234}U ($47.1 \pm 0.7 \text{ Bq kg}^{-1}$), siendo algo menores para la suma del ^{238}U ($43.3 \pm 0.8 \text{ Bq kg}^{-1}$), pero admisibles dentro de los errores experimentales.

No obstante, esto no se cumple es el caso de los isótopos de torio. La concentración total de torio-230 y torio-232 fue de $20 \pm 14 \text{ Bq kg}^{-1}$ y $22 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$. Estos valores son dos veces más bajos que las concentraciones resultantes de la suma de las 4 fracciones ($40.3 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{230}Th y $37.3 \pm 0.7 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{232}Th). Esta diferencia nos indica que los extractantes empleados durante el procedimiento pueden afectar al radioelemento, ratificando que las etapas no son independientes, y demostrándose que hay una mayor disolución del Th cuando se realizan 4 etapas que cuando se somete sólo a una digestión ácida, donde puede que no se haya producido la digestión total del material.

La homogeneidad de los resultados obtenidos demuestran que el procedimiento BCR aplicado en nuestros laboratorios posee una alta repetibilidad para la determinación de isótopos de U y ^{210}Po . Además, hay que destacar que estos son los primeros datos de radionucleidos que se determinan a partir BCR-701.

Se ha representado además el porcentaje de extracción de los 5 radionucleidos estudiados con respecto al total extraído ($F1+F2+F3+FR$) (Figura 10).

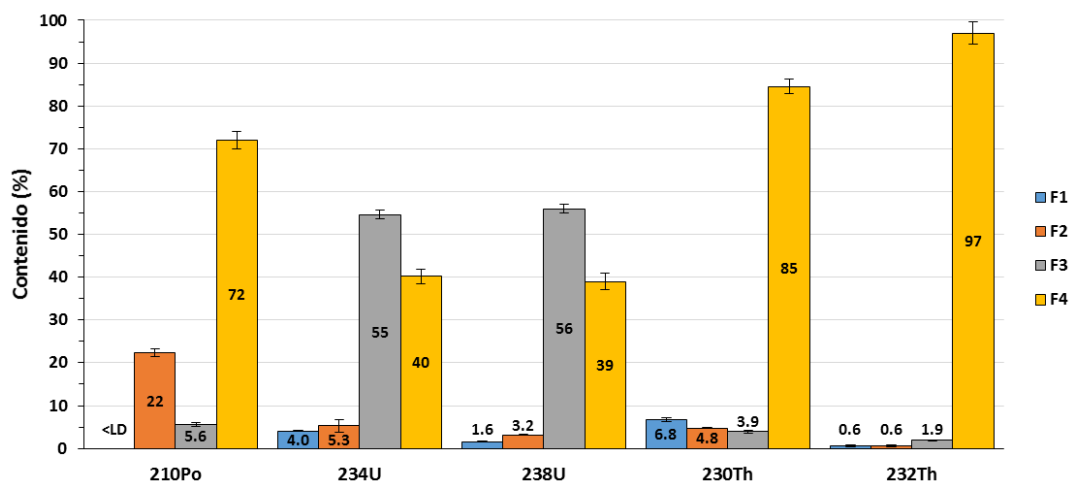


Figura 10. Porcentaje de ^{210}Po , ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th y ^{232}Th en cada fracción del material certificado de referencia BCR-701 respecto del total extraído en las cuatro fracciones ($S = F1 + F2 + F3 + F4$).

Tal y como se aprecia en la Figura 10, el radionucleido ^{210}Po presenta una baja concentración en las fracciones móviles (30% aproximadamente en $F1 + F2 + F3$), detectándose los mayores porcentajes de extracción en la fracción reducible F2, con un 22%. No se ha podido determinar el porcentaje de extracción en la fracción 1 pues este se encontraba por debajo del límite de detección. El resto del polonio, más del 70%, queda asociado a la fracción residual, siendo esto compatible con lo observado en otros estudios de movilidad en los que se demuestra que el Po posee una alta afinidad por el material particulado (Yang y Lin, 1992).

Por el contrario, los isótopos de uranio se encuentran asociados mayoritariamente a la fracción móvil, representando el 60% del contenido total extraído aproximadamente. Concretamente, el mayor porcentaje de extracción tanto de ^{234}U como de ^{238}U se encuentra en la fracción oxidable (Fracción 3) con un 55% y un 56% respectivamente, que normalmente está asociado a hidróxidos de Fe, Mn y otros metales, puesto que el U suele co-precipitar en aguas contaminadas de esta forma (Abdelouas et al., 2000). El resto (40%) permanece en la fracción residual.

La tendencia de los isótopos de torio es completamente diferente a la observada en el uranio. La práctica totalidad de este elemento (85% en el caso de ^{230}Th y hasta un 97% del ^{232}Th) queda asociada a la fracción inmóvil o residual, mientras que la fracción móvil queda representada tan sólo por el 10%. Esto está en consonancia con el comportamiento químico descrito en estudios anteriores para este elemento (Jia et al., 2008; Gázquez et al., 2014).

3.2. Aguas Intersticiales

A partir de la extracción del agua de poro de las muestras de fosfoyeso tomadas, se determinó su valor de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Tabla 7). Para estudiar la dispersión de dichos valores con respecto a la media se calculó el coeficiente de variación (C.V.). Esta es una medida de dispersión que describe la cantidad de variabilidad en relación con la media. Se puede utilizar en lugar de la desviación estándar para comparar la dispersión de un conjunto de datos que presentan diferentes unidades o bien diferentes medias. A mayor valor del coeficiente de variación, mayor heterogeneidad de los valores, mientras que valores bajos de C.V., mostrarán una mayor homogeneidad entre los valores de la variable.

El coeficiente de variación se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$C.V. = \frac{\sigma}{[\bar{x}]} \quad (9)$$

Donde

σ = Desviación típica del conjunto de valores;

\bar{x} = Media;

Para expresar este coeficiente de variación en porcentaje, tan sólo habrá que multiplicar la ecuación anterior por 100.

El pH mantiene valores prácticamente constantes a lo largo de todo el perfil estudiado, con un valor medio de 2.0 y un bajo coeficiente de variación (1.6%). Esto es debido a la existencia de fracciones residuales de ácidos, principalmente ácido fosfórico y en menor medida, ácido sulfúrico y ácido hidrofúrico. El ácido sulfúrico será un excedente del proceso de digestión ácida al que es sometida la roca fosfatada, mientras que el ácido fosfórico y el ácido hidrofúrico se generan como productos de ese mismo proceso, como pudo verse en la Ecuación 1 (Pérez-López et al., 2015). La conductividad eléctrica por su parte, con un valor medio de 43 mS cm⁻¹, presenta oscilaciones con un valor mínimo de 35.5 y un máximo de 59.7 mS cm⁻¹, aunque no responde a ninguna relación con la profundidad. A diferencia de lo que ocurría con el pH y la conductividad eléctrica, el potencial redox si parece presentar una relación con la profundidad. A medida que aumenta la profundidad, los valores de potencial disminuyen. En las capas superior, los valores se

encuentran próximos a los 500 mV, reduciéndose hasta los 380 mV en aquella muestra tomada a los 250 cm de profundidad.

Entre los parámetros físico-químicos, es el potencial redox el parámetro que puede afectar de forma más significativa a la estabilidad y lixiviación del FY (Papanicolaou et al., 2010).

Muestra	Profundidad (m)	pH	CE (mS cm ⁻¹)	Potencial Redox (mV)
Jn1	0	-	-	-
Jn2	0.5	2.05	44.0	480
Jn3	1	2.03	39.8	445
Jn4	1.3	1.97	36.7	432
Jn5	2	2.02	35.5	415
Jn6	2.5	2.05	59.7	385
Media		2.02±0.01	43±4	431±16
C.V. (%)		1.6	23	8

Tabla 7. Valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox medidos a partir del agua de poro de cada una de las muestras. La incertidumbre de la media se corresponde con la desviación estándar de la media ($S_{media} = Sx/n^{1/2}$).

Además de la determinación de los parámetros físico-químicos anteriormente mencionados, también se realizó la medida de la concentración de radionucleidos presentes en las aguas intersticiales, las cuáles, se presentan en la tabla 8. Dichas concentraciones no pudieron determinarse para la muestra con el código Jn3, ya que la cantidad de agua extraída fue demasiado pequeña.

Los valores de concentración de actividad obtenidos se encuentran en consonancia con los encontrados en las aguas laterales de la zona de la balsa estudiada.

Muestra	²¹⁰ Po	²³⁴ U	²³⁸ U	²³⁰ Th	²³² Th
	(Bq kg ⁻¹)				
Jn2	47±1	39±5	38±5	1.1±0.1	0.05±0.03
Jn4	45±1	35±3	36±3	0.89±0.05	0.03±0.01
Jn5	44±1	12±4	13±4	0.39±0.04	0.03±0.01
Jn6	53±2	7.3±1.6	7.0±1.6	0.10±0.02	0.02±0.01
Media	47±2	23±8	23±8	0.6±0.2	0.033±0.006
CV (%)	9	68	67	73	39

Tabla 8. Concentraciones de actividad de radionucleidos en las aguas intersticiales de los FY.

De manera general, se observa que las concentraciones encontradas en el agua de poro de las muestras Jn2 y Jn4 son mayores que las obtenidas en Jn5 y Jn6. Esto resulta especialmente visible en los isótopos de uranio, obteniéndose valores entorno a los 40 Bq kg⁻¹ en las muestras más superficiales y reduciéndose hasta los 7 Bq kg⁻¹ en la muestra tomada a los 2.5 metros. Esta tendencia de atenuación de las concentraciones con la profundidad puede ocurrir como consecuencia de una menor disponibilidad de oxígeno. Esto, provoca una disminución en los valores del potencial redox, originándose condiciones con carácter reductor en profundidad. Es medios reductores, el uranio precipita, con lo que se reduce la probabilidad de emisión al medio. Este comportamiento, coincide con los resultados obtenidos tras la aplicación del procedimiento BCR a las muestras de fosfoyeso, registrándose los menores valores de extracción para el uranio en la F2, tal y como veremos más adelante.

