



Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL:

**Implicaciones analíticas en la
determinación de uranio y torio por
diferentes técnicas en suelos no
perturbados de Zacatecas, México**

Presentada por Edmundo Escareño Juárez
para optar al grado de

Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Rafael Pardo Almudí

Catalina Gascó Leonarte

Fernando Jimenez Barredo

“La ciencia constituye la base de todo progreso, que facilita la vida humana y disminuye el sufrimiento”

Marie Salomea Skłodowska-Curie

DEDICATORIAS

A mis hijas, Minerva Nathalie y Amina Susana

A mi esposa, Susana Raquel

A mis hermanos, Claudia, Magdalena y Gonzalo

A mis sobrinos, Carlos, Jorge, Laura, Gonzalo Alejandro y Michelle

A mi cuñada Lucy

A la memoria de mis padres Mariano y Maria de los Angeles y mi hermana Esperanza

AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento a Rafael Pardo, por ser mi director de tesis y sin el cual hubiera sido imposible iniciar, continuar y terminar el doctorado.

A Fernando Mireles, por su apoyo incondicional durante todas las etapas del doctorado

A Catalina Gasco por ser mi directora de tesis y su enorme apoyo durante las estancias en el Ciemat

A Fernando Jimenez por ser mi director y apoyarme con la redacción de la tesis

A Marisol Vega, por ser mi tutora y trasmitirme sus valiosos conocimientos

A Rocio, Raquel, Silvia y Ramiro, mis colaboradores en la fase experimental

A la Fundación Carolina por otorgarme la beca, en especial a Juan Torres

A la Secretaria de Relaciones Exteriores de México por su apoyo con la beca

A la Universidad de Valladolid por darme la oportunidad de realizar la tesis y por la beca otorgada

A Ignacio Davila por darme la oportunidad de terminar la tesis

A mis compañeros, Carlos, Jose Luis, Sonia, Chelo, Hugo, Victor, Rene, Eduardo, Valentin y Felipe de la Unidad Académica de Estudios Nucleares de la UAZ

A Begoña y Marta del Laboratorio de Técnicas Instrumentales por colaborar en la parte analítica

A Ana Isabel Barrado por apoyarme en la fase analítica desde el Ciemat y gran amiga

A Enrique Barrado por la gran amistad y los agradables momentos que pasamos durante mi estancia en España

A los profesores y compañeros de la Facultad de Ciencias que de una o de otra forma apoyaron en mi estancia, Yolanda Castrillejo, Laura Toribio, José Luis Bernal, José Bernal, Luis Debán, María Isabel Sánchez, Juan José Jiménez, María Jesús del Nozal, María Isabel Campos, Francisco de la Rosa (Paco), Rosario Gómez (Charo) y Juan Carlos López

Tabla de contenido

CAPITULO 1 - INTRODUCCION.....	11
1.2 Radiactividad.....	11
1.3 Radiactividad Natural.....	12
1.4 Toxicidad.....	13
1.4.1 Vías de exposición humana.....	14
1.5 Importancia de la monitorización de radionúclidos en el medioambiente.....	15
1.6 Los Actínidos.....	15
1.6.1 El Uranio.....	16
1.6.2 El Torio.....	18
1.7 Marco Legal.....	21
CAPITULO 2 - MARCO TEORICO.....	23
2.1 Conceptos Generales.....	23
2.1.1 Consideraciones Físicas.....	24
2.1.2 Detección y Medición de la Radiación.....	28
2.2 Radiactividad Natural.....	31
2.2.1 Radionúclidos Cosmogénicos.....	31
2.2.2 Radionúclidos Primordiales.....	33
2.2.3 Series Radiactivas Naturales.....	34
2.3 Fuentes Naturales de Radiactividad Asociada con el Uranio.....	40
2.4 Radiactividad Antropogénica.....	44
2.5 Los Actínidos: Uranio y Torio.....	46
2.5.1 Posición en la Tabla Periódica.....	48
2.5.3 Estados de Oxidación y Configuraciones Electrónicas.....	49
2.5.4 Características de los Actínidos.....	49
2.6 El Elemento Uranio.....	50
2.6.1 Propiedades Nucleares e Isotopos del Uranio.....	51
2.6.2 Criticidad del Uranio.....	52
2.7 El Elemento Torio.....	52
2.8 Trazadores.....	54
CAPITULO 3 - OBJETIVOS.....	59
3.1 Justificación.....	59
3.2 Objetivo Global.....	60
3.3 Objetivos Operativos.....	61
CAPITULO 4 - MATERIALES Y METODOS.....	63

4.1 Zona de Estudio	63
4.2 Materiales y Reactivos	67
4.3 Procedimiento General	68
4.4 Espectroscopia de Rayos X	69
4.4.1 Difracción de Rayos X	69
4.4.2 Fluorescencia de rayos X.....	71
4.5 Mineralización de muestras	74
4.6 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES.	75
4.7 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)	81
4.8 Espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-SF-MS).....	87
4.9 Espectrometría Alfa (α -spec).	92
4.9.1 Calibración del Sistema de Espectrometría Alfa.....	95
4.9.2 Uranio.	97
4.9.3 Torio.	104
4.9.4 Técnicas de simulación de los límites característicos cuando se utiliza ^{229}Th como trazador.	105
4.10 Herramientas Quimiométricas	112
4.10.1 Análisis en Componentes Principales	112
4.10.2 Análisis de Conglomerados	114
4.11 Índice de Geo-acumulación y Factor de Enriquecimiento	115
4.12 Costes analíticos	116
CAPITULO 5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
5.1 Simulación y optimización de los límites característicos cuando se utiliza ^{229}Th como trazador.	117
5.2 Espectroscopia de Rayos X	125
5.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X.....	125
5.2.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	130
5.2.3 Componentes minoritarios.....	132
5.2.4 Contenidos de U y Th.....	135
5.2.5 Efecto de la profundidad del muestreo	137
5.2.7 Estudio multivariante de los resultados de FRX	142
5.3 Resultados de espectrometría de emisión óptica por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-OES)	154
5.3.1 Uranio	155

5.3.2 Torio	156
5.4 Resultados por espectrometría de masas por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-MS)	157
5.4.1 Uranio	157
5.4.2 Torio	159
5.5 Resultados por espectrometría de masas con sector magnético por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-SF-MS).	160
5.5.1 Uranio	160
5.5.2 Torio	164
5.6 Resultados de espectrometría alfa (α -spec).....	165
5.6.1 Uranio-238.....	166
5.6.2 Uranio-235.....	168
5.6.3 Uranio-234.....	169
5.6.4 Torio-232	171
5.7 Estudio comparativo de las diferentes técnicas utilizadas.....	173
5.7.1 Uranio	173
5.7.2 Torio	175
5.8 Interferencias	177
5.9 Índice de geo-acumulación y Factor de enriquecimiento.....	179
5.10 Muestras anómalas.	182
5.11 Comparativa de concentración de uranio y torio en diversas partes del mundo.	182
5.11.1 Uranio	182
5.11.2 Torio	183
5.12 Discucion.....	184
CAPÍTULO 6 - CONCLUSIONES.....	187
CAPÍTULO 7 - REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA	191
CAPITULO 8 - ANEXOS.....	199
ANEXO A	199
ANEXO B	201

RESUMEN

La radiación ionizante presente en nuestro planeta proviene de muchas fuentes, se origina principalmente de los radionúclidos existentes en el medioambiente. Existen 3 series radiactivas, que en conjunto contribuyen con el 82.7% de la dosis que recibimos los seres vivos por causas naturales. Es muy importante establecer valores de referencia de los radionúclidos primordiales como el ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th en las diversas regiones con el fin de monitorear alteraciones o anomalías. Estos valores pueden ayudar en estudios geoquímicos, radiológicos o en el análisis forense nuclear, entre otros. El Estado de Zacatecas, uno de los 32 que conforman la República Mexicana, es mayoritariamente árido y sus principales actividades económicas son la minería, agricultura y ganadería. Estas actividades, principalmente la minería, alteran los valores de referencia. Se ha muestreado suelo de 33 lugares de la zona de Zacatecas y alrededores, para determinar la concentración de uranio y torio por diferentes técnicas analíticas. El *taildown* generado por el uso de ^{229}Th como trazador, puede afectar significativamente la medición de ^{230}Th . En este trabajo se proponen 4 formulaciones. La fórmula para el cálculo de la sensibilidad del método que se muestra en este estudio con una contribución del 0.431% en la región ROI del ^{230}Th puede ser empleada para otros casos modificando esta cifra en función del “*taildown*” y/o “*interferente*” en el pico de interés. Se ha caracterizado el suelo por XRF y XRD. No hay diferencias en la concentración de uranio y torio entre superficie y 50 cm de profundidad. Los elementos mayoritarios determinados por XRF son: Si, Al, Fe, K, Na y Ca. El análisis multivariante de componentes minoritarios encontró que el uranio se agrupa principalmente con el Sr y el torio con el Sn o Sc. En XRF, la concentración promedio de U fue de 4.42 y de Th de 14.4 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. La técnica ICP-OES no mostro resultados confiables, debido principalmente a interferencias espectrales. En ICP-MS los resultados promedio fueron 2.3 y 12.8 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de uranio y torio respectivamente, siendo esta, una de las técnicas más rápidas y confiables. Los resultados obtenidos de uranio y torio por ICP-SF-MS fueron 2.6 y 3.2 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ respectivamente, sin embargo, el valor de la concentración de torio fue muy bajo, posiblemente debido a la forma de introducción de muestras en el equipo. La concentración promedio de uranio (^{238}U) en suelo superficial por espectrometría alfa fue de 2.9 y de torio de 10.75 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, siendo esta la técnica más confiable, pero con procesos muy largos y costosos. El ^{234}U en este trabajo presenta un desequilibrio isotópico con respecto al uranio natural. No se observó empobrecimiento o enriquecimiento de ^{235}U en la zona. En este trabajo se concluye que el suelo en el área muestreada del Estado de Zacatecas no presenta alteraciones en la concentración de uranio y torio. Solamente se ha encontrado uranio natural en concentraciones elevadas en la zona de Villa de Cos el cual fue de 29.7 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de uranio. En el caso del torio, todas las técnicas presentan inconsistencias, pero espectrometría alfa es la técnica más confiable incluso con el inconveniente de usar ^{229}Th como trazador debido al *taildown*. Se propone un nivel de referencia para el Th de 10.7 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de torio en suelo superficial.

ABSTRACT

The ionizing radiation present on our planet comes from many sources, originating mainly from radionuclides existing in the environment. There are 3 radioactive series, which together contribute 82.7% of the dose we receive living beings by natural causes. It is very important to establish reference values for primary radionuclides such as ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th in the various regions in order to monitor alterations or anomalies. These values can support in geochemical studies, radiological or nuclear forensic analysis, among others. The State of Zacatecas, one of the 32 which constitute the Mexican Republic, is mostly arid and its main economic activities are mining, agriculture and livestock. These activities, mainly mining, alter the reference values. Soil has been sampled from 33 places in the area of Zacatecas and surrounding areas, to determine the concentration of uranium and thorium by different analytical techniques. The taildown generated using ^{229}Th as a tracer can significantly affect the ^{230}Th measurement. In this work 4 formulations are proposed. The formula for calculating the sensitivity of the method shown in this study with a contribution of 0.431% in the ^{230}Th ROI region can be used for other cases by modifying this figure as a function of the taildown and/or interferer at the peak of interest. The soil has been characterized by XRF and XRD. There is no difference in the concentration of uranium and thorium between surface and 50 cm depth. The majority elements determined by XRF are Si, Al, Fe, K, Na and Ca. Multivariate analysis of minority components found that uranium is mainly grouped with Sr and thorium with Sn or Sc. In XRF, the average concentration of U was 4.42 and Th 14.4 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. The ICP-OES technique did not show reliable results, mainly due to spectral interference. In ICP-MS the average results were 2.3 and 12.8 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ of uranium and thorium respectively, this being one of the fastest and most reliable techniques. The results obtained from uranium and thorium by ICP-SF-MS were 2.6 and 3.2 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ respectively, however, the value of thorium concentration was very low, possibly due to the way samples were introduced into the equipment. The average concentration of uranium (^{238}U) in surface soil by alpha spectrometry was 2.9 and of thorium 10.75 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, being this the most reliable technique, but with very long and expensive processes. The ^{234}U in this work presents an isotopic imbalance with respect to natural uranium. No decrease or enrichment of ^{235}U was observed in the area. In this work it is concluded that the soil in the sampled area of the State of Zacatecas does not present alterations in the concentration of uranium and thorium. Only natural uranium has been found in high concentrations in the area of Villa de Cos which was 29.7 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ of uranium. In the case of thorium, all techniques present inconsistencies, but alpha spectrometry is the most reliable technique even with the inconvenience of using ^{229}Th as a tracer due to taildown. A reference level for Th of 10.7 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ of thorium in surface soil is proposed.