Este mismo comportamiento, se observa en el ²³⁰Th. Si bien es cierto que como consecuencia de la escasa movilidad de este las concentraciones determinadas en el agua de poro son bajas (con un valor medio de 0.6 ± 0.2 Bq kg⁻¹), también se reducen a medida que aumenta la profundidad. A pesar de pertenecer a la misma especie y deber presentar un comportamiento similar, lo cierto es que el radionúclido ²³²Th, presenta valores de concentración prácticamente constantes a lo largo de todo el perfil estudiado.

Esta relación concentración/profundidad no se observa en el caso del ²¹⁰Po, siendo las mayores concentraciones precisamente en los horizontes de mayor profundidad. El polonio es un radionúclido poco soluble en agua, pero muy móvil en condiciones oxidantes o reductoras. Esto también se encuentra en consonancia con los resultados del procedimiento “BCR” y que se presentan más adelante en el apartado de movilidad de radioelementos.

3.3. Movilidad de radioelementos

3.3.1. Concentraciones totales de actividad

Comenzaremos discutiendo las concentraciones totales de radionucleidos naturales, obtenidas mediante la digestión ácida directa de cada una de las distintas muestras, que se presentan en la Tabla 9.

Muestra	Prof. (m)	²¹⁰ Po	²³⁴ U	²³⁸ U	²³⁰ Th	²³² Th
		(Bq kg ⁻¹)				
Jn1	0	711±16	111±7	103±7	446±16	7.6±1.2
Jn2	0.5	467±17	75±5	69±5	392±17	6.4±1.4
Jn3	1	653±28	185±10	165±9	769±45	11±2
Jn4	1.3	1011±33	400±18	412±18	1073±41	11±1.6
Jn5	2	564±20	246±15	255±15	573±18	8.5±1.2
Jn6	2.5	529±18	167±10	160±10	534±26	7.4±1.6
Media		656±79	197±47	194±51	631±103	8.7±0.8
C.V. (%)		30	59	64	40	22

Tabla 9. Concentraciones totales de actividad de radionucleidos en las muestras del testigo "Jn".

Los valores de actividades obtenidas en estas medidas oscilan entre los 470-1000 Bq kg⁻¹ para el ²¹⁰Po, 75-400 Bq kg⁻¹ para el ²³⁴U, 70-412 Bq kg⁻¹ de ²³⁸U, 390-1000 Bq kg⁻¹ de ²³⁰Th y 6-11 Bq kg⁻¹ para el ²³²Th. Estos valores, se encuentran en consonancia con los obtenidos en trabajos anteriores (Bolívar et al., 1995; Mas et al., 2006). De acuerdo con estos datos, se observa que los radionucleidos con una mayor concentración de actividad en el fosfoyeso son el ²¹⁰Po y el ²³⁰Th, mientras que el ²³²Th presenta los valores más bajos, unas 70 veces inferiores a las de ²³⁰Th.

Los isótopos de uranio (²³⁴U y ²³⁸U) poseen concentraciones de actividad muy similares entre sí en todas las muestras y relativamente variables a lo largo del perfil, como se deduce del valor del coeficiente de variación que está en torno al 60% para ambos radionucleidos.

La distribución de las concentraciones de actividad de los radionucleidos a lo largo del perfil de FY se representa en la Figura 11 y no parece presentar tendencia alguna con la profundidad. Si se observa un patrón de variación similar para todos los radionucleidos, lo cual probablemente esté relacionado con el origen del material usado en cada época y con el proceso industrial aplicado. Destaca claramente la muestra tomada a 1.5 metros de profundidad ("Jn4"), la cual presenta los mayores valores de actividad para la mayor parte de radionucleidos a excepción del ²³²Th, aunque éste último presenta unas incertidumbres relativamente elevadas que podrían influenciar este hecho.

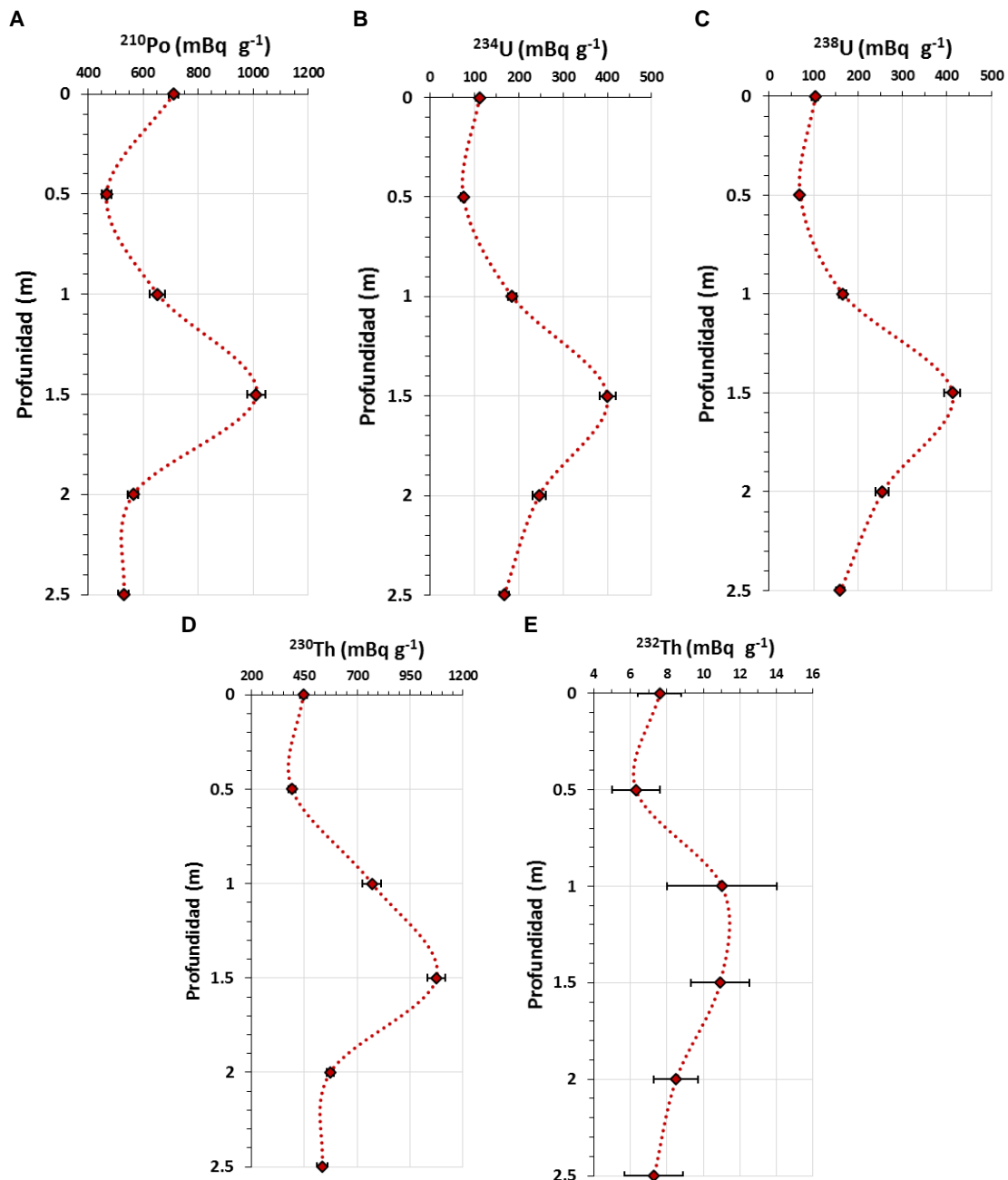


Figura 11. Perfil de concentración de los radionucleidos estudiados en función de la profundidad de la muestra. A: ²¹⁰Po; B: ²³⁴U; C: ²³⁸U D: ²³⁰Th; E: ²³²Th.

Este resultado es esperable si se tiene en cuenta que la composición del fosfoyeso sólo depende del tipo de roca fosfatada (materia prima del proceso industrial), modificaciones en el proceso industrial y del tiempo almacenado en la balsa, lo cual hace que la composición y propiedades iniciales del fosfoyeso almacenado sea muy variable en profundidad. Debido a ello, no se puede afirmar la posible existencia de migración y/o enriquecimiento de radionucleidos a lo largo del perfil, ya que las características iniciales del FY serán el principal factor que afecte a la concentración de radionucleidos a lo largo del mismo. Teniendo en cuenta lo anterior, la composición y propiedades del fosfoyeso almacenado serán muy variables en profundidad como se demuestra en este

trabajo, así como en extensión según otros estudios realizados (Aguado et al., 2003; Mas et al., 2006).

3.3.2. Cocientes de Actividad

En este apartado se van a comentar las principales relaciones de actividad existentes en las muestras, los cuáles son muy útiles para analizar las proporciones en las que se liberan los diferentes radionucleidos.

En la Tabla 10 se muestran las relaciones de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Respecto a la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ destaca que estos radioisótopos se encuentran en equilibrio secular (relación de actividad = 1.0), o muy próximo al mismo, en todas las muestras con un valor medio de 1.06 ± 0.03 . No se observa variación significativa de esta relación con la profundidad. Al ser dos isótopos del mismo elemento químico (U), es esperable que su relación de actividades sea la misma que en el fosfoyeso, la cual es también la unidad. Además, esta proporción es la misma que se encuentra en el mineral usado en la producción de ácido fosfórico (Bolívar et al., 1996).

El ratio de actividad $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ aporta importante información acerca del grado de movilidad del uranio en el fosfoyeso. Esto se debe a que el ^{230}Th como ya hemos comprobado es prácticamente inmóvil en el sedimento, por lo que si el ratio posee valores altos, nos indicará la alta movilidad del uranio, mientras que bajos ratios nos dará indicios de su acumulación en el material (Osmond et al., 1985). La relación es mayor en las capas más superficiales (> 1.5 m), presentando valores superiores a 4. En las muestras tomadas a mayor profundidad los valores de la relación disminuyen, tomando valores en torno a 3 (incluso situándose por debajo de dicho valor). Esto nos aporta evidencias de que los isótopos de uranio resultarán más móviles en superficie, disminuyendo dicha movilidad levemente en profundidad. Tal y como se ha visto en trabajos anteriores (Bolívar, 1995; Bolívar et al., 1996; 2009), prácticamente todo el Ra contenido en el mineral acompaña al fosfoyeso, pero en cambio, la proporción de ^{238}U que va al fosfoyeso depende mucho del origen (composición del material), encontrándose cocientes muy variables de estos dos radionucleidos en este subproducto. Por tanto, estos resultados previos están en total acuerdo con lo encontrado en este trabajo.

La relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ presenta valores muy elevados en todos los casos (media = 68), que es muy similar al encontrado en el mineral ya que de

estudios previos realizados con dicho mineral y el fosfoyeso fresco producido en las factorías antes de su almacenamiento (Bolívar, 1995; Bolívar et al., 1996; 2009), encontraron que este cociente de actividades está en el intervalo 50-100, coincidiendo con los encontrados en este trabajo. En estos estudios, se encontraron actividades de ^{230}Th en torno a los 1500 Bq kg^{-1} , mientras que para el ^{232}Th estuvieron sobre los 20 Bq kg^{-1} , valores similares a los de suelos típicos no perturbados de la zona costera de Huelva. Al igual que en el caso anterior no se observa una tendencia con la profundidad, si no que va oscilando con un valor mínimo de 55 ± 8 y un máximo de 93 ± 13 .

Muestra	Prof. (m)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Jn1	0	1.10 ± 0.07	4.0 ± 0.3	55 ± 8
Jn2	0.5	1.11 ± 0.09	5.2 ± 0.4	56 ± 11
Jn3	1	1.13 ± 0.06	4.1 ± 0.3	71 ± 15
Jn4	1.5	0.98 ± 0.03	2.68 ± 0.16	93 ± 13
Jn5	2	0.97 ± 0.05	2.33 ± 0.16	64 ± 8
Jn6	2.5	1.04 ± 0.06	3.2 ± 0.2	70 ± 14
Media		1.06 ± 0.03	3.6 ± 0.4	68 ± 6
C.V. (%)		6.5	29	20

Tabla 10. Relaciones de actividad entre radionucleidos.

Los análisis de correlación son una herramienta muy útil para la mejor comprensión del origen de los elementos o radioelementos de interés y su interacción con el fosfoyeso. Es por ello que se ha estudiado la correlación lineal existente entre estos pares de radionucleidos (Figuras 12, 13 y 14). En todos los casos nos encontramos con coeficientes de determinación (R^2) elevados (> 0.8). En el caso de los isótopos de uranio (Figura 12) se observa una muy alta correlación lineal ($R^2 = 0.995$) demostrando la fuerte asociación de estos dos radionucleidos en el FY. El hecho de que la pendiente obtenida en el ajuste $^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}$ no coincida con la media del cociente de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se debe a que en el ajuste imponemos dos grados de libertad (pendiente y ordenada en el origen), y en los cocientes sólo hay un grado de libertad. No obstante, si observamos las incertidumbres estándar obtenidas para los parámetros de la recta, la ordenada en el origen es compatible con cero y la pendiente con prácticamente la unidad.

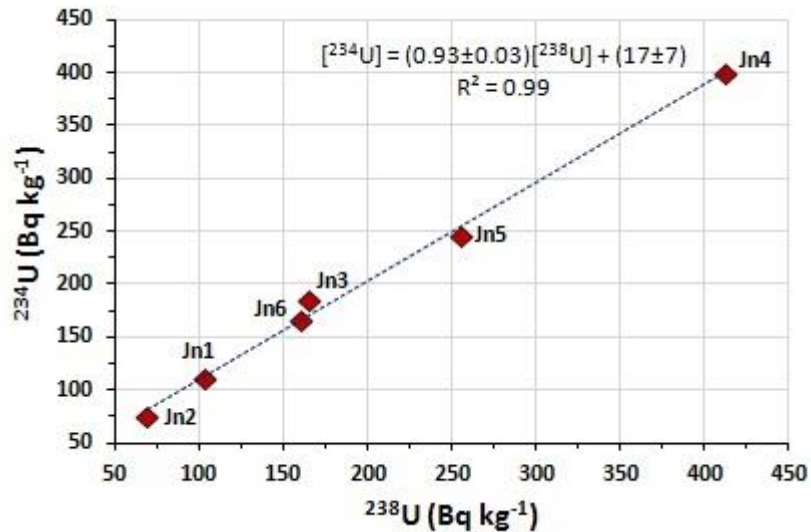


Figura 12. Correlación entre ^{234}U y ^{238}U en las muestras.

La correlación entre ^{230}Th y ^{234}U se puede expresar como $[^{230}\text{Th}] = 2 [^{234}\text{U}] + 238$ ($R^2 = 0.83$). El ^{230}Th es la progenie del ^{234}U , por lo que también se observa una buena correlación entre ambos radionúclidos, tal y como se muestra en la Figura 13. En este caso, la correlación es menor por los motivos aducidos anteriormente, que es la gran variabilidad del U en el fosfoyeso. Esta variabilidad puede deberse a dos motivos: a) en origen el fosfoyeso se produce con concentraciones de ^{238}U muy variables (30-200 Bq kg $^{-1}$), o b) durante el tiempo que estas capas de fosfoyeso han estado bajo la acción del agua de lluvia, parte del contenido inicial de U ha sido lixiviado en proporciones distintas debido al diferente tiempo de exposición al agua que circula a través de la columna de fosfoyeso.

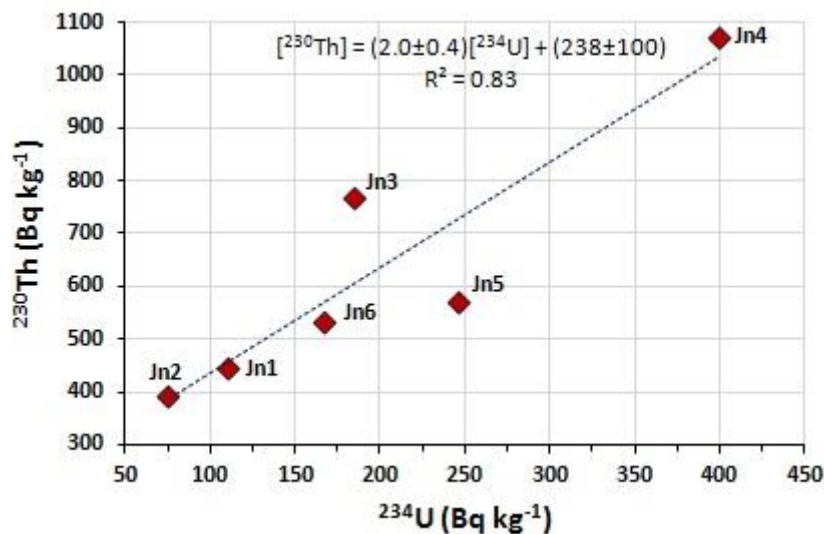


Figura 13. Correlación entre ^{230}Th y ^{234}U en las muestras

Se enfrentaron en las 6 muestras tomadas las concentraciones de ^{230}Th respecto a las de ^{232}Th (Figura 14). La ecuación de correlación obtenida fue $[^{230}\text{Th}] = 118 [^{232}\text{Th}] - 393$ ($R^2 = 0.83$). Aunque estos radionúclidos proceden de diferentes series de decaimiento, se ha encontrado una correlación significativa, lo que indica que comparten un comportamiento de partición y movilidad similares. Esto, pudo observarse también en otros estudios realizados para la determinación de isótopos de torio en muestras de agua (Jia et al., 2008). No obstante, esta correlación podría no ser significativa debido al limitado número de muestras.

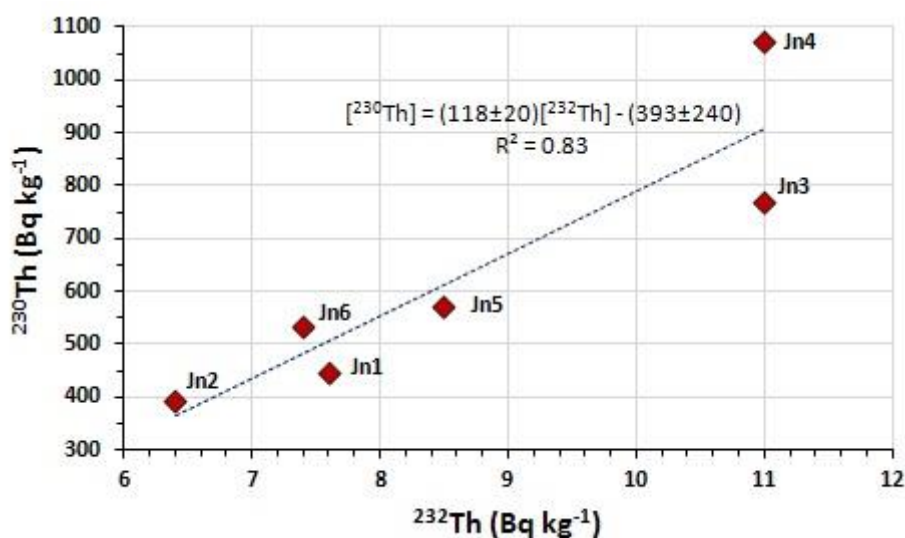


Figura 14. Correlación entre ^{230}Th y ^{232}Th en las muestras.

3.3.3. Polonio-210

La Tabla 11 presenta la actividad de ^{210}Po contenida en cada una de las fracciones para cada una de las muestras tomadas. Los resultados indican que los mayores valores de extracción están asociados a la F4 (fracción resto), con un valor medio de 302 ± 68 Bq kg $^{-1}$. Dentro de las fracciones móviles, es la fracción 3 (aquella asociada a la liberación de un contaminante ante condiciones oxidantes) la que presenta los mayores valores de actividad de ^{210}Po .

Muestra	Total	F1	F2	F3	F4	Suma	Recuperación
	(Bq kg ⁻¹)						(%)
Jn1	711±16	6±1	111±3	121±5	368±14	607±15	85±3
Jn2	467±17	8±1	47±2	89±3	130±7	274±8	59±3
Jn3	653±28	3.1±0.5	51±2	142±4	208±4	653±28	62±3
Jn4	1011±33	2.4±0.4	40±2	178±5	601±12	822±13	81±3
Jn5	564±20	15±1	66±3	104±3	249±6	434±7	77±3
Jn6	529±18	11±1	45±2	124±4	258±6	438±8	83±3
Media	656±79	8±2	60±11	126±13	302±68	538±79	75±5
C.V. (%)	29	70	16	27	60	41	15

Tabla 11. Actividades (Bq kg⁻¹) de ²¹⁰Po en cada fracción de las muestras para una masa inicial de 1g.