CAPITULO 1 - INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

El descubrimiento de los rayos X y la fluorescencia a finales del siglo diecinueve llevó a la observación de una propiedad de la materia de naturaleza desconocida que se denominó *radiactividad*. A Henri Becquerel se debe su estudio y primeros ensayos en el año 1896, recibiendo el premio Nobel de Física en el año 1903 compartido con Pierre y María Curie. Desde su descubrimiento, los científicos han estudiado estos fenómenos, sus aplicaciones y efectos. La radiactividad surge de la inestabilidad de los núcleos de los elementos radiactivos que se transforman convirtiéndose en otros elementos. Estos núclidos liberan energía de enlace nuclear a través de tres formas principales, emisión de fotones y partículas alfa y beta. Algunos radionúclidos son de naturaleza omnipresente en nuestro planeta existiendo trazas en: agua, suelo, aire y en: la cadena alimentaria humana y agua potable. El ser humano interactúa con la radiactividad a diario, formando parte de nuestras vidas. Debido a los efectos negativos que produce la radiación en los organismos vivos y en el ser humano, hay publicados una gran cantidad de estudios de investigación. La radiactividad natural a la que se está expuesto proviene principalmente de varias fuentes, siendo los radionúclidos más abundantes: los isótopos de Uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U), el Torio (^{232}Th), ^{14}C y ^{40}K . Hay dos subgrupos principales de nucleídos radiactivos en el medio ambiente: (a) de origen natural y (b) artificiales o antropogénicos. Los radionúclidos de origen natural existentes en diversos tipos de materiales se denominan productos NORM. La radiactividad artificial se presenta en diferentes formas químicas asociándose a diversos compuestos, proviniendo de una gran variedad de aplicaciones utilizadas por el ser humano: medicina nuclear, producción de energía eléctrica, industria, agrícolas, armamentísticas, control de plagas, etc. Incluso con esta amplia utilización de los radionúclidos artificiales, cerca del 85% de dosis de exposición anual típica recibida por la población mundial proviene solamente de la *radiactividad natural* [1][2].

1.2 Radiactividad

Las sustancias radiactivas se definen como materiales que contienen átomos inestables que producen radiación ionizante, una de naturaleza electromagnética (rayos X, rayos gamma) y otra, constituida por partículas (alfa, beta, neutrones, etc.) a través de la reorganización nuclear. Tras el descubrimiento de la radiactividad del sulfato de uranio en 1896, muchos científicos se involucraron en el aislamiento y caracterización de estas “sustancias radiactivas”. Estas investigaciones condujeron a la comprensión del fenómeno de desintegración radiactiva en la naturaleza y que estaba asociado a la ionización de gases dependiendo del tipo y de la energía de la radiación emitida. La diferente naturaleza de la radiación ionizante estaba determinada por el tipo de reordenamiento que se producía dentro del núcleo radiactivo, mientras que la cantidad de energía generada por la desintegración, estaba relacionada con la cantidad de energía almacenada dentro de los núcleos inestables [3].

1.3 Radiactividad Natural

La radiación ionizante presente en nuestro planeta proviene de muchas fuentes, generándose por la mayor parte de la radiactividad que nos rodea. Los radionúclidos primordiales, definidos como radionúclidos presentes desde la formación de la tierra hace unos $4.6 \cdot 10^9$ años, juegan un papel esencial en la comprensión de las condiciones geológicas de nuestro planeta a lo largo de su existencia. La radiactividad que se inicia por la desintegración en cadena del ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U es la responsable de la presencia en la tierra de radioisótopos de plomo, polonio, bismuto, astato, radón, francio, radio y protactinio. Debido a sus cortas vidas medias con respecto a la escala de tiempo geológica de la tierra, la desintegración de estos radionúclidos es responsable de una fracción significativa de las dosis de radiación recibida por los seres humanos de manera natural. La radiación cósmica, que se origina tanto dentro como fuera de nuestro sistema solar, completa la lista de las formas importantes de producción de radiactividad natural en la atmósfera y la litosfera. Las fuentes menos importantes de radiactividad natural (radionúclidos producidos por los bombardeos de neutrones cósmicos y la fisión espontánea en los minerales de uranio y torio) generan cantidades insignificantes de isótopos transuránicos y de fisión, generalmente asociados al uso de la energía nuclear. Las acciones realizadas por el ser humano, tendientes a la obtención de energía u otros productos de utilidad para beneficio de la sociedad, afectan la distribución de la radiactividad natural en la tierra. Los procedimientos que transforman los recursos naturales que contienen materiales radiactivos naturales (NORM) en otro tipo de subproductos o residuos modifican el contenido de radionúclidos que se encuentra en las diferentes vías de transferencia al ser humano. Los materiales radiactivos naturales, cuya concentración ha sido incrementada tecnológicamente (TENORM) por medio de estas actividades (elaboración de fertilizantes, uso de combustibles fósiles, producción de aluminio de la bauxita, etc.), redistribuyen los radionúclidos naturales en la superficie terrestre a lo largo de su ciclo de vida. Otros fenómenos que afectan a esta redistribución y a las vías de transferencia de la radiactividad natural son: movimiento de las placas tectónicas, emisiones volcánicas, seísmos, maremotos y terremotos, incendios forestales, etc. [3].

La radiación ionizante es uno de los agentes “tóxicos” más analizados. La importancia de comprender los múltiples efectos que produce en los seres vivos proviene de su uso masivo en el diagnóstico médico y el tratamiento del cáncer desde el comienzo del siglo XX. La radioprotección -disciplina que trata de prevenir los daños producidos por el empleo de radiaciones ionizantes y sustancias radiactivas- incrementó sus descubrimientos con el desarrollo de las armas nucleares y la energía atómica durante la Segunda Guerra Mundial. Los riesgos potenciales para la salud de los trabajadores de la industria nuclear (ocupacionales) y para las personas (ambientales) se convirtieron en un objeto importante de investigación, generándose la necesidad de mejorar la medida de la radiactividad y su control, y creándose nuevas especialidades como la *física médica* [4].

La radiactividad natural se puede subdividir en dos grupos: la existente en el medio terrestre y la procedente del espacio. Los radionúclidos cosmogénicos se originan por el bombardeo de la radiación cósmica de los núcleos de los elementos existentes en la atmósfera y en las rocas. Esta interacción transforma su configuración y los convierten en elementos radiactivos. Los radionúclidos terrestres, también conocidos como

radionúclidos primordiales (**Tabla 1.1**) son elementos que han estado en la tierra desde su formación. Los radionúclidos primordiales se encuentran agrupados en series de desintegración o aparecen individualmente. Se han identificado aproximadamente 20 radionúclidos primordiales no pertenecientes a estas series [1]. La mayoría de estos elementos presentan unas vidas medias superiores a 10^{10} años, desintegrándose principalmente con la emisión de una partícula beta, aunque algunos de ellos, como el ^{147}Sm y el ^{152}Gd , se desintegran con la emisión de una partícula alfa de baja energía. La **Tabla 1.1** muestra una lista de estos radionúclidos que no forman parte de cadenas de desintegración [3]. Los radionúclidos primordiales tienen vidas medias significativamente largas, que se pueden comparar con la edad estimada de la Tierra ($4.5 \cdot 10^9$ años) [1]. Estos isótopos aún están presentes en su forma radiactiva en nuestro planeta al tener vidas medias superiores a la formación del sistema solar.

Tabla 1.1 Radionúclidos primordiales que no pertenecen a cadenas de desintegración y con vidas medias inferiores a 1×10^{16} años [3].

Núclido	Abundancia Isotópica ^(a) (%)	Vida media (años)	Modo de Decaimiento ^(b)	Energía de la partícula ^(c) (MeV)	Actividad específica del elemento (mBq·g ⁻¹)	Actividad en la corteza terrestre ^(d) (mBq·Kg ⁻¹)	Actividad en agua de mar ^(d) (mBq·L ⁻¹)
^{40}K	0.0117	$1.26 \cdot 10^9$	β^- , CE	1.31	30 700	$6.42 \cdot 10^5$	12 249
^{87}Rb	27.83	$4.88 \cdot 10^{10}$	β^-	0.273	868 000	$7.81 \cdot 10^4$	104
^{113}Cd	12.22	$9.0 \cdot 10^{15}$	β^-	0.316	1.59	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
^{115}In	95.72	$4.4 \cdot 10^{14}$	β^-	1.0	250	0.0625	0.005
^{123}Te	0.905	$1.3 \cdot 10^{13}$	EC	(0.052)	74.9	$7.49 \cdot 10^{-5}$	-
^{138}La	0.092	$1.06 \cdot 10^{11}$	β^- , CE	1.04, 1.74	833	32.5	$2.8 \cdot 10^{-6}$
^{142}Ce	11.11	$5 \cdot 10^{15}$	α	1.5	2.07	0.138	$2.5 \cdot 10^{-9}$
^{144}Nd	23.80	$2.1 \cdot 10^{15}$	α	1.91	10.4	0.432	$2.9 \cdot 10^{-8}$
^{147}Sm	15.0	$1.06 \cdot 10^{11}$	α	2.23	127 000	895	$5.7 \cdot 10^{-5}$
^{148}Sm	11.3	$7 \cdot 10^{15}$	α	1.96	1.44	0.0102	$6.5 \cdot 10^{-10}$
^{149}Sm	13.82	4.10^{14}	α	1.84	30.7	0.216	$1.4 \cdot 10^{-8}$
^{152}Gd	0.20	$1.1 \cdot 10^{14}$	α	2.21	1.58	0.0098	$1.1 \cdot 10^{-9}$
^{174}Hf	0.162	$2 \cdot 10^{15}$	α	2.50	$6.16 \cdot 10^{-2}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$
^{176}Lu	2.59	$3.8 \cdot 10^{10}$	β^-	1.188	51 300	41	$7.7 \cdot 10^{-6}$
$^{180\text{m}}\text{Ta}$	0.012	$1.2 \cdot 10^{15}$	β^- , CE	0.688	$7.35 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$
^{186}Os	1.58	$2.0 \cdot 10^{15}$	α	2.8	0.562	$8.43 \cdot 10^{-7}$	-
^{187}Re	62.60	$4.2 \cdot 10^{10}$	β^-	0.0025	1 055 000	0.739	0.004
^{190}Pt	0.012	$6.5 \cdot 10^{11}$	α	3.249	12.9	$6.45 \cdot 10^{-5}$	-
^{192}Pt	0.78	$1 \cdot 10^{15}$	α	2.6	0.538	$2.69 \cdot 10^{-6}$	-

(a) D. A. Atwood, *Radionuclides in the Environment*. Wiley, 2010.
(b) CE = Captura electrónica
(c) Los valores con paréntesis son energías de decaimiento
(d) Basados en concentración elemental. D. A. Atwood, *Radionuclides in the Environment*. Wiley, 2010

1.4 Toxicidad

El peligro que, para la salud, representa la existencia de los radionúclidos en el medio ambiente, proviene de la capacidad de estos elementos para incorporarse al organismo bien sea por ingestión o por inhalación. Una vez en su interior y dependiendo de su metabolismo y propiedades químicas y radiactivas, las células de los tejidos afectados se irradian, lo que produce desde cambios de pH en su interior a daños irreparables en su material genético. Los isótopos radiactivos emisores de partículas alfa y beta de baja energía, que son casi inocuos por la poca capacidad de penetración de estas partículas a través de la piel, producen daños cuando se incorporan por alguna de estas dos vías de exposición al interior del cuerpo. Otra vía de incorporación son las heridas abiertas ya que de esta manera los radionúclidos eluden la barrera defensiva que supone nuestra piel.

Cuando los radionúclidos se incorporan (vía-inhalación) en forma de partículas solubles, el pulmón los absorbe rápidamente y los distribuye a través del torrente sanguíneo por todos los órganos, acumulándose preferentemente, en aquellos que sean compatibles con sus propiedades químicas y procesos metabólicos. Si las partículas a las que se adhieren los radionúclidos son insolubles, éstas se depositan en la mucosa bronquial y son expulsadas del pulmón por acción ciliar, ingiriéndose a continuación, movilizándose por todo el cuerpo y excretándose por vía urinaria o fecal. Las partículas depositadas en los alvéolos pueden, si son suficientemente insolubles (caso que ocurre con el dióxido de torio) permanecer en el pulmón durante largos períodos de tiempo. Estas partículas se reubican lentamente en los ganglios linfáticos pulmonares. Los elementos químicos, como los actínidos, torio y plutonio especialmente, se absorben poco en el intestino y se excretan con relativa facilidad. Las partículas que se incorporan al organismo a través de una herida abierta se transportan rápidamente por la sangre y se distribuyen rápidamente en los órganos internos. De los cientos de radionúclidos existentes en nuestro planeta, son relativamente pocos los que son perjudiciales para la salud, ya que sus periodos biológicos y factores de transferencia no son elevados [4].