De forma genérica, se puede decir que los valores de recuperación son elevados, con un porcentaje medio de un 75% y un coeficiente de variación del 15%. Probablemente se deba a la alta tendencia del Po a adherirse sobre el material particulado no digerido durante la F4 o superficies. Se está diseñando un estudio que analice la fracción de actividad que se pierde asociada con el lavado y en las superficies de los recipientes utilizados.

El porcentaje de ²¹⁰Po extraído en cada una de las fracciones respecto del total (F1+F2+F3+F4) se ha dispuesto en función a su movilidad quedando como:

$$F4 (58\%) > F3 (27\%) > F2 (13\%) > F1 (1.8\%)$$

En las Figura 15, se han representado los porcentajes de extracción del radionúclido ²¹⁰Po asociados a cada una de las fases del procedimientos de extracción secuencial “BCR”. Se muestra también el porcentaje medio de extracción.

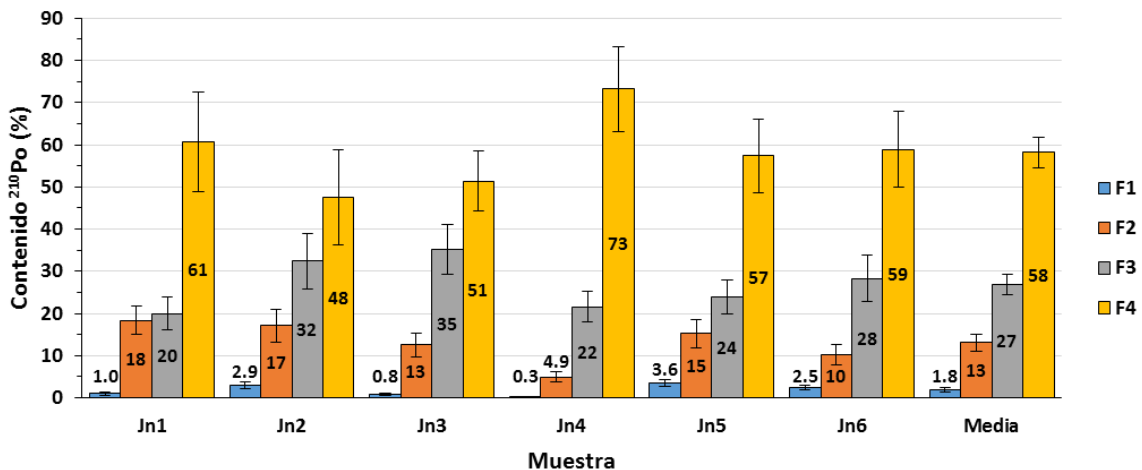


Figura 15. Porcentaje de ²¹⁰Po extraído en cada fracción respecto del contenido total.

No parece existir una influencia de la profundidad con el porcentaje de extracción en cada fracción para las muestras, ya que los valores oscilan sin una tendencia clara. En la fracción móvil, se encuentra el 42% del contenido total de ^{210}Po , observándose los mayores porcentajes en las fracciones reductora (F2) y oxidable (F3), con valores del 13% y el 27%, respectivamente. Es de resaltar la poca asociación del Po a la fracción más móvil (agua), con sólo un 2%.

A pesar de que las condiciones ácidas favorecen la solubilidad del polonio (como vimos en la Tabla 7 de este trabajo, el valor medio de pH del agua de poro es de 2.02 ± 0.01) y con ello, su movilidad, el 58% del polonio-210 se encuentra en la fracción residual, siendo además el más elevado de las 4 fracciones. Está muy documentado que el Po en el medio ambiente suele transportarse en suspensión ligado con la materia particulada (Theng y Mohamed, 2005).

3.3.4. Isótopos de uranio

Los mayores valores de extracción en fracciones móviles para los isótopos de uranio estudiados se corresponden con la fracción 3, con un valor medio de $94 \pm 22 \text{ Bq kg}^{-1}$ para el ^{238}U y $96 \pm 24 \text{ Bq kg}^{-1}$ para el ^{234}U (Tablas 12 y 13). A pesar de la elevada movilidad del uranio, el segundo valor medio más alto obtenido en las fracciones es el de la F4 o fracción residual con unos valores de 67 ± 28 y $59 \pm 27 \text{ Bq kg}^{-1}$ para el ^{234}U y el ^{238}U respectivamente. También se recogieron actividades importantes de estos radionucleidos de uranio en la fracción 1 ($37 \pm 6 \text{ Bq kg}^{-1}$ de media para ambos). Debido a su escasa movilidad bajo condiciones reductoras, la fracción 2 (reducible) es la que presenta los menores valores de actividad (una media de $11.1 \pm 1.5 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{234}U y $10.4 \pm 1.3 \text{ Bq kg}^{-1}$ para el ^{238}U).

Los valores de recuperación para estos radionúclidos son muy altos, con un valor promedio de $105 \pm 4\%$. Esto resulta compatible con el valor teórico total determinado por digestión ácida directa, pues se encuentra dentro de los errores experimentales. Este resultado confirma que a lo largo del procedimiento secuencial BCR no hay pérdidas significativas de ninguno de los isótopos de uranio.

Muestra	Total	F1	F2	F3	F4	Suma	Recuperación (%)
	(Bq kg ⁻¹)						
Jn1	111±7	32.8±1.4	10.2±0.8	47±2	35±2	125±3	112±8
Jn2	75±5	26±1	9.9±1.0	30±2	12.3±1.0	79±3	105±8
Jn3	184±10	34.9±1.4	11.1±1.0	99±5	52±2	198±5	107±6
Jn4	400±18	56±2	9.4±1.2	176±13	206±6	448±15	112±6
Jn5	246±14	51±2	18.3±1.1	137±7	57±2	262±7	107±7
Jn6	167±10	20.0±0.9	7.7±0.7	77±3	42±2	146±4	88±6
Media	197±47	37±6	11.1±1.5	94±22	67±28	210±54	105±4
C.V. (%)	59	38	33	58	104	70	8

Tabla 12. Actividades (Bq kg⁻¹) de ²³⁴U en cada fracción de las muestras para una masa inicial de 1g.

Muestra	Total	F1	F2	F3	F4	Suma	Recuperación (%)
	(Bq kg ⁻¹)						
Jn1	103±7	33.4±1.4	10.7±1.2	46±2	29±1.4	119±3	115±8
Jn2	69±5	25.1±1.2	10.3±1.4	28±2	8.4±0.7	72±3	104±8
Jn3	165±9	36.1±1.5	10.1±1.4	99±5	41.7±1.3	187±5	114±7
Jn4	411±18	57.2±2.2	8±2	189±7	191±5	446±9	108±5
Jn5	255±15	48±2	16.1±1.4	133±7	48.9±1.5	246±7	97±6
Jn6	167±10	20.3±1.0	7.2±1.2	77±3	36.7±1.3	141±4	88±6
Media	194±50	37±6	10.4±1.3	95±24	59±27	202±55	104±4
C.V. (%)	64	38	30	62	111	73	8

Tabla 13. Actividades (Bq kg⁻¹) de ²³⁸U en cada fracción de las muestras para una masa inicial de 1g.

Al igual que ocurría para con el ²¹⁰Po, el uranio también presenta valores poco homogéneos, variando en función de la muestra analizada. Sigue sin apreciarse la existencia de relación con la profundidad. La concentración de elementos extraídos tras aplicar el procedimiento “BCR” se ha ordenado en función a su distribución entre las distintas fases. De esta forma, queda que:

$$F3 (47\%) > F4 (28\%) > F1 (21\%) > F2(7\%)$$

Los porcentajes de extracción obtenidos tras la aplicación del método “BCR” para los radionucleidos ²³⁴U y ²³⁸U se pueden observar en las Figuras 16 y 17.

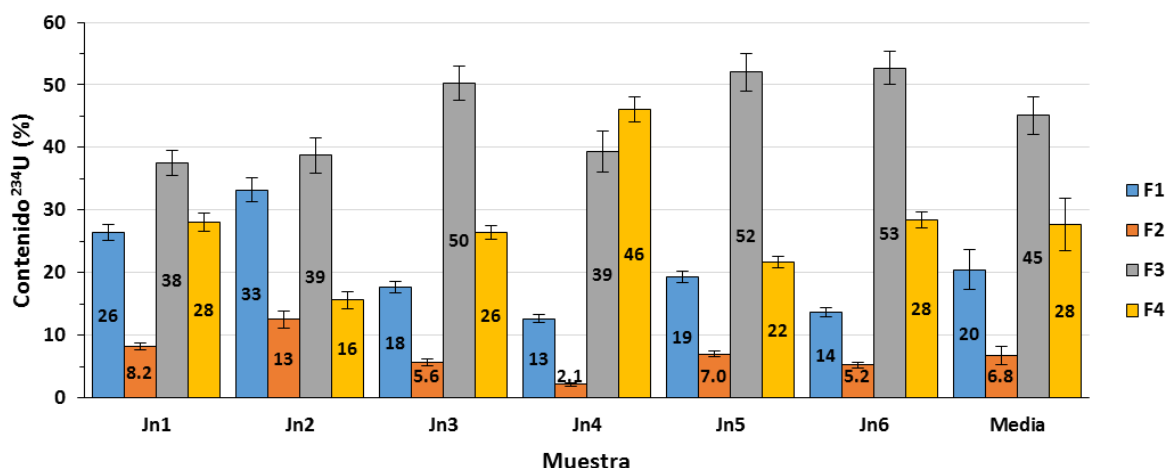


Figura 16. Porcentaje de ²³⁴U extraído en cada fracción respecto del contenido total.