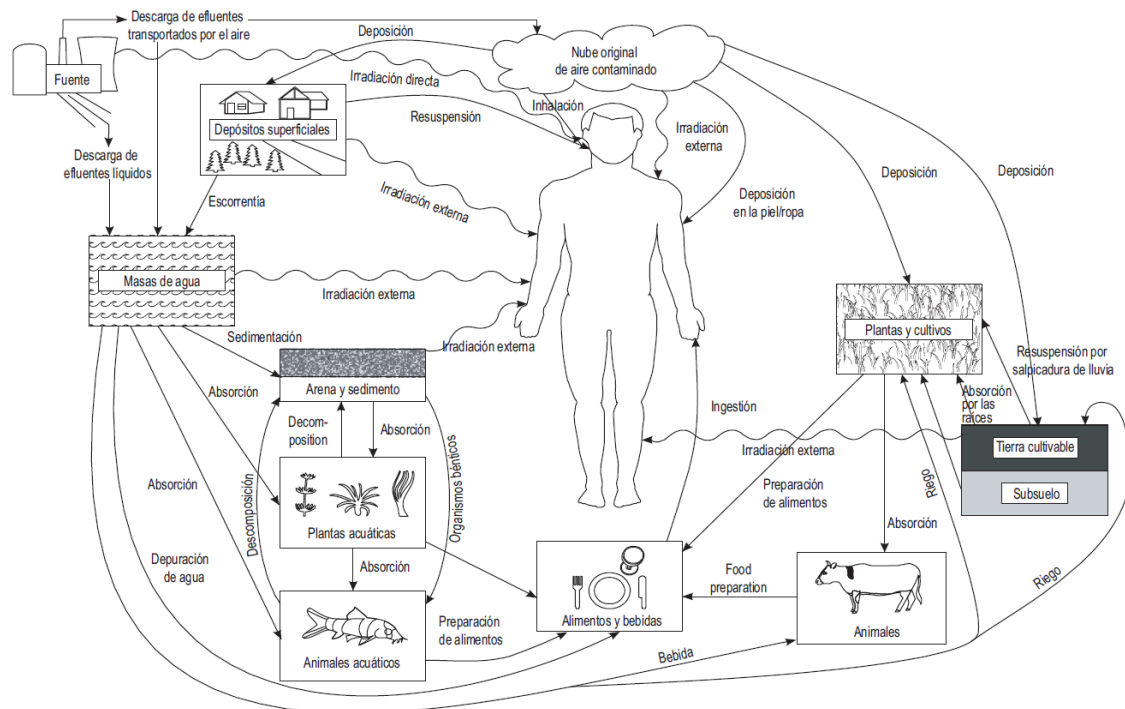


Figura 1.1 Posibles vías de exposición de miembros de la población como resultado radionúclidos naturales y/o descargas de materiales radiactivos en el medio ambiente [5].

1.4.1 Vías de exposición humana

Las vías de exposición son las rutas preferentes que los radionúclidos recorren en el medio ambiente hasta llegar al ser humano bien sea a un individuo o a toda la población. Hay dos vías principales de exposición: externa (la fuente de la exposición se mantiene fuera del cuerpo) e interna (la fuente de exposición se introduce en el cuerpo) [5].

Las principales vías de exposición externa son [5]:

- a) *Fuente de radiación* → *seres humanos*: exposición directa causada por una fuente de radiación ionizante;
- b) *Fuente de radionúclidos* → *atmósfera o masa de agua* → *seres humanos*:

exposición causada por el penacho de radionúclidos vertidos a la atmósfera (radiactividad de la nube) o en el agua;

- c) *Fuente de radionúclidos* → *atmósfera o masa de agua* → *piel humana*: exposición por contacto directo de los radionúclidos con la piel;
- d) *Fuente de radionúclidos* → *atmósfera o masa de agua* → *suelo o sedimento o superficie de edificios o vegetación* → *seres humanos*: exposición causada por los radionúclidos depositados en el suelo o en los sedimentos (en el medio fluvial, lacustre o marino), en superficies de edificios (paredes, techos y pisos) o en la vegetación (árboles, matorrales, hierba).

Las principales vías de exposición interna son:

- a) *Fuente de radionúclidos* → *atmósfera* → *seres humanos*: inhalación de radionúclidos existente en el penacho;
- b) *Fuente de radionúclidos* → *atmósfera o masa de agua* → (*suelo o sedimento*) → *vegetación y/o carne, leche, huevos o alimentos de origen marino* → *seres humanos*: ingestión de radionúclidos presentes en alimentos y bebidas;
- c) *Fuente de tritio* → *atmósfera* → *seres humanos*: absorción por vía dérmica de óxido de tritio presente en el penacho;
- d) *Suelo o sedimento* → *seres humanos*: inhalación de radionúclidos resuspendidos.

En la **Figura 1.1** se muestran las vías por las que un individuo puede estar expuesto a la radiación natural y antropogénica.

1.5 Importancia de la monitorización de radionúclidos en el medioambiente

Los programas de monitorización tienen como objetivos: a) la protección de la población y del medio ambiente, b) proporcionar información a la población sobre la variación de las cantidades de radionúclidos presentes en el medio ambiente donde viven o desarrollan su trabajo, c) mantener un registro temporal para evaluar el impacto de la industria nuclear o de las industrias NORM, d) establecer el fondo radiactivo existente antes de cualquier actividad capaz de modificar el contenido de los radionúclidos en el medio ambiente y e) verificar las predicciones de los modelos ambientales a fin de modificarlos si procede para reducir las incertidumbres en la evaluación de dosis [5].

1.6 Los Actínidos

Los actínidos son los 15 elementos químicos comprendidos en la tabla periódica entre los números atómicos 89 a 103. El primer miembro es el actinio y el último miembro es el lawrencio (**Figura 1.2**). Los elementos transactínidos (ubicados en la tabla a continuación de los actínidos) son los elementos químicos conocidos más pesados. Los actínidos son elementos de transición, siendo todos sus isótopos radiactivos y con un amplio espectro de propiedades nucleares, especialmente la fisión nuclear inducida y espontánea [6]. Los dos principales actínidos presentes en la naturaleza son el uranio (U) y el torio (Th). El uranio tiene 3 isótopos naturales importantes el ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U de los cuales estos dos últimos son progenitores de las series radiactivas naturales. El torio natural (Th) era considerado monoisotópico al poseer una abundancia natural del 100% de ^{232}Th , pero

recientemente en el informe técnico de la IUPAC de 2013 se ha actualizado su abundancia natural a 99.98% ±0.02 [7].

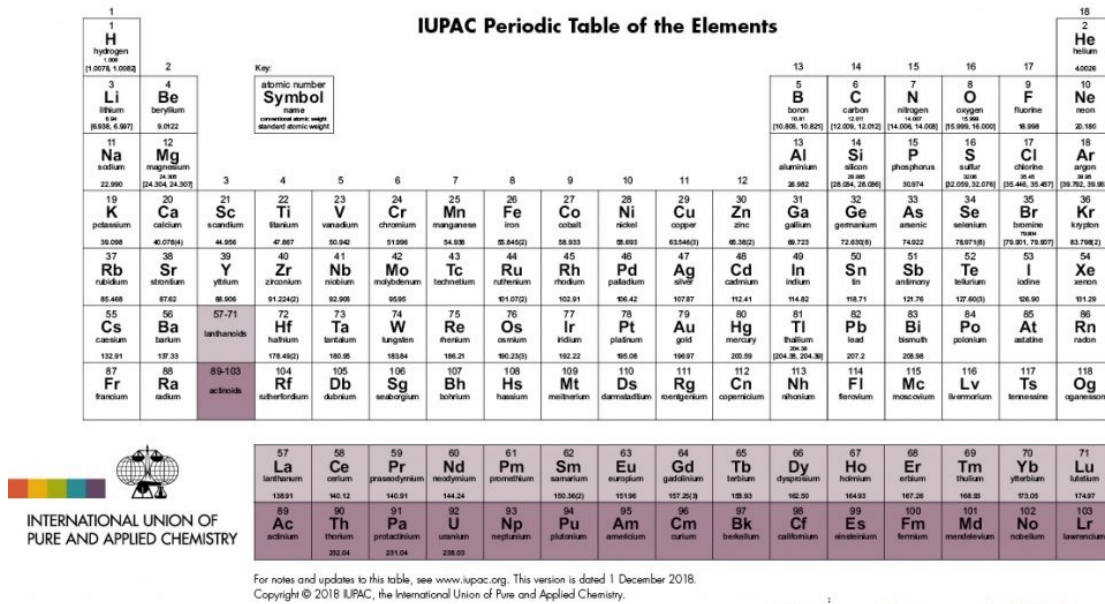


Figura 1.2 La tabla periódica de los elementos, que muestra la colocación de las tierras raras y los actínidos en color. (Fuente: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>; acceso: 26/04/2019).

1.6.1 El Uranio

El uranio es un elemento de origen natural, presente en cantidades variables en los materiales geológicos. Se han encontrado concentraciones de uranio en agua de mar del orden de 3.2 ppb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) y en la corteza terrestre de 2.8 ppm ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$), existiendo una gran variabilidad geográfica en su concentración tanto en el suelo como en el agua. Las concentraciones más altas de uranio que se encuentran en el suelo, agua y alimentos están relacionadas generalmente con la proximidad de instalaciones nucleares: minas de uranio, extracción del mineral, enriquecimiento y fabricación del combustible nuclear, etc., aunque también se encuentra en las cercanías de las centrales térmicas (que producen energía eléctrica mediante el uso del carbón), ya que en las cenizas volantes, que se acumulan como residuo de la combustión, se retienen fácilmente los elementos pesados incluido el uranio. Las concentraciones de uranio en la atmósfera son inferiores a las descritas anteriormente siendo la mayor fuente de uranio en el aire las erupciones volcánicas [8].

La principal fuente de exposición al uranio para personas del público en general (no expuestas laboralmente) son los alimentos. Las concentraciones de uranio en alimentos son variables y dependen del tipo de alimento y de la región donde se cultivan las plantas o viven los animales. En Italia, se encontraron concentraciones medias de uranio entre $0.21 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para la fruta a $2.44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para el pan, con una media en carne de $1.23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que representa una ingesta estimada diaria de 2.15 a $3.86 \mu\text{g}$ de uranio por día, valores similares a los valores de referencia aportados por la UNSCEAR [1].

Las concentraciones de uranio en agua potable también son variables dependiendo de la zona geográfica y de la geología de las áreas que atraviesan los ríos, ya que la naturaleza de los lechos de los ríos y de sus rocas “encajantes” contribuyen al aumento de su concentración. Como ejemplo de esta variabilidad, la concentración de uranio en el agua potable de la ciudad de Nueva York es de $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras el promedio de la concentración de uranio en la zona de Utah es de $12.46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Las concentraciones de uranio en agua potable en España se encuentran en un rango comprendido entre 0.05 y $73.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [8].

En medicina forense, analizando tejidos humanos, se han encontrado concentraciones de uranio entre 100 y 125 μg en un hombre promedio de 70 kg, la mayor cantidad de este elemento se acumula en los huesos siendo esta acumulación del orden de 10 a 20 veces mayor que en los tejidos blandos [8].

La cuantificación isotópica y/o total del uranio exige disponer de técnicas analíticas confiables y validadas, y técnicas instrumentales adecuadas.

En este apartado se describen brevemente las principales técnicas usadas actualmente en la determinación de uranio, las utilizadas para el desarrollo experimental, se estudian detalladamente en la sección correspondiente al trabajo experimental.

Analizador de fosforescencia cinética (KPA)

Es un método para medir el uranio total en muestras líquidas, utilizándose principalmente para la determinación del uranio en orina. El KPA es un método óptico que aprovecha la emisión de luz de los iones “uranilo” después de su excitación por un fotón energético. El uso de un láser pulsado para irradiar la muestra permite una resolución temporal para diferenciar entre la descomposición de los iones “uranilo” (que siguen una cinética de primer orden) y otros compuestos que pueden estar presentes en la muestra de orina [9]. La emisión de fotoluminiscencia, durante la desexcitación de los iones de uranio a su estado fundamental, se registra convirtiéndose en una señal electrónica mediante un tubo fotomultiplicador conectado a un multiplicador de impulsos. La cuantificación de la intensidad fotoluminiscente se realiza mediante una “compuerta” de tiempo de una duración específica de milisegundos después de la emisión de cada pulso de láser. En las emisiones luminiscentes, el logaritmo de la intensidad es una función lineal del tiempo. El efecto matriz que tiene la muestra líquida puede opacar la señal de fosforescencia del “uranilo” debiéndose tener en cuenta. Los límites de detección del uranio total alcanzables por esta técnica instrumental se encuentran generalmente entorno a los $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [8].

Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Esta técnica se basa en la medida de fotones emitidos cuando los electrones pasan de un estado electrónico excitado a un estado de inferior energía y a la inversa cuando se absorbe la energía en forma de radiación. Los fotones emitidos por los átomos y iones excitados se cuantifican a medida que se desplazan hacia niveles electrónicos de energía más baja. Las transiciones electrónicas entre orbitales de diferente energía cuando se ha excitado el átomo, producen emisión de radiación con unas longitudes de onda características que identifican a cada elemento, siendo la intensidad de la señal, proporcional a la concentración del elemento en la muestra [9]. Esta técnica se desarrollará ampliamente en el apartado experimental.

Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

Es uno de los métodos de análisis de uranio más recientemente desarrollados y más comúnmente utilizados. Con límites de detección más bajos que KPA y menos problemas de matriz, ICP-MS proporciona la sensibilidad necesaria para medir cuantitativamente todos los isótopos de uranio. Esta técnica se tratará más a fondo en secciones posteriores [8].

Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (TIMS).

El análisis de los isótopos de uranio por la técnica TIMS es uno de los métodos más sensibles para medir las relaciones isotópicas de uranio. En esta técnica, los iones se crean excitando la muestra ubicada en un filamento, que se calienta con una corriente eléctrica. Los iones que se forman se transfieren a un espectrómetro de masas, separándose en función de su relación masa/carga y detectándose mediante un sistema colimador simple o múltiple. Con este método se pueden lograr límites de detección menores a 1 ng L^{-1} de uranio. El inconveniente de este procedimiento de medida TIMS al igual que ocurre con el método de ICP-MS de alta sensibilidad, es el tiempo que se consume en la preparación de la muestra y en la separación de sus interferentes [8].

Espectrometría Alfa (α -spec)

El análisis de uranio y torio por espectrometría α se basa en la detección de partículas alfa emitidas por los diferentes isótopos radiactivos y la caracterización de cada uno de ellos por la energía de estas partículas. Este procedimiento requiere condiciones de medida especiales, ya que las partículas alfa tienen escaso poder de penetración. Esta técnica requiere alto vacío, preparar la muestra en un microdepósito sobre discos de acero y la eliminación de interferentes químicos (distorsionan la resolución de los picos del espectro) y radio-químicos (emiten partículas alfa de energía cercana a la del isótopo a determinar). Esta instrumentación ha sido utilizada en el desarrollo experimental y se describirá en el capítulo correspondiente [8].

Análisis por Activación Neutrónica (NAA)

Esta técnica no es factible de realizar en laboratorios químicos convencionales, al requerir una fuente de neutrones. El procedimiento es recomendable para determinar uranio en una gran variedad de muestras inorgánicas y biológicas. Mediante una separación radioquímica rápida se obtienen rendimientos de análisis de un $95 \pm 3\%$ para muestras inorgánicas y de $91 \pm 4\%$ para muestras biológicas. El NAA mide uranio y torio basándose en la detección de rayos gamma de energía característica emitidos después de la activación de la muestra con neutrones. En muestras biológicas, los límites de detección del uranio total son aceptables (10 ng L^{-1} de uranio) si se tiene en cuenta que se necesita una preparación mínima de la muestra. El acceso a un reactor nuclear con un flujo neutrónico elevado y que tenga la capacidad de irradiación de la muestra [8] limita su uso masivo.

1.6.2 El Torio

El torio, el segundo elemento de la serie de actínidos, está distribuido por toda la corteza terrestre. El torio es un elemento inestable debido a la alta masa de su núcleo atómico, al ser radiactivo, se desintegra emitiendo una partícula alfa y da lugar a una serie de elementos de corto periodo de desintegración que forman una cadena de desintegración que finaliza en un isótopo estable de plomo. El torio existe en estado de oxidación cuatro,

Th(IV), forma compuestos de diferente naturaleza pero que son altamente insolubles en agua [10]. El ^{232}Th representa más del 99% del torio natural, ya que una pequeña parte se ha desintegrado a lo largo de la formación de la tierra. La movilidad y la biodisponibilidad del torio dependen en gran medida de las propiedades de los compuestos, minerales y partículas a las que se adhiere y que forman parte del suelo [11][3]. El torio se utiliza para diversas aplicaciones: a) como combustible en reactores nucleares, al poder ser convertido en ^{233}U isótopo del uranio altamente fértil, b) el óxido de torio incorporado a ciertos metales: magnesio, tungsteno y níquel, se emplea en mallas-camisas-filamentos incandescentes, e) como electrodo de soldadura y f) en el pasado (1930-1950) se empleó el dióxido de torio como medio de contraste para ver los vasos sanguíneos “Thorotrast” en radiografías, inyectándose por vía venosa en el organismo, lo que provocó -al acumularse en hígado, bazo y médula ósea- el desarrollo de cáncer en estos órganos. El torio es un radio-tóxico, ya que no sólo la radiación que emite es peligrosa sino porque, como el uranio, tiene una alta toxicidad química.

El torio es un elemento relativamente abundante, se encuentra en la corteza terrestre en un rango de concentraciones que va desde los $2 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ a los $18 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$. El torio pese a la escasa solubilidad de sus compuestos se encuentra también en agua, existiendo datos sobre su concentración en trabajos científicos en varias zonas geográficas. En Marruecos la concentración de torio en agua mineral embotellada se encuentra en un rango entre 15 ± 2 y $53 \pm 2 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3.8 - 13 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). En Italia, en muestras de agua potable, el valor encontrado de ^{232}Th era de $0.0013 \pm 0.0006 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.00032 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). En general, los resultados indican que las concentraciones de torio que se encuentran como media en agua potable son muy bajas [8].

La dosis debida al torio, recibida por el ser humano por la ingestión de alimentos, se calcula utilizando sus concentraciones de actividad en los alimentos y aplicando el porcentaje de ingesta de cada uno de ellos en la dieta típica de cada país. La ingesta anual estimada de ^{232}Th era de $0.87 \pm 0.05 \text{ Bq}$ con una dieta base (Polonia) compuesta de un porcentaje de consumo de productos de origen animal del 28.1%, de vegetales del 23.3%, de patatas (21.8%) y cereales (19.7%) [8].

La determinación analítica de torio en las diferentes matrices ambientales se realiza con técnicas similares a las usadas para la cuantificación del uranio, ya que ambos son actínidos emisores de partículas alfa y con un peso atómico elevado.

La determinación isotópica de torio en muestras ambientales se realiza mediante algunas técnicas instrumentales descritas para el uranio, destacándose: ICP-MS [12], espectrometría alfa [13], y espectrometría gamma (determinación indirecta a través de sus descendientes ^{228}Ac principalmente, suponiendo el equilibrio radiactivo) [14].

La determinación del isótopo del torio ^{232}Th en materiales de construcción [15][16][17][18][19] está retomando su interés en la actualidad. La legislación europea establece que se determine un índice de concentración de actividad (ACI) en este tipo de materiales. Este índice “ACI” se calcula mediante una formulación en la que es necesaria la cuantificación de este isótopo en este tipo de productos de construcción. El objetivo es garantizar que el ser humano que habita su vivienda o permanece en su lugar de trabajo no reciba una dosis adicional de radiación gamma porque el material de las edificaciones haya incorporado materiales enriquecidos con productos NORM. Hoy en día, el cemento

(cuyo consumo por la humanidad es el segundo en cantidad después del agua) se activa con cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas de producción de energía que concentran la radiactividad natural del carbón. Se considera que este isótopo, al ser progenitor de una serie natural de elementos radiactivos en cuya cadena se encuentra el gas radón (^{220}Rn) que se exhala al exterior y puede dar lugar a dosis interna por inhalación.

Las cada vez más exigentes leyes en el campo medioambiental exigen que en el ciclo final de la vida de los materiales se garantice que los radionúclidos no se incorporen a los diversos ecosistemas en compuestos químicos que sean más biodisponibles y de naturaleza más tóxica que en su primitivo estado en la naturaleza. Este condicionante exige que se lleven a cabo estudios de extracción de metales y elementos radiactivos en este tipo de matrices, variando las posibles condiciones ambientales (temperatura, pH, tiempo de lixiviación, tamaños de partícula, etc.) en las que se encontrarán en las áreas de vertido. La determinación de los isótopos de torio resulta compleja cuando se utiliza la técnica instrumental de espectrometría alfa, debido a la dificultad del procedimiento de separación, tiempo largo de medida para aumentar la sensibilidad del método, y especialización de los técnicos. El trazador empleado en el análisis de torio (^{229}Th) para el cálculo del rendimiento químico y conversión a concentración de actividad no es fácil de obtener, presenta demasiados picos de emisión alfa y tiene el efecto denominado “*taildown*” para el isótopo ^{230}Th , pero tiene la ventaja de proporcionar una buena sensibilidad para la determinación simultánea de ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th . Los problemas del uso de este trazador se han analizado en varias publicaciones [20][21] [22], siendo el cálculo de los límites característicos para el isótopo ^{230}Th complicados por la influencia de todos los factores anteriormente mencionados. Este efecto es particularmente negativo en muestras de baja concentración de actividad, produciendo falsos positivos tanto en las muestras como en los blancos.

El desarrollo de programación (suma-Alpha) [23] en el campo de análisis de espectros permite su suma tanto para realizar medias de diferentes alícuotas de la misma muestra o de diferentes muestras realizadas en un mismo periodo de tiempo, con la consiguiente suma de espectros de fondo del mismo detector o del mismo blanco en diferentes condiciones de análisis (con o sin trazador). Estos programas se han usado para verificar la existencia de picos que no son visibles en un periodo largo de tiempo de medida. En ambos casos se puede obtener las cuentas del fondo en tiempos que no corresponde con el de medida de la muestra pues son acumulaciones de fondo de a veces más de 1 mes de tiempo.

En parte de este trabajo se va a realizar un estudio de los límites característicos [24]: umbral de decisión y límite de detección con diversas cantidades de trazador, diferente tiempo de medida de la muestra, fondos del detector, suponiendo una cantidad porcentual de “*taildown*” en el pico del ^{230}Th (1-5% del total del trazador) y la influencia de éstos en la sensibilidad. Los cálculos se han realizado mediante simulación de la cantidad de trazador añadida, del tiempo de medida del fondo y de las cuentas obtenidas. La variación de la sensibilidad y su influencia en la detección para diversos valores de cuentas de ^{230}Th en el espectro y en diferentes condiciones de recuento de la muestra y el trazador considerando el “*taildown*” y diferentes tiempos de recuento entre la muestra y el detector.

1.7 Marco Legal

El ser humano y los seres vivos han estado y están expuestos a todo tipo de radiación ya sea de origen natural como artificial. Dentro de las fuentes naturales de radiación externa están los rayos cósmicos y radionúclidos emisores gamma, alfa y beta presentes en el medio ambiente. La exposición interna a la radiación se produce por ingestión e inhalación de estos mismos radionúclidos naturales. Dentro de las fuentes artificiales de radiación se encuentran: las centrales nucleares para producción de energía eléctrica, ensayos nucleares realizados en la atmósfera, empleo de radioisótopos en medicina, industria e investigación y todos los vertidos, efluentes autorizados y materiales residuales que estas actividades producen [2].

Los accidentes nucleares en CCNN a escala planetaria, como los ocurridos en Chernóbil (Ucrania) y Fukushima (Japón) y de otros de menor importancia a nivel local (1952-1958 C.N. Chalk River, 1957 C.N. Mayak, 1957 C.N. Windscale , 1979 C.N. Three Mile Island, 1980 C.N. Saint Laurent des Eaux); los producidos por pérdida de armamento nuclear (Thule y Palomares); y los ocurridos por reentrada accidental de satélites (con termo-generadores de ^{238}Pu) en la atmósfera como el SNAP 9-A (hemisferio norte), han introducido radionúclidos artificiales que no habían existido en la Tierra.

La protección de la salud humana ha sido un objetivo común de los países desde el comienzo del siglo XX, creándose organizaciones tales como OMS (1902-Organización Mundial de la Salud; ONU (1945-Organización de las Naciones Unidas) y FAO (1945-Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). La preocupación por cómo afecta la radiactividad a la salud ha creado de manera paralela a nivel internacional y local instituciones encargadas de regular y vigilar el uso de compuestos radiactivos y materiales nucleares, y controlar su presencia en el medio ambiente a través de sus redes de muestreo a nivel local o internacional. Existen comités específicos dentro de estas organizaciones internacionales para evaluar los efectos de la radiación como: UNSCEAR (Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de la Radiación Atómica)

El organismo nuclear intergubernamental más importante a nivel mundial es la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA-International Atomic Energy Agency), creada por Naciones Unidas en 1956. La sede del IAEA está ubicada en Viena, y forman parte de ella 112 países, según datos de 1991. El IAEA es el principal foro mundial de cooperación científica y técnica en la esfera nuclear. Trabaja en favor de los usos pacíficos, tecnológica y físicamente seguros de la ciencia y la tecnología nucleares, contribuyendo así a la paz y la seguridad internacionales y a los ODS (Objetivos de Desarrollo Sostenible) de las Naciones Unidas. En el campo de la energía nuclear produce reglamentación, inspecciona la aplicación de salvaguardias nucleares y medidas de verificación, formula normas básicas de seguridad para la protección contra las radiaciones, establece redes de muestreo entre laboratorios internacionales para la medida de radionúclidos en caso de accidente (ALMERA), facilita los estudios científicos sobre el comportamiento de los elementos radiactivos y contribuye al ODS. La reglamentación española y mexicana en el campo nuclear exigen que estas recomendaciones del IAEA – como las de los restantes organismos internacionales de los que España y México forman

parte– sean de obligado cumplimiento en las instalaciones nucleares y radiactivas españolas y mexicanas.

Otro de los organismos internacionales que formulan recomendaciones en el campo de la Protección Radiológica, es la *Comisión Internacional de Protección Radiológica* (ICRP-International Commission on Radiological Protection) constituida en 1928 bajo la denominación de Comisión Internacional para la Protección frente a los Rayos X y el Radio, nombre que expresa que su cometido se refería a las aplicaciones médicas de la radiación. Originalmente estaba formada solamente por médicos y biólogos, pero al ampliar sus cometidos a la protección radiológica de instalaciones nucleares y radiactivas, en 1950, además de cambiar el nombre ha incorporado en su seno a físicos, químicos, ingenieros, etc. Dentro de las áreas específicas en las que trabaja la ICRP están efectos de las radiaciones, en especial, los riesgos de cáncer a bajas dosis, límites derivados, modelos dosimétricos, el hombre de referencia, protección en medicina, uso de radiofármacos, lesiones radioinducidas, aplicación de las recomendaciones, dosis crónicas y residuos radiactivos.

En España, el principal organismo gubernamental que regula y controla la seguridad nuclear y protección radiológica es el *Consejo de Seguridad Nuclear* (CSN). Una de sus funciones principales es la vigilancia el medio ambiente a través de la medida de la radiactividad ambiental con varios tipos de redes: a) una red de estaciones automáticas repartidas a lo largo de la geografía española, b) una red de estaciones de muestreo que analizan la atmósfera, el medio terrestre y las aguas continentales y marítimas y c) otra red de muestreo y análisis a niveles de sensibilidad analítica muy altos capaces de medir las fluctuaciones del fondo radiactivo natural y artificial.

En México, la *Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias* (CNSNS) es el organismo gubernamental que regula y controla la seguridad nuclear y protección radiológica y que dentro de sus funciones esta la operación de Sistema Nacional de Vigilancia Radiológica Ambiental, cuyo objetivo es conocer los niveles de radiación ambiental a los que está expuesta la población.

Cada país tiene leyes, normas y reglamentos que controlan las instituciones a nivel nacional y que armonizan con las recomendaciones de los organismos internacionales con el único fin principal de la protección de los seres humanos, de los seres vivos y del medio ambiente.

CAPITULO 2 - MARCO TEORICO

2.1 Conceptos Generales

La química nuclear, que en cierto modo forma parte también de la física nuclear, se inició con el descubrimiento de la radiactividad natural por H. Becquerel e incrementó su importancia con el descubrimiento de la radiactividad artificial por el matrimonio Curie y Joliot-Curie bombardeando núcleos de boro y aluminio con partículas alfa. El aislamiento de los elementos que se querían caracterizar y separar del resto de los compuestos de los que formaban parte se realizó desarrollando una química analítica compleja.

Todos los núcleos contienen dos tipos de partículas fundamentales: los protones y los neutrones a excepción del isótopo de hidrógeno ${}^1_1\text{H}$ o protio. Estas partículas se muestran en la **Tabla 2.2.** junto con las características de masa y carga y las emisiones en forma de partículas que se emiten en la desintegración [25].

Algunos núcleos de los elementos de la tabla periódica son inestables y espontáneamente emiten partículas o radiación electromagnética, a este fenómeno se le llama *radiactividad*. Todos los elementos con número atómico mayor de 83 son radiactivos. La desintegración radiactiva y la transmutación nuclear son reacciones nucleares, distintas al concepto de reacciones químicas ordinarias.

Tabla 2.2 Partículas elementales representando el símbolo, la carga y masa

Nombre	Símbolo	Carga	Masa (uma)
Protón	${}^1_1p, {}^1_1H$	+1	1.007825
Neutrón	1_0n	0	1.008665
Electrón o partícula beta	${}^{-1}_1e, {}^{-1}_1\beta$	-1	0.00054
Positrón	${}^{+1}_1e, {}^{+1}_1\beta$	+1	0.00054
Partícula alfa (α)	${}^4_2He, {}^4_2\alpha$	+2	4.0015

Los principales tipos de *radiación ionizante* son 2:

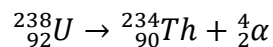
- *Partículas:* partículas α (núcleos de helio con dos cargas positivas, ${}^4_2\alpha$), partículas β (negatrones y positrones), neutrones (ionización indirecta), productos de fisión.
- *Fotones:* rayos γ (que son ondas electromagnéticas de longitud de onda muy corta, 0.1 nm a 1024 nm), y rayos X.

La desintegración de un núcleo radiactivo puede ser el comienzo de una serie de desintegraciones radiactivas en cadena, que culmina en la formación de un isótopo estable.

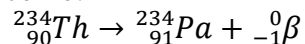
En la **Figura 2.13** se muestra la serie natural de desintegración del uranio-238 (${}^{238}\text{U}$), y las vidas medias de todos los elementos intermedios. El esquema de desintegración, que se produce en 14 etapas, se conoce como *serie de desintegración del uranio*.

Los esquemas de desintegración se suelen completar con la reacción nuclear de cada una de las etapas para añadir otras partículas no detectables y hacer el balance energético. El primer paso en la serie de desintegración del uranio es la transformación del ^{238}U a ^{234}Th , con la emisión de una partícula α .

Así, la reacción es



La siguiente etapa se representa como:



Y así hasta el final de la serie. El isótopo radiactivo inicial en las etapas de desintegración radiactiva se llama progenitor, y a los elementos creados se les conoce como descendientes.

2.1.1 Consideraciones Físicas

Hay dos formas de radiación ionizante: ondas electromagnéticas de alta energía y partículas subatómicas, su propiedad común es, como su nombre lo indica, la capacidad por medios directos o indirectos de expulsar electrones de los orbitales atómicos de las moléculas o átomos (*ionización*). La radiación también puede modificar el nivel energético del electrón trasladándolo a niveles de energía más altos (*excitación*). Ambos fenómenos pueden conducir a cambios químicos [4].

- Radiación Electromagnética

La radiación electromagnética se define como el proceso por el que se emite energía bajo la forma de ondas o partículas (naturaleza dual) y se propaga a través de un medio material como en el vacío. Las radiaciones electromagnéticas se diferencian unas de otras por el valor de su frecuencia. Cuanto mayor es la frecuencia de una radiación, mayor es su energía. El rango de frecuencias varía en muchas decenas. La radiación electromagnética, en orden creciente de frecuencia y energía, incluye ondas de radio, radiación infrarroja, radiación visible, radiación ultravioleta y la radiación ionizante que incluye a los rayos X, gamma y cósmicos. Entre las radiaciones no ionizantes, la luz ultravioleta puede causar excitación, pero no ionización, y la radiación infrarroja puede provocar calentamiento.

La energía de los fotones -según la teoría de Planck- es una función de la frecuencia de onda, es decir $E = h\nu$ donde h es la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s) y ν es la frecuencia de la onda en s^{-1} .

Los rayos gamma y los rayos X tienen propiedades idénticas, su única diferencia es el origen de ambos. Los rayos gamma se forman por variaciones energéticas en el núcleo atómico como resultado de la desintegración radiactiva y los rayos X se producen por reorganización electrónica en los orbitales más cercanos al núcleo atómico [4].

Los fotones interactúan con la materia de varias maneras que resultan en la producción de una o más partículas cargadas que, a su vez, pueden ionizar y excitar moléculas directamente. Existen tres interacciones significativas de la radiación electromagnética con la materia: la producción de pares, la dispersión de Compton y el efecto fotoeléctrico.

a) Producción de Pares

La producción de pares ocurre cuando un fotón de alta energía (>1.022 MeV) se aproxima al núcleo atómico, transformándose en dos partículas, un electrón y un positrón, que liberan su energía en los átomos, ionizando y excitando hasta que se detienen. La probabilidad de producción de pares aumenta rápidamente cuando se sobrepasa el umbral de 1.022 MeV, siendo una función del cuadrado del número atómico del material irradiado. A diferencia del electrón, cuando finalmente el positrón pierde su energía, se

combina con un electrón libre, dando como resultado la liberación de dos fotones de 0.511 MeV que se mueven en direcciones opuestas [4].

b) Dispersión Compton

La dispersión Compton se origina cuando un fotón de rayos gamma incide sobre un electrón en el elemento que lo absorbe. Este mecanismo de interacción es predominante para las energías de rayos gamma típicas de las fuentes de radioisótopos. En la dispersión Compton, el fotón entrante de rayos gamma se desvía en un ángulo determinado con respecto a su dirección original. El fotón transfiere una parte de su energía al electrón (que se supone inicialmente está en reposo, denominándose electrón de retroceso). La energía transferida al electrón puede variar de cero a una gran fracción de la energía del rayo gamma al ser posible su dispersión en todos los ángulos [26].

c) Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico predomina sobre la dispersión Compton, en los fotones que tienen energía en el rango de kilovoltios, como el que se usa en la radiografía de diagnóstico. El efecto fotoeléctrico involucra predominantemente a los electrones ubicados en los orbitales de mayor energía del átomo (capas K, L y M –nomenclatura de RX) del material absorbente.

En el efecto fotoeléctrico según la teoría de Einstein:

- La energía cinética máxima obtenida depende solo de la frecuencia de la radiación incidente, pero no de su intensidad. En cambio, el número de electrones emitidos es función de la cantidad de fotones incidentes (es decir, de la intensidad de la radiación).
- La emisión de electrones es instantánea, como la transferencia de energía fotón-electrón.

En la dispersión Compton, a la luz de la mecánica cuántica:

- Al interactuar los fotones gamma con el elemento del material en varias direcciones a medida que aumenta el ángulo de los rayos difundidos se incrementaba su longitud de onda. Lo que se explicaba con la naturaleza corpuscular de la radiación gamma [4].

- Modos de decaimiento radiactivo

Los elementos que tienen núcleos inestables se transforman de varias formas posibles dando lugar a otros elementos. La inestabilidad de un elemento químico -como ya se ha citado anteriormente- proviene generalmente de su alta masa atómica o de una relación neutrón/protón no favorecedora de la estabilidad nuclear. Mediante la desintegración radiactiva, el núcleo elimina el exceso de masa o equilibra la relación de neutrón/protón para lograr su estabilidad. Los principales modos de desintegración radiactiva (fisión, desintegración alfa, desintegración beta y transición interna) se describen en este apartado [27].