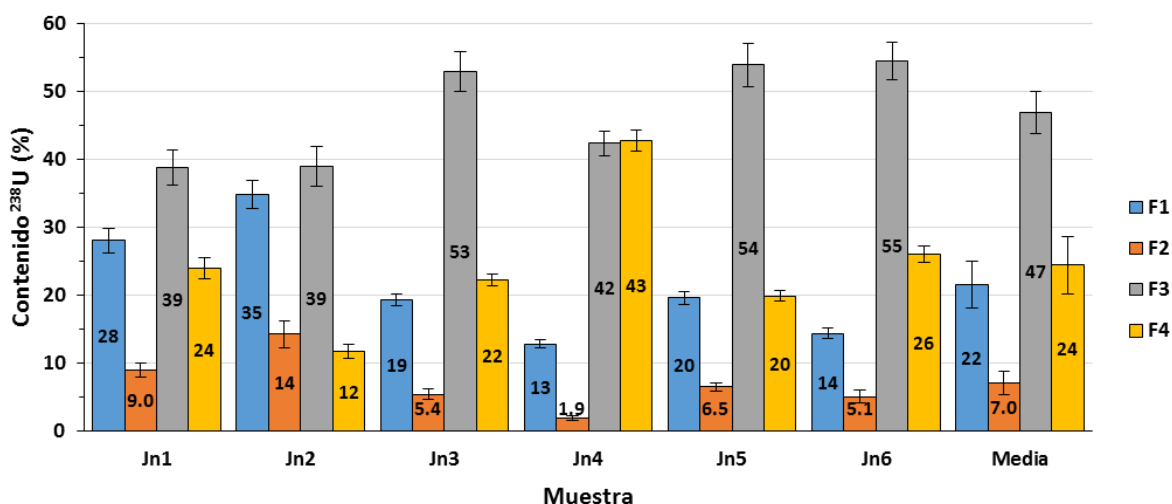


Figura 17. Porcentaje de ^{238}U extraído en cada fracción respecto del contenido total.

El uranio se presenta como el radionucleido de mayor movilidad, conteniendo en la fracción móvil (F1+F2+F3) el 76% del contenido total de uranio. Esto puede deberse a que los isótopos de uranio se encuentran formando complejos con el sulfato y el fosfato, los cuales, son especies relativamente móviles en el medio acuoso (Papanicolaou et al., 2010).

Los mayores porcentajes de extracción para los radionucleidos ^{234}U y ^{238}U se encuentran en la fracción 3 (condiciones oxidantes), con un valor medio del 45% y 47% respectivamente y un coeficiente de variación relativamente bajo (16% para ambos). Además, en la primera fracción, se extrae un porcentaje importante de uranio (en torno al 20% del contenido total para ambos radionúclidos). Este hecho, resulta especialmente significativo pues a priori, son los elementos asociados a esta fracción los que podrían liberarse al medio ambiente con mayor facilidad, ya que tan sólo requieren de agua o condiciones ligeramente ácidas para su emisión. El resto permanecerá asociado a la fracción residual.

Esta alta movilidad se refleja en las aguas de los lixiviados de los laterales de las balsas, donde las máximas concentraciones de radionucleidos se miden para el radionúclido de ^{210}Po y los isótopos de uranio, las cuales están en torno a los 40 Bq L^{-1} , mientras que para el ^{230}Th se encuentran alrededor del Bq L^{-1} (Gázquez et al., 2014). Esto, se encuentra en consonancia con los valores medios de actividad extraídas en la F1 para los radioelementos estudiados en este trabajo.

3.3.5. Isótopos de torio

Prácticamente la totalidad del torio existente en las muestras aparece fuertemente asociada a la F4, también conocida como fase residual (Tablas 14 y 15). Esta inmovilidad de los isótopos de torio está en consonancia con lo esperado, ya que el torio posee una baja solubilidad en agua y de forma general, tiende a permanecer ligado a la materia particulada (Santos et al., 2006; Degueldre y Kline, 2007).

Debido a la mayor concentración de torio en la F4, las denominadas fracciones móviles (F1, F2 y F3) presentan concentraciones muy pequeñas, estando en muchos casos incluso por debajo del límite de detección, lo que explica los elevados errores asociados a algunas de las medidas.

Para cada radionucleido particular se observa una tendencia idéntica con la profundidad en los grados de lixiviación para cada una de las fases operacionales ya que el coeficiente de variación en el conjunto de las 6 muestras para F4 es bajo, siendo mayores los valores en la fracción móvil, pero explicables por encontrarse estas medidas cercanas al límite de detección del método como ya se ha comentado en el párrafo anterior.

Los menores valores de actividad del ^{230}Th se encontraron en la F1, con un valor medio de actividad extraída de $1.4 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$, estando en tres de las muestras medidas por debajo del límite de detección. En el torio-232 sin embargo, los menores valores de actividad se registraron en las fracciones 2 y 3, con una actividad media de 0.19 ± 0.01 y $0.20 \pm 0.01 \text{ Bq kg}^{-1}$ respectivamente.

Por otro lado, cabe resaltar que a pesar de las bajas concentraciones en algunas de las fracciones, el porcentaje de muestra recuperada respecto al total fue elevada, con un porcentaje promedio del 98 ± 10 en el torio-230 y un 94 ± 19 para el ^{232}Th .

Muestra	Total	F1	F2	F3	F4	Suma	Recuperación (%)
Jn1	446±16	<LD	0.3±1.3	6±1	273±10	280±10	63±3
Jn2	392±17	0.1±0.3	3±2	9±2	416±15	429±15	110±6
Jn3	769±45	<LD	0.5±1.4	10±1	828±36	838±36	109±8
Jn4	1073±41	3.2±1.3	0.3±2.6	7±1	1382±73	1392±73	130±8
Jn5	573±18	<LD	1.5±1.4	18±1	510±14	529±14	92±4
Jn6	534±26	0.8±0.3	1.7±1.4	8±1	430±12	440±12	82±5
Media	631±103	1.4±0.9	1.2±0.4	9.7±1.8	639±167	651±166	98±10
C.V. (%)	40	118	88	45	64	63	24

Tabla 14. Actividades (Bq kg⁻¹) de ²³⁰Th en cada fracción de las muestras para una masa inicial de 1g.

Muestra	Total	F1	F2	F3	F4	Suma	Recuperación (%)
Jn1	7.6±1.2	0.3±0.4	<LD	<LD	2.8±0.4	2.6±1.3	34±18
Jn2	6.4±1.4	0.16±0.16	<LD	0.2±0.4	4.1±0.5	4±2	70±38
Jn3	11±2	0.15±0.12	0.2±2.1	<LD	8.9±1.0	9±2	83±31
Jn4	11±1.6	3.4±1.0	<LD	<LD	16±2	19±6	170±53
Jn5	8.5±1.2	0.16±0.17	<LD	0.2±0.3	9.4±0.6	9.7±1.3	114±22
Jn6	7.4±1.6	0.3±0.1	0.18±1.1	<LD	6.5±0.5	6.7±1.3	92±26
Media	8.6±0.8	1.3±1.1	0.19±0.01	0.20±0.01	8.0±1.9	9±2	94±19
C.V. (%)	27	176	20	151	76	57	24

Tabla 15. Actividades (Bq kg⁻¹) de ²³²Th en cada fracción de las muestras para una masa inicial de 1g.

En las figuras 18 y 19 se representan los porcentajes de extracción del ²³⁰Th y del ²³²Th en cada una de las fracciones, así como el porcentaje medio de extracción.

Tal y como habíamos adelantado, casi todo el torio presente en las muestras permanecerá en la última fracción, con un porcentaje medio del 98% para el torio-230 y 92% para el torio-232. Resulta llamativo que el torio extraído en esta última fracción difiera de un radionúclido a otro, pero si consideramos las incertidumbres experimentales, estas dichas diferencias no son significativas.

Respecto a la fracción móvil, el ²³²Th presenta mayores porcentajes de extracción que las obtenidas para el ²³⁰Th. Mientras que para este último, los porcentajes de extracción están por debajo del 3%, en el radionúclido ²³²Th los porcentajes medios se encuentran en un rango entre el 2.3% de la F3 al 6.4% recogido en la F1.

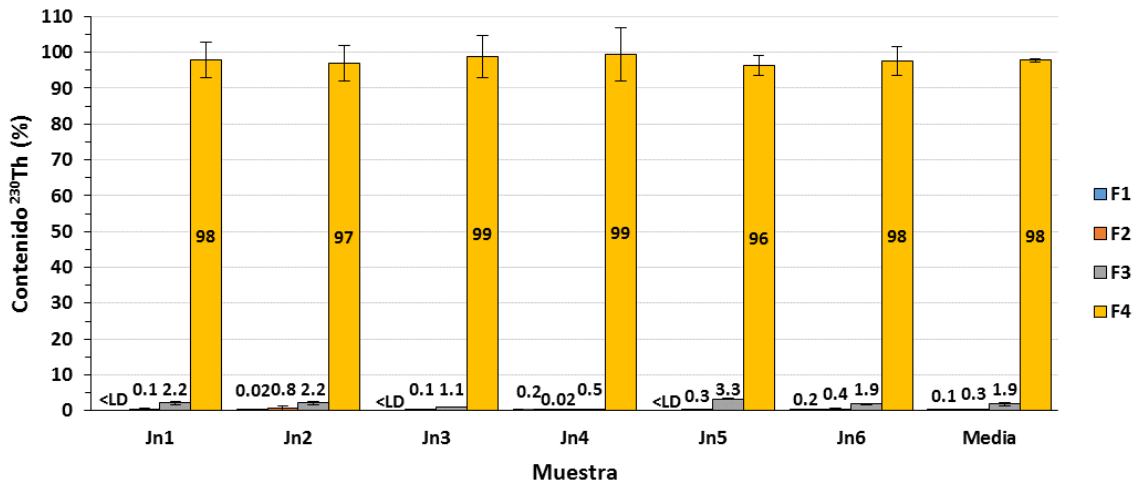


Figura 18. Porcentaje de ^{230}Th extraído en cada fracción respecto del contenido total.

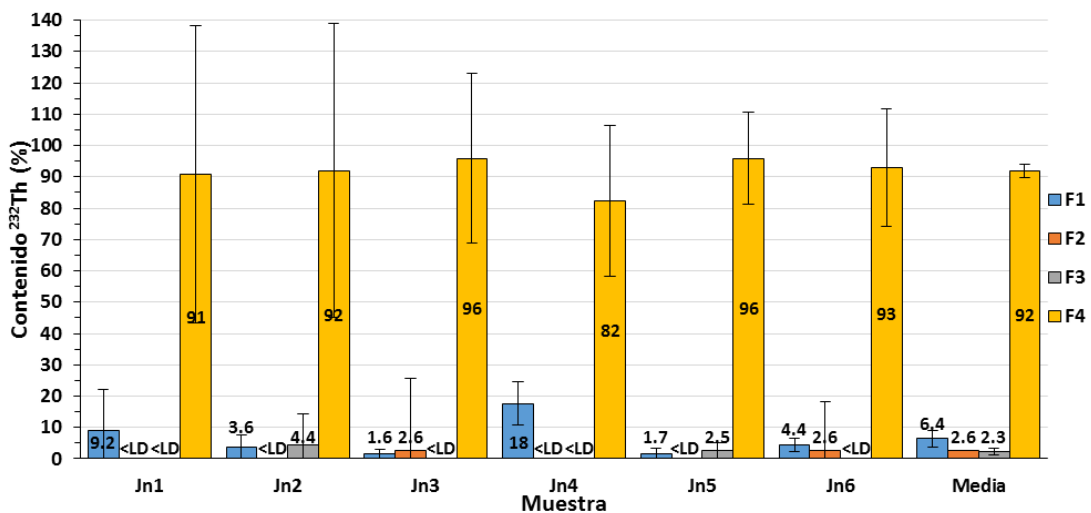


Figura 19. Porcentaje de ^{232}Th extraído en cada fracción respecto del contenido total.

4. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del trabajo expuesto en la presente memoria:

1. Se ha realizado un estudio que trata de analizar la movilidad de los radioelementos naturales uranio, torio y ^{210}Po en los fosfoyesos almacenados en la zona 3 de las balsas de Huelva, localizadas en las marismas de la margen derecha de la desembocadura del Río Tinto.
2. Se ha estudiado un testigo (“core”) recogido en la zona 3 de las balsas de fosfoyeso (zona sin restaurar), compuesto por 6 muestras tomadas cada 50 cm con un espesor de 5 cm, por lo que se ha perforado hasta unos 3 m de profundidad. En estas muestras también se ha medido el pH, la conductividad y el potencial redox del agua intersticial, encontrándose unos valores medios de

2.0 (C.V. = 2%), 43 mS cm⁻¹ (C.V. = 23%) y 431 mV (C.V. = 8%), respectivamente.

3. La evaluación del grado de movilidad de los radionucleidos anteriores se ha realizado aplicando el procedimiento secuencia BCR (*Community Bureau of Reference*), el cual consta de cuatro fracciones (F1, F2, F3, F4) en orden decreciente de movilidad (tres móviles y una cuarta residual extraíble con agua regia). El procedimiento de extracción ha sido validado analizando diversos metales con el patrón certificado BCR-701 (sedimento lacustre), no existiendo ningún patrón BCR para radionucleidos, verificándose además que para nuestros radionucleidos de interés (U, Th, Po) el procedimiento BCR es reproducible con dispersiones inferiores al 5%.

4. Para la medida de los isótopos de U (²³⁴U, ²³⁸U), de Th (²³⁰Th, ²³²Th) y ²¹⁰Po en las diversas muestras del estudio, tanto sólidas como líquidas, se ha usado la técnica de espectrometría alfa con detectores de semiconductor de Si de implantación iónica de tipo PIPS, y habiéndose aplicado para el aislamiento de los radioelementos de interés un método secuencial que en primer lugar aplica una extracción solvente con tributilfosfato (TBP), y a continuación una purificación del Th con resinas de intercambio iónico. Este método de medida por espectrometría alfa con detectores de semiconductor ha sido validado por el grupo de investigación FRYMA participando en ejercicios de intercomparación anuales organizados por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA), mientras que su control de calidad se ha realizado midiendo, cada cierto número de muestras (unas diez), materiales de referencia certificados y blancos.

5. La primera conclusión clara es que no hay, para ninguno de los radionucleidos estudiados, un patrón de la concentración de actividad con la profundidad, por lo que sólo tiene sentido proporcionar unos valores medios de concentración, y que han sido: ²³⁸U = ²³⁴U = 200 Bq kg⁻¹ (C.V. = 40%), ²³⁰Th = 630 Bq kg⁻¹ (C.V. = 23%), ²³²Th = 9 Bq kg⁻¹ (C.V. = 27%), ²¹⁰Po = 660 Bq kg⁻¹ (C.V. = 59%), siendo este último radionucleido el que presenta un mayor grado de dispersión en las muestras analizadas. No obstante, es destacable que los tres radioelementos presentan el mismo patrón de variación con la profundidad, observándose un máximo en torno a los 150 cm.

6. También se han estudiado los cocientes de actividades más representativos, obteniéndose para las totales unos valores similares a los obtenidos en otros

estudios anteriores del grupo de investigación FRYMA: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.10$ (C.V. = 6%), $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 3.6$ (C.V. = 20%), $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 68$ (C.V. = 20%).

7. Las concentraciones de actividad medidas por los isótopos de U, Th, y ^{210}Po son del mismo orden de magnitud que las concentraciones medidas en los lixiviados laterales de las balsas de la zona 3 y en el agua de poro, las cuales, están, en concordancia con el grado de movilidad encontrado para estos tres radioelementos.

8. Tras evaluar la movilidad de los principales radioelementos presentes en el fosfoyeso, se ha observado que son los isótopos de uranio los más móviles. En la denominada fracción móvil (F1+F2+F3) se encuentra alrededor del 70% del contenido total. Concretamente, es en las fracciones más contaminantes para el medio (F1 y F3), donde se extrae un 21% y 45% respectivamente. El polonio-210 es el siguiente radionúclido de mayor movilidad, extrayéndose en la fracción móvil un 40% del total. La fracción móvil en la que más polonio se libera es la que oxidable (F3), con un 27%. Por último, el radioelemento de menor movilidad de los 3 estudiados fue el torio, donde la fracción móvil alberga el 2% del contenido total de torio. La práctica totalidad del torio permanece asociada a la materia particulada y es extraída en la fracción residual.

9. Por último, se ha estudiado el grado de recuperación (R) de cada radioelemento a lo largo de todo el procedimiento secuencia BCR, en relación al total de actividad medido directamente en cada muestra de fosfoyeso, encontrándose el siguiente ordenamiento para R: U (R = 105%, C.V. = 8%) = Th (R = 98%, C.V. = 24%) > Po (R = 75%, C.V. = 15%). El hecho de que la recuperación del Po sea menor al 100% es esperable, ya que este radioelemento tiene una elevada tendencia a adherirse al material sólido. Para completar este trabajo se ha pensado analizar todos los lavados realizados después de obtener las diferentes fracciones, con objeto de cuantificar si estas pérdidas están asociadas con los lavados o con su adsorción sobre superficies de los recipientes usados a lo largo del procedimiento BCR.

5. REFERENCIAS

- Abdelouas, A.**, Lutze, W., Gong, W, Nuttall, E. H., Strietelmeier, B. A. Y Travis B. J. (2000). Biological reduction of uranium in groundwater and surface soil. *Science of the Total Environment*. Volume 250, Issues 1-3, Pages 21-35.
- Al-Masri, M. S.**, Ali, A., Keitou, M. y A-Hares, Z. (1999). Leaching of ^{226}Ra from Syrian phosphogypsum. In Newton, W. A. (Ed). *Environmental Radiochemical Analysis*. Royal Society of Chemistry, UK.
- Aguado, J. L.** (2003). Aplicaciones de la espectrometría alfa en la caracterización de isótopos de Ra y U en residuos industriales y matrices ambientales. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla.Spain, 2003; “in Spanish”.
- Aguado, J. L.**, Bolívar, J. P. y García-Tenorio, R. (2004). Sequential extraction of ^{226}Ra in sediments from an estuary affected historically by antropogenics inputs of natural radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 117-126.
- Azouazi, M.**, Ouahidi, Y., Fakhi, S., Andre, Y., Abbe, J. Ch. y Benmansour, M. (2001). Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. *Journal of Environmental Radioactivity* 54. 231-242.
- Betti, M.**, Aldave de las Heras, L., Janssens, A., Henrich, E., Hunter, G. y Gerchikov, M. (2004). Results of the European Commission Marina II Study: Part II. Effects of discharges of naturally occurring radioactive material. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 255-277.
- Bolívar, J. P.** (1995). Aplicaciones de las espectrometrías alfa y gamma al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares, Ph. D. Thesis, University of Seville, Spain (In Spanish).
- Bolívar, J. P.**, García-Tenorio, R., García-León, M. (1995). Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *The Science of the Total Environment* 173/174,125-136.

- Bolívar, J. P.**, García-Tenorio, R. y García-León, M. (1996). On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 214, 77-88.
- Bolívar, J. P.**, Martín, J. E., García-Tenorio, R., Pérez-Moreno, J. P. y Mas, J. L. (2009). Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes*. Volume 67, Issue 2, 345-356.
- Borrego, E.**, Más, J. L., Martín, J. E., Bolívar, J. P., Vaca, F. y Aguado, J. L. (2007). Radioactivity levels in aerosol particles surrounding a large TENORM waste repository after application of preliminary restoration work. *Science of the Total Environment* 377 (1), pp. 27- 35.
- Currie, L. A.** (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination, *Analytical Chemistry*. 40, 586-593.
- Davidson, C. M.**, Duncan A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M. y Garden L. M. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363, 45-55.
- Degeldre, C. y Kline, A.** (2007). Study of thorium association and surface precipitation on colloids. *Earth and Planetary Science Letters*, 264, 104-113.
- Dueñas, C.**, Liger, E., Cañete, S., Pérez, M. y Bolívar J. P. (2007). Exhalation of ^{222}Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 95 (2-3), pp. 63-74.
- Dueñas, C.**, Fernández, M. C., Cañete, S. y Pérez, M. (2010). Radiological impacts of natural radioactivity from phosphogypsum piles in Huelva (Spain). *Radiat. Meas.* 45, 242-246.
- El-Daoushy, F.**, Olsson, K. y García-Tenorio, R. (1991). Accuracy parameters in alpha spectrometry for lead-210 studies. *Hydrobiologia*; 214:43-52.
- Galán, E. y Romero, A.** (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Macla*. Núm. 10, 48-60.