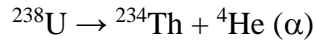
a) Fisión espontánea

Es un modo característico de desintegración radiactiva para los elementos de muy elevada masa atómica. En la fisión, el núcleo pesado, se divide “espontáneamente” en dos núcleos de elementos más ligeros, denominados productos de fisión. De los isótopos existentes en la naturaleza, sólo el ^{238}U se desintegra por fisión espontánea en una fracción muy pequeña <0.005%, el resto se desintegra por emisión de una partícula alfa. La fisión puede ser también inducida artificialmente. Un núcleo pesado es bombardeado con una partícula (generalmente un neutrón de diferentes energías) que produce la excitación del núcleo y su fisión posterior. Existen isótopos fisionables de esta manera, siendo el ^{235}U y el ^{239}Pu los más importantes desde el punto de vista de la cantidad de elementos de fisión generados y la energía que se crea. Estos radionúclidos tienen una gran sección eficaz

(barn) para neutrones térmicos, lo que permite su uso como combustible en los reactores nucleares. [27]

b) Decaimiento Alfa

La desintegración alfa también es un modo de desintegración característico de los radionúclidos con elevada masa atómica. La mayoría de los isótopos actínidos y radionúclidos de las series de desintegración de uranio y torio se desintegran de esa forma. En una desintegración con emisión de una partícula alfa, el núcleo pesado pierde masa emitiendo un núcleo de helio (partícula alfa- α). Un ejemplo es la desintegración del ^{238}U :

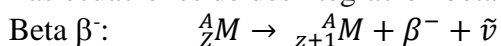


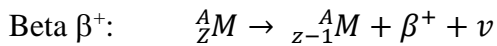
donde el ^{238}U se convierte en ^{234}Th por emisión de una partícula alfa y éste a su vez en ^{234}Pa , pero emitiendo una partícula beta (β). En una desintegración con emisión de una partícula alfa, el número atómico disminuye en dos unidades y el número másico en cuatro. Las energías de las partículas alfa emitidas son siempre altas, entre 3 y 7 MeV. Dado que la masa de la partícula alfa es relativamente alta, el núcleo hijo recibe una considerable energía cinética por retroceso. Cuando el ^{238}U decae a ^{234}Th por emisión de una partícula alfa, el nucleído hijo ^{234}Th de la *energía de decaimiento* 4.274 MeV gana una energía de retroceso de 0.074 MeV y la partícula alfa el resto 4.202 MeV. La fracción de la energía de retroceso es solo del 1.7% en este caso, pero es una energía diez mil veces más alta que la de un enlace químico. El retroceso del elemento produce la ruptura del enlace químico por el cual el nucleído hijo está unido al compuesto o materia. Por este proceso los descendientes de una serie radiactiva son más lixiviables de la materia-compuesto que su progenitor. La transformación de radionúclidos progenitores a sus descendientes tiene lugar entre niveles de energía definidos por estados cuánticos. Esta energía es característica del isótopo emisor de la partícula alfa por lo que conocida la energía de emisión es posible identificar el isótopo. Este es el fundamento de la espectrometría alfa. Las líneas del espectro y su energía identifican cualitativa y cuantitativamente al isótopo [27].

c) Decaimiento Beta

La emisión de una partícula beta “ β ” es el modo de desintegración predominante en radionúclidos ligeros. La causa de que se produzca la desintegración beta es una relación neutrón/protón del núcleo, demasiado alta o baja, para tener estabilidad. El núcleo para recuperar su estabilidad convierte un neutrón en un protón o viceversa. El primer proceso tiene lugar con radionúclidos con demasiados neutrones o protones. El primer proceso se llama desintegración por emisión de una partícula beta negativa o electrón (β^-) y la desintegración por emisión de positrones o partículas beta positivas (β^+). Los núcleos atómicos emiten partículas idénticas, pero con cargas eléctricas diferentes, siendo el positrón β^+ la antipartícula del electrón. En la desintegración β^- el número atómico (Z) aumenta en una unidad, mientras que en el proceso β^+ disminuye en la misma cantidad. En ambos procesos, el número másico (A) permanece constante. Debido a la pequeña masa de las partículas beta y positrón, la fracción de la energía de desintegración que recibe el radionúclido descendiente en el retroceso es pequeña. En este caso, la partícula beta y el positrón no reciben el resto de la energía de desintegración -como ocurría en la desintegración alfa- ya que se emiten otras partículas: un neutrino ν con el positrón β^+ y un antineutrino $\bar{\nu}$ con el electrón β^- .

Las ecuaciones de desintegración beta completas se producen de esta manera:





La energía de desintegración se distribuye aleatoriamente entre las partículas de los pares $\beta^-/\bar{\nu}$ y β^+/ν . El neutrino y el antineutrino interactúan muy débilmente con la materia, siendo indetectables con instrumentación de detección de la radiación convencional. Cuando se miden radionúclidos emisores beta solo se detectan, por tanto, electrones y positrones. La fracción de la energía de desintegración se distribuye en los pares de partículas, obteniéndose espectros de emisión beta continuos en lugar de picos monoenergéticos. En la desintegración β^- , la energía media de la partícula beta es un 30% de la energía máxima, mientras que en la desintegración β^+ , la energía media del positrón es un 40% de la energía máxima. El final de los espectros de ambas emisiones, representan la energía máxima, es decir, la energía de desintegración. Los positrones emitidos en la desintegración β^+ , no son estables, pierden su energía cinética y se aniquilan combinándose con un electrón. La aniquilación de las dos antipartículas produce dos fotones gamma de energías 0.511 MeV que se emiten en direcciones opuestas, esta energía es la que corresponde a la masa de un electrón. [27].

d) Captura Electrónica (CE)

Un proceso similar al anterior es la captura de electrónica (CE). El radionúclido cuyo núcleo tiene una proporción de protones más alta, en lugar de emitir un positrón, captura un electrón de su orbital más cercano al núcleo (capa K “nomenclatura de RX”) y con menor frecuencia de la capa L. Al capturar el electrón se transforma el protón del núcleo en un neutrón. En la primera etapa de la CE, se emiten neutrinos desde el núcleo, al no ser detectables, aparentemente no se puede detectar su radiactividad. En la segunda etapa, el hueco dejado por el electrón en el orbital (capa K o L) se ocupa por un electrón del orbital energético superior (L, M) esto da origen a la emisión de rayos X. Los rayos X emitidos son característicos del radionúclido descendiente, pero se pueden usar para medir la concentración de actividad y actividad del radionúclido progenitor, ya que su formación es simultánea a la captura de electrones (CE) siendo sus tasas de emisión iguales. La CE además de los rayos X característicos, puede emitir electrones “Auger”. La energía que se produce cuando un electrón pasa a un nivel energético inferior puede ser transmitida a otro electrón de orbitales externos que tienen la energía suficiente para salir del átomo. La CE es típica de los elementos pesados con un número atómico $Z > 80$, mientras que la emisión de positrones es el modo de desintegración predominante en elementos más ligeros con un $Z < 30$. Ambos modos de desintegración pueden tener lugar en los radionúclidos que se encuentran entre los números atómicos 30 y 80 ($30 < Z < 80$). El radionúclido ${}^{55}\text{Fe}$ es un ejemplo característico de CE. Su radionúclido descendiente, ${}^{55}\text{Mn}$, emite rayos X con energías de 5.9 keV y 6.5 keV, que se pueden medir para la determinación de la actividad del ${}^{55}\text{Fe}$ [27].

e) Transición Interna

La desintegración mediante emisión de partículas alfa y beta a menudo pasa por el estado energético excitado del radionúclido descendiente. La desexcitación de estos estados energéticos del núcleo tiene lugar de dos maneras: por emisión de rayos gamma o por conversión interna. El término general para estas transiciones energéticas es la llamada transición o conversión interna. Los estados excitados del núcleo representan niveles cuánticos definidos del radionúclido hijo, por tanto, las transiciones entre ellos tienen energías definidas. Los rayos gamma emitidos son monoenergéticos y el espectro obtenido es un pico de una determinada energía [27].

2.1.2 Detección y Medición de la Radiación

La determinación cualitativa y cuantitativa de los radionúclidos se puede realizar midiendo dos de sus propiedades: a) la radiación que emiten, es decir, *radiométricamente*, o b) midiendo las masas de los isótopos radiactivos mediante *espectrometría de masas*. Las medidas efectuadas radiométricamente pueden ser a través del recuento total de las partículas que se emiten o por espectrometría, en este caso además de la cantidad de partículas se caracteriza el isótopo por la energía que tiene en el espectro de emisión (una o varias). Ambas técnicas se utilizan para diferente tipo de cuantificación. En el recuento total de pulsos, se registra el número de pulsos, no sus alturas y se utiliza cuando se ha separado el radionúclido emisor, siendo el único que produce la radiación y los señales que se recuentan. En espectrometría, se mide tanto el número de pulsos, sus alturas y su situación en el espectro calibrado. Esta técnica informa sobre la energía de los pulsos y permite la determinación simultánea y la identificación de los radionúclidos de una mezcla.

a) Detectores de Ionización de Gas

Los detectores de ionización gaseosa se encuentran entre los métodos más antiguos y aún en uso para la detección y medida de la radiación. Un detector de ionización gaseosa consta de una cámara llena de un gas ionizable a la que se le aplica un campo eléctrico. Este detector está formado por un hilo de metal existente en su interior que actúa como ánodo, mientras que su pared es el cátodo. Cuando interactúan las partículas alfa y beta o los fotones gamma con los átomos del gas de llenado, pierden su energía ionizando los átomos de argón y formándose el ion Ar^+ . Al existir un campo eléctrico en el interior del tubo o cámara, los cationes se acumulan en las paredes mientras los electrones se dirigen al hilo interior (ánodo). Los electrones se dirigen hacia el exterior de la cámara a un circuito de corriente externo, retornando a sus paredes y neutralizando los cationes de argón y obteniendo átomos neutros de argón. Por cada suceso de ionización de la cámara, se crea un pulso eléctrico en un circuito electrónico externo. Si la altura del pulso es proporcional a la energía inicial de la partícula o rayos gamma/X, el sistema puede usarse en espectrometría de radiación [27].

b) Conteo de Centelleo Líquido (LSC)

La cuantificación de elementos emisores beta de baja energía se realiza por centelleo líquido (Liquid Scintillation Counting, LSC). La técnica LSC se basa en la formación de luz inducida por la radiación y la transformación de esta luz en impulsos eléctricos. La muestra por analizar se transforma mediante separaciones radioquímicas en un líquido o forma cualquier compuesto (H_2O o gas) capaz de introducirse en un vial (vidrio o polietileno) que contiene el cóctel de líquido centellador. El cóctel de centelleo es una mezcla de un disolvente orgánico (tolueno, entre otros) y un líquido centellador. La energía cinética de las partículas beta o alfa se transfiere al disolvente y a través de él a las moléculas del líquido de centelleo. Uno de los compuestos orgánicos usado como líquido centellador es el 1-fenil-4-feniloxazol (PPO), que emite fotones de luz de una longitud de onda de 357 nm. Los pulsos de luz penetran en la pared del vial, detectándose con un tubo fotomultiplicador (PMT). El tubo fotomultiplicador PTM multiplica los electrones, siendo el pulso eléctrico final proporcional a las energías iniciales de las partículas beta [27].

c) Detectores de Centelleo Sólido

Los detectores de centelleo sólido son muy versátiles, usándose tanto para el recuento de fotones gamma totales como para identificar su energía (espectrometría gamma) y para medir otros tipos de radiación.

Los detectores de centelleo sólidos utilizados en la detección de fotones gamma consisten en un cristal inorgánico capaz de producir fotones de luz cuando los átomos del cristal excitados por la radiación gamma se relajan a niveles energéticos más bajos. La mayoría de las veces el cristal se dopa con una pequeña fracción de iones de talio que mejora el rendimiento de emisión. Uno de los cristales más utilizados es el de ioduro sódico que se dopa con talio, soliendo aparecer como NaI(Tl).

Los pulsos de luz se detectan y amplifican mediante una cadena electrónica similar al caso del centelleo líquido: fotomultiplicador, amplificador de altura de pulso, convertidor analógico digital (ADC), y analizador multicanal (MCA) para crear un espectro de energía. Los cristales de centelleo sólido tienen la gran ventaja de tener buenas eficiencias de detección. Los cristales de ioduro sódico se pueden producir con varios tamaños y en varias formas (pozo) lo que mejora la detección para la radiación gamma. En los detectores tipo pozo, la muestra se introduce en el interior del detector lo que mejora la geometría muestra/detector y su eficiencia, ya que el cristal rodea la muestra. La desventaja de los detectores de centelleo sólido es su mala resolución energética (algunas decenas de keV) si se comparan con los detectores semiconductores [27].

d) Detectores de Semiconductores

Los detectores semiconductores son utilizados principalmente en espectrometría alfa y gamma por la buena resolución de los picos de los espectros que se obtiene. Los detectores están compuestos por dos materiales: silicio o germanio, el primero se utiliza principalmente en detectores de partículas alfa y el último en detectores de fotones gamma. Un detector de semiconductor consta de dos partes elementos semiconductores se unen. Una parte del detector es un semiconductor de “tipo n” con electrones móviles, que se produce al introducir átomos de fósforo con un estado de oxidación +V en un cristal de germanio o silicio, con estado de oxidación +IV. La otra parte del detector es un semiconductor de “tipo p” con huecos positivos, que se logran al introducir como impureza átomos de indio de estado de oxidación +III. Al aplicar un campo eléctrico al sistema con el modo de polarización inversa, se forma una región agotada de huecos y electrones en la interfaz de los semiconductores de “tipo n y p”. Al incidir un rayo gamma o partícula alfa sobre el detector, interactúa con esta región agotada dando lugar a pares electrón-hueco en la región, convirtiendo al sistema nuevamente en conductor. El campo eléctrico formado produce un pulso eléctrico que se puede registrar en un circuito externo.