- Gázquez, M. J.**, Mantero, J. Mosqueda, F., Bolívar, J. P. y García-Tenorio, R. (2014). Radiative characterization of leachates and efflorescences in the neighbouring areas of a phosphogypsum disposal site as a preliminary step before its restoration. *Journal of Environmental Radioactivity* 137, 79-87.
- Gázquez, M. J.**, Pérez-Moreno, S., Mantero, J., García-Tenorio, R. y Bolívar, J. P. (2014). Thorium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects. Chapter: Behavior of Th-Isotopes Along the Pigment TiO₂ Industrial Production Process. Nova Science Publishers.
- Guimond, R. J.** y Hardin J. M. (1989). Radioactivity released from phosphate-containing fertilizers and from gypsum. *Radiation Physics and Chemistry*, 34 (2), 309-315.
- Hallstadius, L.** (1984). A method for electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 232 (2), 266-267.
- Holm, E.** y **Fukai, R.** (1977). Method for multi-element alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies. *Talanta* 24, 659-664.
- Jia, G.** , Torri, G., Ocone, R., Di Lullo, A., De Angelis, A. y Boschetto, R. (2008). Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by α -spectrometry and the fate of thorium in water. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1478– 1487.
- Leleyter, L.**, Rousseau, C., Biree, L. y Baraud, F. (2012). Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration* 116, 51-59.
- Lin, Z.** y **Wu, Z.** (2009). Analysis of polonium-210 in food products and bioassay samples bioassay isotope-dilution alpha spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 907-912.
- Martínez-Sánchez, M.J.**, Pérez-Sirvent, C., García-Lozano, M. L., Martínez-López, S., Bech, J., García-Tenorio, R. y Bolívar, J. P. (2014). Use of bioassays for the assesment of areas affected by phosphate industry waste. *Journal of Geochemical Exploration* 147, 130-138.

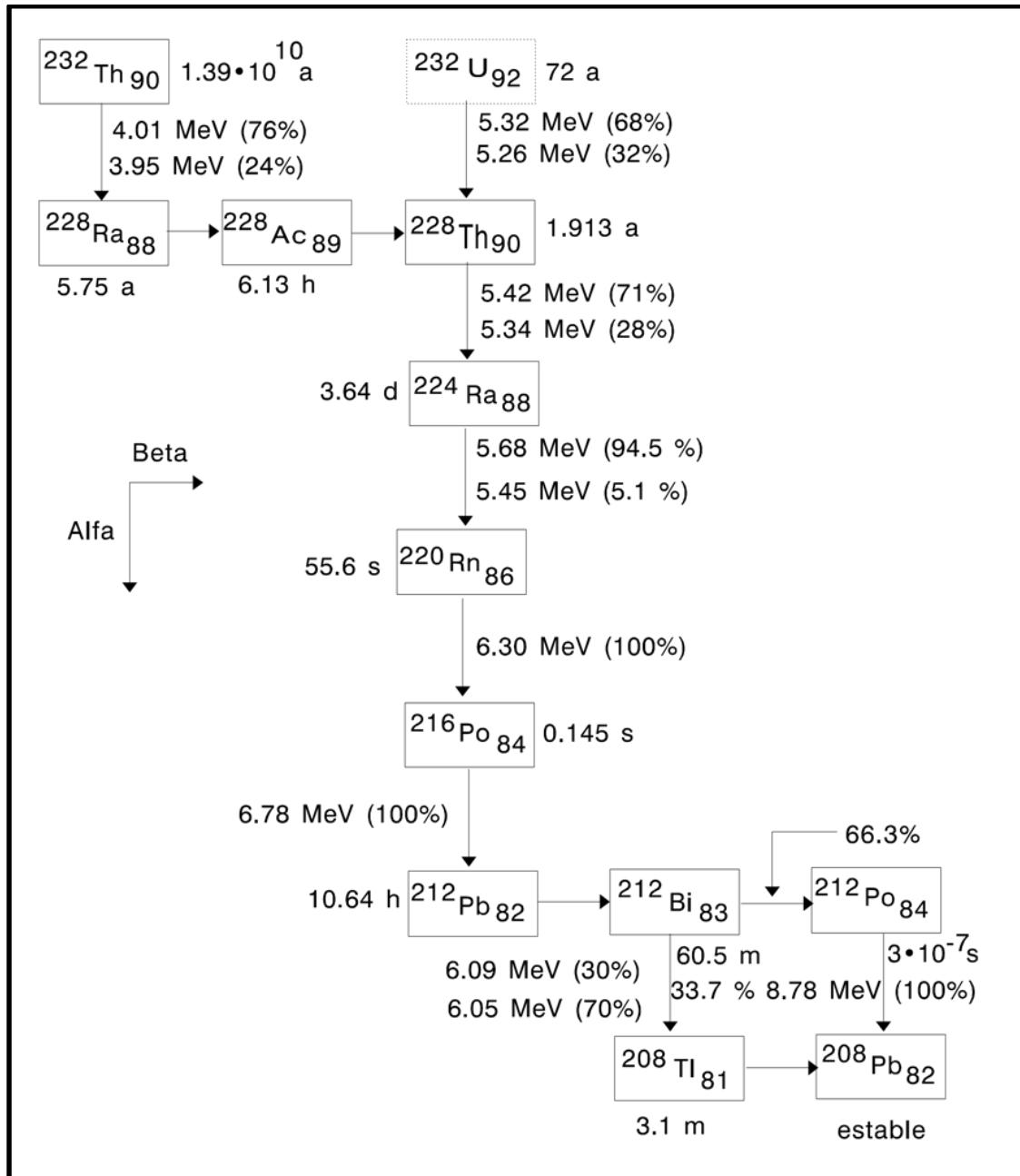
- Mas, J. L.**, Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., Aguado, J. L., San Miguel, E. G. y González-Labajo, J. (2001). A dosimetric model for determining the effectiveness of soil covers for phosphogypsum waste piles. *Health Physics* January, Volume 80, Number 1, 34-40.
- Mas, J. L.**, San Miguel, E. G., Bolívar, J. P., Vaca, F. y Pérez-Moreno, J. P. (2006). An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. *Sci. Total Environ.* 364, 55-66.
- Mossop, K. F. y Davidson, C. M.** (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta* 478. 111-118.
- Ortec** (2006). Software Maestro – 32. MCA Emulator.
- Osmond, J. K.**, Cowart, J. B., Humphreys, C. L., y Wagner, B. E. (1985). Radioelement migration in natural and mined phosphate terrains. Bartow, Florida: Florida Institute of Phosphate Research.
- Papanicolaou, F.**, Antoniou, S. y Pashalidis, I. (2010). Redox chemistry of sulphate and uranium in a phosphogypsum tailings dump. *Journal of Environmental Radioactivity* 101. 601-605.
- Peña, V.**, Nalda, J. C., Cazurro, C. y Pardo, R. (2003). Study of Two Sequential Extraction Methods And Its Application To Environmental Radioactivity Measures. *Applied Physics (APHYS 2003)*. A. Méndez-Vilas (Ed.)
- Pérez-López, R.**, Álvarez-Valero, A. M. y Nieto J. M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry oh Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials* 148, 745-750.
- Pérez-Lopez, R.**, Nieto, J. M., López-Coto, I., Aguado, J. L., Bolívar, J. P. y Santisteban, M. (2010). Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry* 25, 705-715.

- Pérez-López, R.**, Castillo, J. Sarmiento, A. M. y Nieto, J. M. (2011). Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 62, 2787-2796.
- Pérez-López, R.**, Nieto, J. M., de la Rosa, J. D. y Bolívar, J. P. (2015). Environmental tracers for elucidating the weathering processing phosphogypsum disposal site: Implications for restoration. *Journal of Hydrology*, 529, 1313-1323.
- Ptistišek, N.**, Milačič, R., y Veber, M. (2001). Use of the BCR three-step sequential extraction procedure for the study of the partitioning of Cd, Pb and Zn in various soil samples. *Journal of Soils and Sediments*, 1(1), 25-29.
- Quevauviller, P.** (1999). The BCR framework: 25 years of quality measurements within the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18 (5). 302-311.
- Rauret, G.**, López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. y Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.
- Ross A.** (2010). Sutherland. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta* 680, 10–20.
- Rutherford, P. M.**, Dudas, M. J. y Samek, R. A. (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci. Total Environ.* 149, 1-38.
- Sahuquillo, A.**, Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382, 317-327.
- Santos, A. J. G.**, Mazzilli, B. P., Fávaro, D. I. T. y Silva, P. S. C. (2006). Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. *Journal of Environmental Radioactivity* 87, 52-61.

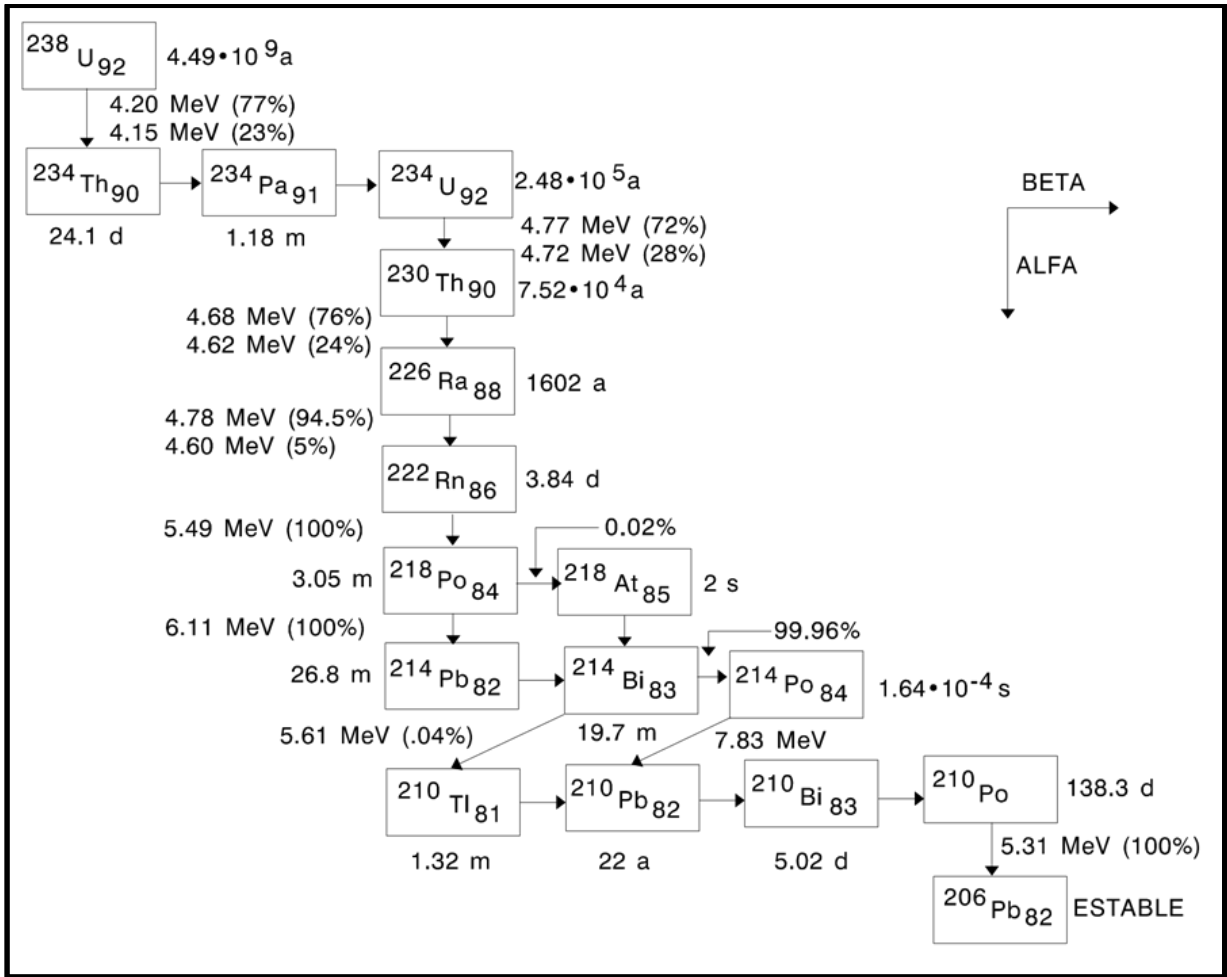
- Sutherland, R. A.** (2010). BCR-701: A review of 10 years of sequential extraction analyses. *Analytical Chimica Acta* 680. 10-20.
- Tayibi, H.**, Choura, M., López, F. A., Alguacil, F. J., y López-Delgado, A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manage.* 90, 2377-2386.
- Tessier, A.**, Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals- *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Theng, T. L. y Mohamed, C. A. R.** (2005). Activities of ^{210}Po and ^{210}Pb in the water column at Kuala Selangor, Malaysia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 80 (3), 273-283.
- UNSCEAR** (2000). Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations Publications, New York.
- Ure, A. M.**, Davidson, C. M., Thomas, R .P. (1995). Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. In: Quevauviller, Ph., Maier, E.A., Griepink, B. (Eds.), *Quality Assurance for Environmental Analysis (BCR)*. Elsevier, pp. 505–523.
- Yang, C. H. y Lin, H. C.** (1992). Lead-210 and polonium-210 across the frontal region between Kuroshio and East China Sea, Northeast of Taiwan. *TAO* 3 (3), 379-394.

6. ANEXOS

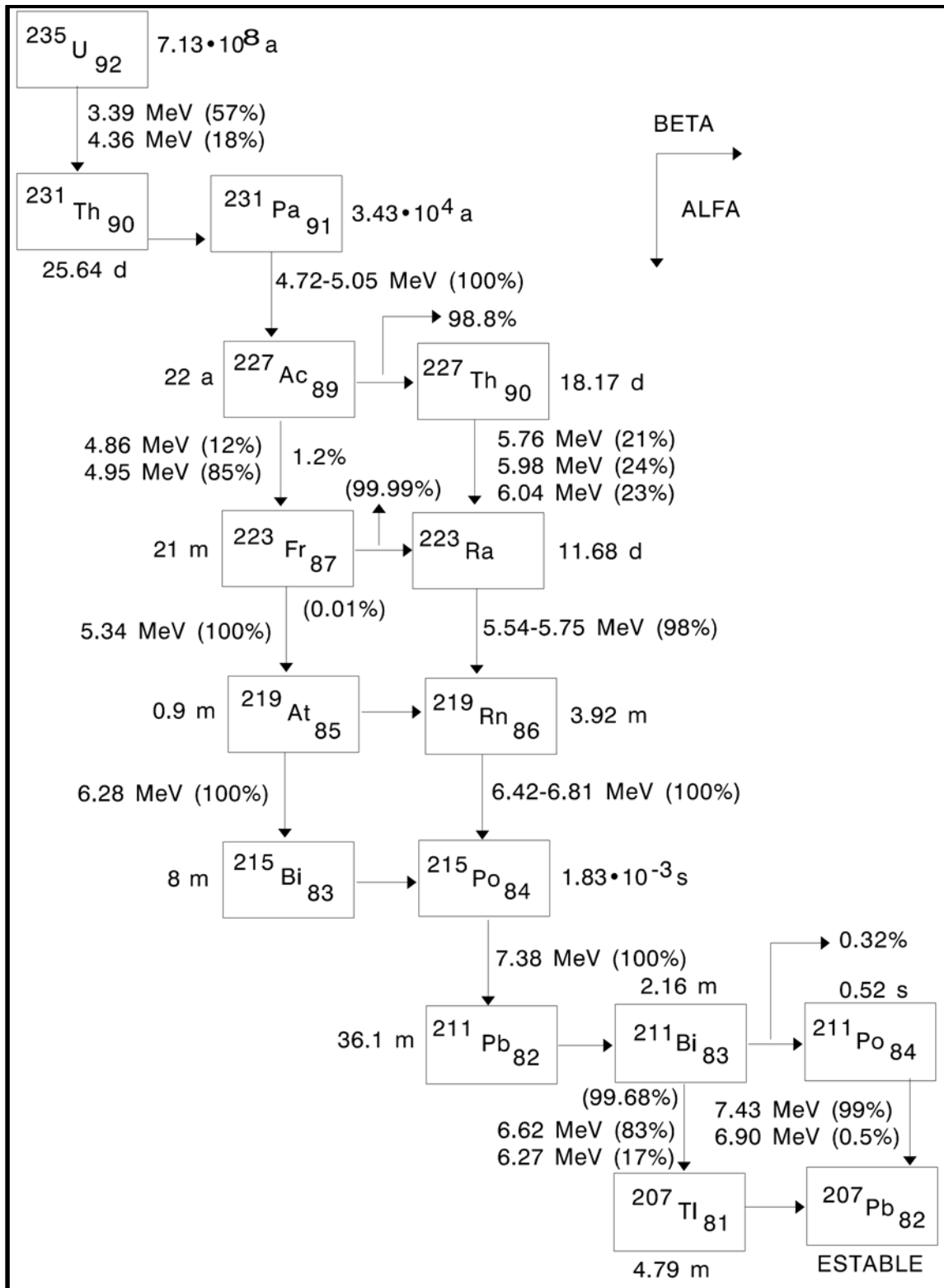
En cada una de los esquemas de las tres series radiactivas naturales (Anexo 1, Anexo 2 y Anexo 3), aparece señalado el periodo de semivida o vida media ($T_{1/2}$) de cada uno de los radionúclidos que la componen, el tipo de desintegración que sufren los núcleos (alfa (α) o beta (β)) así como sus energías (en MeV) y las probabilidades de emisión asociadas.



Anexo 1. Serie del ^{232}Th .



Anexo 2. Serie del ^{238}U .



Anexo 3. Serie del ^{235}U .



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR[®] – 701

CERTIFICATE OF ANALYSIS

SEDIMENT				
		Extractable mass fraction based on dry mass		Number of accepted sets of data p
		Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]	
Step 1:	Cd	7.3	0.4	14
	Cr	2.26	0.16	14
	Cu	49.3	1.7	14
	Ni	15.4	0.9	13
	Pb	3.18	0.21	14
	Zn	205	6	14
Step 2:	Cd	3.77	0.28	14
	Cr	45.7	2.0	12
	Cu	124	3	14
	Ni	26.6	1.3	12
	Pb	126	3	11
	Zn	114	5	12
Step 3:	Cd	0.27	0.06	13
	Cr	143	7	12
	Cu	55	4	13
	Ni	15.3	0.9	13
	Pb	9.3	2.0	12
	Zn	46	4	11

¹⁾ Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to sequential extraction procedure as described in the certification report.

²⁾ Half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in ¹⁾.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 1 g.


NOTE

This material has been certified by BCR (Community Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission). The certificate has been revised under the responsibility of IRMM.

Brussels, January 2001

Latest revision: August 2012

Signed: _____


Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium

Indicative Values		
	Mass fraction based on dry mass	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Cd	0.13	0.08
Cr	63	8
Cu	39	12
Ni	41	4
Pb	11	6
Zn	95	13

¹⁾ Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative value is traceable to determinations following ISO 11466.

²⁾ Half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in ¹⁾.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of a sediment sample in a glass bottle containing about 20 g of powder.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Electrothermal atomic absorption spectrometry
- Flame atomic absorption spectrometry
- Inductively coupled plasma emission spectrometry
- Inductively coupled plasma mass spectrometry

PARTICIPANTS

- Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (IT)
- Agricultural Research Centre, Environmental Resources, Jokioinen (FI)
- Federal Research Centre for Materials and Testing (BAM), Berlin (DE)
- Agriculture and Food Development Authority, TEAGASC, Wexford (IE)
- Agricultural Research Centre, Environmental Resources, Jokioinen (FI)
- C.S.I.C., Zaidin Experimental Station, Granada (ES)
- Federal Research Centre for Materials and Testing (BAM), Berlin (DE)
- Free University of Brussels (VUB), Analytical Chemistry, Brussels (BE)
- National Institute for Agronomical Research (INRA), Arras (FR)
- National Institute for Agronomical Research (INRA), Villenave d'Ornon (FR)
- New University of Lisbon, Dept. of Hydrosphere Ecology, Caparica (PT)
- Pasteur Institute, Dept. Water-Environment, Lille (FR)
- Technical University of Hamburg-Harburg, Hamburg (DE)
- The Macaulay Land Use Research Institute, Aberdeen (GB)
- University of Barcelona, Dept. of Analytical Chemistry, Barcelona (ES)
- University of Huelva, Dept. Chemistry and Material Sciences, Huelva (ES)
- University of Ghent, Lab. of Analytical and Agro-Chemistry, Gent (BE)
- University of Reading, Dept. of Soil Science, Reading (GB)

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

The material is intended for the verification or validation of an analytical procedure. This material is not intended for use as a calibrant.

Before a bottle is opened, it should be shaken manually so that the material is re-homogenised. The sample must be used as it is from the bottle. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 1 g which should be dried in an oven at (105 ± 2) °C for 2-3 h until constant mass is attained. The analysis must be carried out following strictly the sequential extraction protocol given in the certification report.

STORAGE

The tightly closed bottles should be kept at 4 °C in the dark.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf.

(a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights;

or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM or any of its subsidiaries.

NOTE

A technical report on the production of BCR-701 is supplied on the internet (<http://www.irmm.jrc.be/>). A paper copy can be obtained from IRMM on request.