En los detectores fabricados con germanio, la movilidad de los electrones y los “huecos” positivos, es decenas de veces mayor que en el caso de los detectores de silicio. La región agotada es mucho más grande en el caso del germanio (varios centímetros) que, en silicio, donde es menor a un milímetro [27].

- *Características de la Desintegración Radiactiva*

La *ley de desintegración radiactiva* describe y cuantifica el fenómeno de la radiactividad independientemente del tipo de desintegración y de la velocidad a la cual ocurra. La probabilidad de que un núcleo radiactivo inestable se desintegre espontáneamente dando lugar a otro elemento es independiente de su historia y es la misma para todos los núcleos del radionúclido emisor.

Cada radionúclido tiene su propia constante de desintegración denominada λ que se define como la probabilidad de que un radionúclido se desintegre en la unidad de tiempo durante un intervalo de tiempo definido. Cuánto más pequeña sea esta constante el radionúclido se desintegrará más lentamente, tomando un valor cero para los

radionúclidos estables, $\lambda=0$. Esta constante depende solamente de las fuerzas nucleares existentes dentro de los núcleos atómicos y es independiente de la mayoría de los parámetros experimentales tales como temperatura, presión, etc. [28].

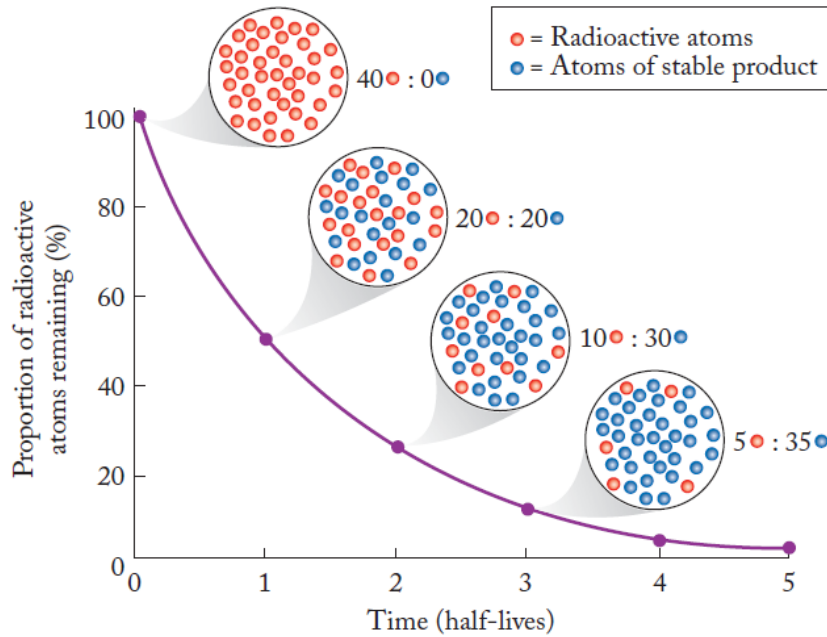


Figura 2.3 Periodo de semidesintegración.

- **Vida Media o Periodo de Semidesintegración**

Las reacciones nucleares que se producen por ajustes energéticos en el interior de los átomos radiactivos ocurren aleatoriamente. El número de desintegraciones que tienen lugar en un período definido de tiempo se denomina actividad (A). La actividad de una muestra es directamente proporcional a la constante de desintegración λ y al número de átomos existentes en la muestra del radionúclido que se desintegra (N) [3]. La fórmula que describe el valor de la actividad A, se expresa de la siguiente manera (ecuación (2.1):

$$A = \lambda N \tag{2.1}$$

La constante de desintegración se expresa como el inverso de la vida media, semivida o periodo de semidesintegración ($t_{1/2}$). Este periodo es el intervalo tiempo requerido para que la actividad de una muestra se reduzca a la mitad. La relación entre λ y $t_{1/2}$ es la siguiente (ecuación (2.2):

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \tag{2.2}$$

La actividad en un momento dado (A) de una muestra, para un intervalo de tiempo que varía de t_0 a t , se calcula a partir de la actividad inicial (A_0) de la muestra mediante la siguiente ecuación (2.3):

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \tag{2.3}$$

La vida media, semivida o periodo de semidesintegración (**Figura 2.3**) es el tiempo que tarda una muestra radiactiva con una actividad inicial determinada en desintegrarse hasta la mitad de la actividad inicial.

2.2 Radiactividad Natural

Los isótopos radiactivos (radioisótopos o radionúclidos) están ampliamente distribuidos en nuestro planeta, entre la atmósfera y la litosfera. Se han identificado actualmente en la naturaleza más de 320 isótopos, de los cuáles, aproximadamente 70 tienen propiedades radiactivas. La mayoría de los elementos encontrados en la naturaleza contienen isótopos estables y radiactivos, generalmente los elementos con un número atómico mayor que 83 son todos radiactivos. La radiactividad en la tierra proviene tanto de los radioisótopos naturales como de la contaminación radiactiva generada por el ser humano a partir de la era nuclear. Este apartado analiza los diversos modos de producción de radioisótopos en el medio ambiente que no provienen de la aportación tecnológica antropogénica. Este tipo de discriminación entre radionúclidos naturales es arbitrario, ya que algunos de los radionúclidos que se encuentran en el medio ambiente pueden haber sido producidos de forma natural y otros de manera antropogénica. La radiactividad natural puede clasificarse en tres categorías distintas basadas en el origen de la producción del radioisótopo: radionúclidos cosmogénicos, radionúclidos primordiales y series de desintegración radiactiva [3].

2.2.1 Radionúclidos Cosmogénicos

La Tierra es bombardeada constantemente por radiación cósmica procedente del espacio exterior, compuesta principalmente por partículas de alta energía. Dependiendo de su origen, la composición de la radiación cósmica varía mucho.

Tabla 2.3 Radionúclidos cosmogénicos [3]

Núclido	Vida media ^(a)	Modo de decaimiento ^(b)	Energía de la partícula (MeV) ^(c)	Tasa de Producción (átomos cm ⁻² s ⁻¹) ^(d)	Existencia global atmosférica (PBq) ^(e)
³ H	12.32 a	β ⁻	0.0156	0.25	1275
⁷ Be	53.28 d	CE	(0.862)	0.081	413
¹⁰ Be	1.56 · 10 ⁶ a	β ⁻	0.555	0.045	230
¹⁴ C	5715 a	β ⁻	0.1565	2.5	12 750
²² Na	2.605 a	β ⁺	0.545	8.6 · 10 ⁻⁵	0.44
²⁶ Al	7.1 · 10 ⁵ a	β ⁺	1.16	1.4 · 10 ⁻⁴	0.71
²⁸ Mg	21.0 h	β ⁻	0.459	-	-
³¹ Si	2.6 h	β ⁻	1.49	-	-
³² Si	160 a	β ⁻	0.213	1.6 · 10 ⁻⁴	0.82
³² P	14.28 d	β ⁻	1.710	8.1 · 10 ⁻⁴	4.1
³³ P	25.3 d	β ⁻	0.249	6.8 · 10 ⁻⁴	3.5
³⁵ S	87.2 d	β ⁻	0.167	1.4 · 10 ⁻³	7.1
³⁸ S	2.8 h	β ⁻	(3.0)	-	-
³⁶ Cl	3.01 · 10 ⁵ a	β ⁻	0.709	1.1 · 10 ⁻³	5.6
³⁸ Cl	37.2 m	β ⁻	(4.91)	-	-
³⁹ Ar	268 a	β ⁻	0.565	5.6 · 10 ⁻³	28.6
⁵³ Mn	3.7 · 10 ⁶ a	CE	(0.596)	-	-
⁸¹ Kr	2.2 · 10 ⁵ a	CE	(0.28)	1.5 · 10 ⁻⁷	0.005
⁸⁵ Kr	10.7 a	β ⁻	(0.67)	-	0.0005 ^(e)

(a) Segundos (s), minutos (m), días (d), años (a)

(b) CE = captura electrónica

(c) Los valores entre paréntesis son las energías de decaimiento

(d) De la UNSCEAR y D. A. Atwood, *Radionuclides in the Environment*. Wiley, 2010.

(e) D. A. Atwood, *Radionuclides in the Environment*. Wiley, 2010.

El flujo de radiación cósmica galáctica se compone de protones (87%), partículas α (11%), algunos núcleos más pesados con números atómicos entre 4 y 26 (~1%) y algunos electrones de alta energía (~1%). En comparación, la radiación cósmica solar, producida durante las tormentas solares, tiene una composición de protones mucho más alta (98%) y una menor contribución de partículas α (2%) y no tiene núcleos más pesados ni

electrones energéticos. Al introducirse la radiación cósmica en la atmósfera terrestre interactúa con los componentes gaseosos y partículas para producir una gran variedad de radioisótopos denominados por su origen: cosmogénicos (**Tabla 2.3**). Estas interacciones a menudo generan una cascada de partículas secundarias, como protones y neutrones (**Figura 2.4**) que a su vez son núcleos diana para producir más radionúclidos. La omnipresencia de algunos elementos en la litosfera se debe a la presencia de los radionúclidos cosmogénicos (p. ej., ^{36}Cl) (**Tabla 2.3**) [29].

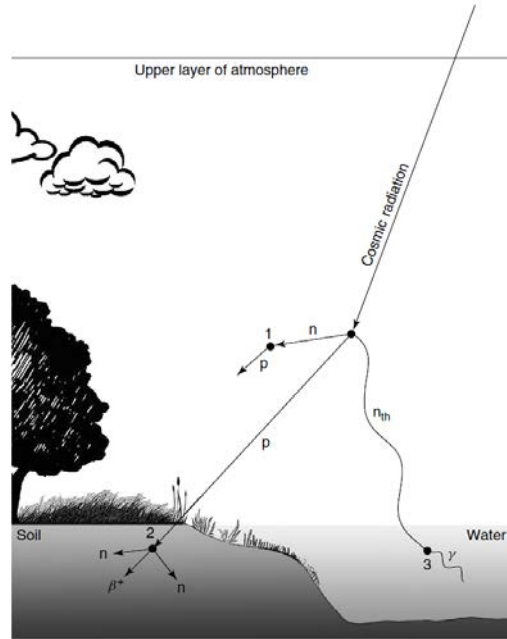


Figura 2.4 Los principales componentes de la producción de cascada de rayos cósmicos de partículas secundarias en la atmósfera y la roca. Se representan protones (p), neutrones (n), neutrones térmicos (n_{th}) y radiación γ (γ). Los números en la figura se refieren a ejemplos de interacciones de núcleos cosmogénicos en el medio ambiente: (1) $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$; (2) $^{27}\text{Al}(p, 2n)^{26}\text{Si}(\beta^+)^{26}\text{Al}$; y (3) $^{35}\text{Cl}(n_{Th}, \gamma)^{36}\text{Cl}$. [3]

Los radionúclidos cosmogénicos presentes en la Tierra tienen un amplio rango de vidas medias, que van desde menos de unos pocos minutos hasta varios millones de años (**Tabla 2.3**). En la **Tabla 2.4** se muestran ejemplos de procesos nucleares típicos que conducen a la producción de radionúclidos cosmogénicos.

Tabla 2.4 Ejemplos de procesos nucleares típicos que conducen a la producción de radionúclidos cosmogénicos [3].

Mode of production	Typical nuclear reaction	Compact notation
Spallation	$^{27}_{13}\text{Al} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^{26}_{14}\text{Si} + 2(^1_0\text{n}) \rightarrow ^{26}_{13}\text{Al} + ^0_1\beta^+$	$^{27}\text{Al}(p, 2n)^{26}\text{Si}(\beta^+)^{26}\text{Al}$
Neutron capture	$^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{15}_7\text{N}^* \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{p}$	$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$
Muon capture	$^{40}_{20}\text{Ca} + ^0_{-1}\mu^- \rightarrow ^{40}_{19}\text{K}^* + ^0_0\nu_\mu \rightarrow ^{36}_{17}\text{Cl} + 4\alpha$	$^{40}\text{Ca}(\mu^-, \alpha)^{36}\text{Cl}$
	$^{40}_{20}\text{Ca} + ^0_{-1}\mu^- \rightarrow ^{40}_{19}\text{K}^* + ^0_0\nu_\mu \rightarrow ^{36}_{17}\text{Cl} + 2(^1_1\text{p}) + 2(^1_0\text{n})$	$^{40}\text{Ca}(\mu^-, 2p2n)^{36}\text{Cl}$

Aunque la producción de radionúclidos a través del bombardeo cósmico de los elementos existentes en la atmósfera y en la tierra es el principal modo de producción de radionúclidos cosmogénicos en el planeta, los radionúclidos cosmogénicos también se incorporan a la Tierra a través del polvo extraterrestre y de los meteoritos que penetran en nuestra atmósfera. La contribución relativa de los radionúclidos cosmogénicos a las dosis anuales por radiación a la población humana se muestra en la **Figura 2.5**. Los radionúclidos cosmogénicos contribuyen a apenas el 0.7% de la dosis total recibida por

los seres humanos a través de la exposición a la radiactividad natural. Si se incluyeran las dosis relacionadas con la radiación cósmica galáctica y solar, este porcentaje aumentaría casi a un 15%. Si bien se conocen varios radionúclidos cosmogénicos, el Consejo Nacional de Protección y Medida de Radiación (NCRP) de Estados Unidos, considera que solo cuatro de ellos (es decir, ^{14}C , ^3H , ^{22}Na y ^7Be) aportan alguna cantidad medible a la dosis promedio recibida por humanos [3][30].

2.2.2 Radionúclidos Primordiales

El sistema solar está compuesto de elementos que fueron producidos durante la nucleosíntesis de las estrellas y las subsecuentes explosiones de las supernovas. Las reacciones de fusión en las estrellas llevaron a la formación de los elementos pesados, hasta el hierro, mientras que los altos flujos de neutrones en las explosiones de las supernovas indujeron a la producción de elementos más pesados, hasta el uranio. Los radionúclidos producidos de esta manera se desintegraron rápidamente existiendo en la actualidad aquellos con vidas medias superiores a $>10^8$ años. Estos radionúclidos se denominan primordiales, existiendo alrededor de unos veinte y destacándose los isótopos de uranio, torio y potasio: ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th y ^{40}K , estos elementos se encontraban en la nebulosa de la que se formó el sistema solar y en nuestra tierra, aunque las sus concentraciones han variado a lo largo de la historia de nuestro planeta como consecuencia de multitud de procesos, uno de los más importantes es el geoquímico [31].

La radiactividad primordial se origina a partir de radioisótopos que tienen vidas medias comparables a la edad de la Tierra ($4.5 \cdot 10^9$ años). Debido a sus largas semividas, los radionúclidos primordiales no se han desintegrado hasta tal punto que sea imposible su detección. Todos los radionúclidos primordiales que se encuentran en la Tierra tienen vidas medias superiores a $5 \cdot 10^8$ años [3].

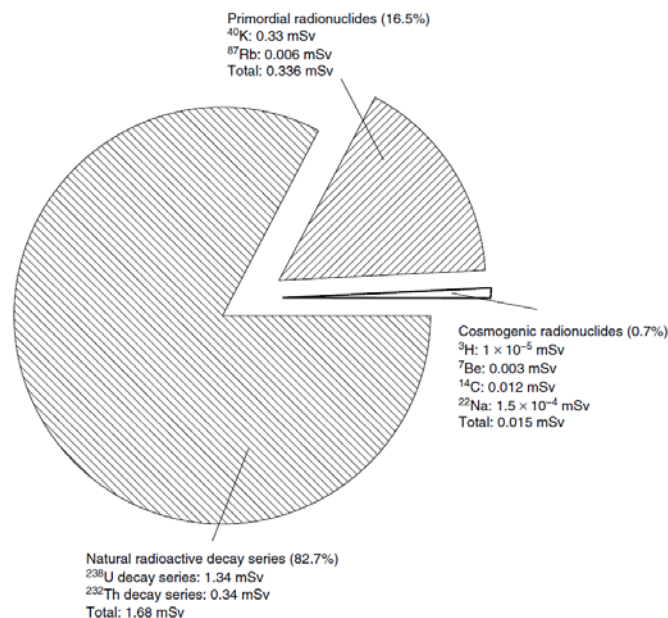


Figura 2.5 Dosis anual media mundial (en mSv) y contribución porcentual a la dosis de radionúclidos naturales [3].

Este grupo de radionúclidos es responsable de la mayor parte de la exposición a la radiación de la mayoría de las personas. Los principales radionúclidos son: el ^{40}K (vida media, $1.28 \cdot 10^9$ años), el ^{232}Th (vida media, $1.41 \cdot 10^{10}$ años) y el ^{238}U (vida media, $4.47 \cdot 10^9$ años). Hay otros dos radionúclidos primordiales de menor importancia para la exposición humana: el ^{87}Rb (vida media, $4.7 \cdot 10^{10}$ años) y el ^{235}U (vida media, $7.04 \cdot 10^8$ años). El uranio y el torio son los progenitores de las series de desintegración de los

radionúclidos naturales. Los miembros pertenecientes a estas cadenas de desintegración son importantes por ser también contribuyentes directos de la exposición humana a la radiación o por sus propiedades radiactivas. Las dos series de desintegración encabezadas por ^{238}U y ^{232}Th son las más importantes, mientras que la serie encabezada por ^{235}U es de menor importancia ya que su abundancia isotópica en el uranio natural es muy baja [32].

Un radionúclido primordial que causa una exposición generalizada e ineludible, aunque no la más alta, es el ^{40}K que es un emisor beta y gamma. Este radionúclido está presente en el potasio natural en una proporción constante del 0.012%. El potasio es un elemento biológicamente esencial y su concentración corporal está bajo control homeostático; por tanto, la exposición al ^{40}K es inevitable, variando con la edad y el sexo de acuerdo con los cambios correspondientes en la concentración de potasio debido a su diferente metabolismo. La UNSCEAR estima la concentración de ^{40}K promedio mundial en el suelo en unos $420 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [1]. Un Bequerel equivale a una desintegración por segundo (1 Bq= 1dps).

El uranio es un elemento de alto valor comercial debido a su uso como combustible nuclear y está presente en la mayoría de los ecosistemas, se concentra a través de la cadena alimentaria humana y es el mayor contribuidor a la dosis por radiación en los humanos por ingestión debido la presencia de sus descendientes. Los niveles de ^{238}U se encuentran en un rango de 2 a $300 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ en el suelo seco. El promedio mundial informado por el UNSCEAR [1] es de $33 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de peso seco. En áreas donde se encuentran rocas uraníferas -como el granito- los niveles de este isótopo en el suelo aumentan hasta $400 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Los limos y areniscas tienen niveles de concentración de hasta $30\,000 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ y las rocas uraníferas tienen niveles de hasta $4\,000 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ pudiendo llegar a niveles de $2\cdot 10^6 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ en vetas del mineral. Los niveles de este isótopo en el agua de mar son de aproximadamente $0.04 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ [32][1]. Algunos radionúclidos descendientes del ^{238}U son concentrados por los alimentos y en algunas situaciones pueden contribuir significativamente a la dosis por ingestión. Con la excepción del isótopo del potasio - ^{40}K -, la concentración más alta de un radionúclido en alimentos es la del ^{210}Po en peces y mariscos [32].

El ^{232}Th es el progenitor de la otra cadena principal de desintegración. Este radionúclido generalmente se encuentra en suelos a niveles similares al ^{238}U . El UNSCEAR estima un promedio mundial de este elemento en el suelo de $45 \text{ Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$, existiendo un amplio rango en los niveles observados. Un miembro de la cadena de desintegración del ^{232}Th es el gas radiactivo radón, ^{220}Rn , también llamado *torón*. A diferencia del isótopo del radón (^{222}Rn) existente en la cadena del ^{238}U , el ^{220}Rn no es una fuente significativa de exposición a la radiación en el ser humano, ya que su vida media (56 s), es demasiado corta para permitir que se acumule significativamente en los alveolos pulmonares [32].

Como los radionúclidos primordiales tienen vidas medias largas y abundancias elementales relativamente bajas, tienen poca importancia en términos de su concentración de actividad ambiental y en la posible dosis a la población, con la excepción del ^{40}K y ^{87}Rb . La detección de radionúclidos primarios, que no sean el ^{87}Rb y el ^{40}K , es complicada debido a su baja tasa de desintegración [3].

2.2.3 Series Radiactivas Naturales

La gran mayoría de la dosis recibida por los seres humanos proviene de los radionúclidos naturales primordiales (**Figura 2.5**). En el origen de la tierra existían once series de desintegración naturales, una de ellas se ha desintegrado por completo (**Figura 2.7**). Estas

series se caracterizan frecuentemente en términos de la masa atómica (A) de sus constituyentes por la siguiente expresión (2.4):

$$A = 4n + m \quad (2.4)$$

Donde, n es el entero más grande divisible por la masa atómica A y m es el resto. Todos los radioisótopos que comprenden la serie $4n$ (**Figura 2.8**) tienen una masa divisible por cuatro, con un resto de cero. Las series $4n+2$ y $4n+3$ se muestran en **Figura 2.13** y **Figura 2.9**. Todas las series no desintegradas ($4n$, $4n+2$ y $4n+3$) tienen características comunes [3]:

1. Se originan a partir de radionúclidos primordiales con semividas significativas altas ($t_{1/2} > 10^8$ años).
2. Tienen como descendiente un radioisótopo gaseoso del radón.
3. Terminan en un isótopo estable de plomo.
4. Se desintegran a través de emisiones de partículas α y β .

Las dos primeras características contribuyen fuertemente a la presencia y distribución de estas series en la Tierra. La larga vida media de los progenitores de estas series es esencial para su presencia; de lo contrario, ahora estarían extintos. Un ejemplo de la criticidad de esta característica se produce en la serie $4n+1$ (**Figura 2.7**). Esta serie se origina en el ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ años) no existiendo en el planeta, pero creada artificialmente en laboratorio. La presencia de ^{209}Bi , el descendiente estable de esta serie, en nuestro entorno indica que una vez existió en la Tierra. La presencia de los isótopos gaseosos del radón: torón (^{220}Rn), radón (^{222}Rn) y actón (^{219}Rn) de las series $4n$, $4n+2$ y $4n+3$, respectivamente, es en gran parte responsable de la importante contribución de estas series a la dosis en los humanos por fuentes radiactivas naturales [3].

La actividad de un radionúclido determinado puede expresarse como la diferencia entre la producción de su progenitor y su desintegración en un nuevo descendiente. En un sistema cerrado, radionúclidos unidos mediante desintegraciones sucesivas pueden desintegrarse dando lugar a tres escenarios regidos por las leyes de desintegración.

Escenario 1: (**Figura 2.6a**), la vida media del progenitor (es decir, ^{226}Ra , $t_{1/2} = 1599$ años) es varios órdenes de magnitud mayor que la del descendiente (^{222}Rn , $t_{1/2} = 3.823\text{d}$), esta situación se denomina de *equilibrio secular*. En este estado, la actividad del progenitor es igual a la del descendiente. La actividad del ^{226}Ra y del ^{222}Rn será equivalente, así como la de los descendientes del gas si se encuentra la muestra cerrada herméticamente.

Escenario 2: La vida media del progenitor es parecida en un orden de magnitud mayor. En este caso el equilibrio se denomina transitoria **Figura 2.6b**. El progenitor se va desintegrando y los descendientes van creciendo hasta igualar la concentración del progenitor en el transcurso del tiempo prefijado, cumpliéndose las ecuaciones de Bateman. Se utiliza con frecuencia para estimar la actividad de los radionúclidos difíciles de detectar. La vida media del progenitor (^{214}Bi , $t_{1/2} = 19.7\text{min}$) y descendiente (^{210}Tl , $t_{1/2} = 1.30\text{min}$) son similares, en este escenario se produce una situación en la que los dos radionúclidos lograrán una actividad, pero ambos se desintegrarán en el tiempo que dure el experimento.

Escenario 3: La vida media del progenitor (^{218}Po , $t_{1/2} = 3.04\text{min}$) es más corta que la del descendiente (^{214}Pb , $t_{1/2} = 26.9\text{min}$), y nunca se alcanzará el equilibrio (**Figura 2.6c**) [3].

El equilibrio radiactivo en el que todos los miembros de la cadena de desintegración tienen la misma actividad sólo puede darse en sistemas cerrados. Esta condición rara vez

se cumple en el medio ambiente, por lo que las alteraciones del equilibrio son frecuentes en la naturaleza. Existen cuatro mecanismos responsables del fraccionamiento observado entre los radionúclidos que componen la serie de desintegración natural: (1) disolución y precipitación, (2) difusión, (3) retroceso de partículas α y (4) vulnerabilidad a la lixiviación inducida por el retroceso de partículas y la formación de elementos no compatibles con la red de cristalización de los minerales y rocas. La determinación precisa de este fraccionamiento tiene implicaciones en numerosos campos científicos, como la geología y la oceanografía, donde proporciona información valiosa sobre la edad de las muestras de suelo y del agua en función de las desviaciones del equilibrio esperado.

a) Serie 4n (Serie del Torio)

Comienza por la desintegración del ^{232}Th emitiendo una partícula alfa. Esta serie de desintegración consta de varios tipos de desintegración: seis desintegraciones con emisión de partículas α , cuatro desintegraciones con emisión de partículas β , y produciendo en el final de la cadena el isótopo estable ^{208}Pb (Figura 2.8).

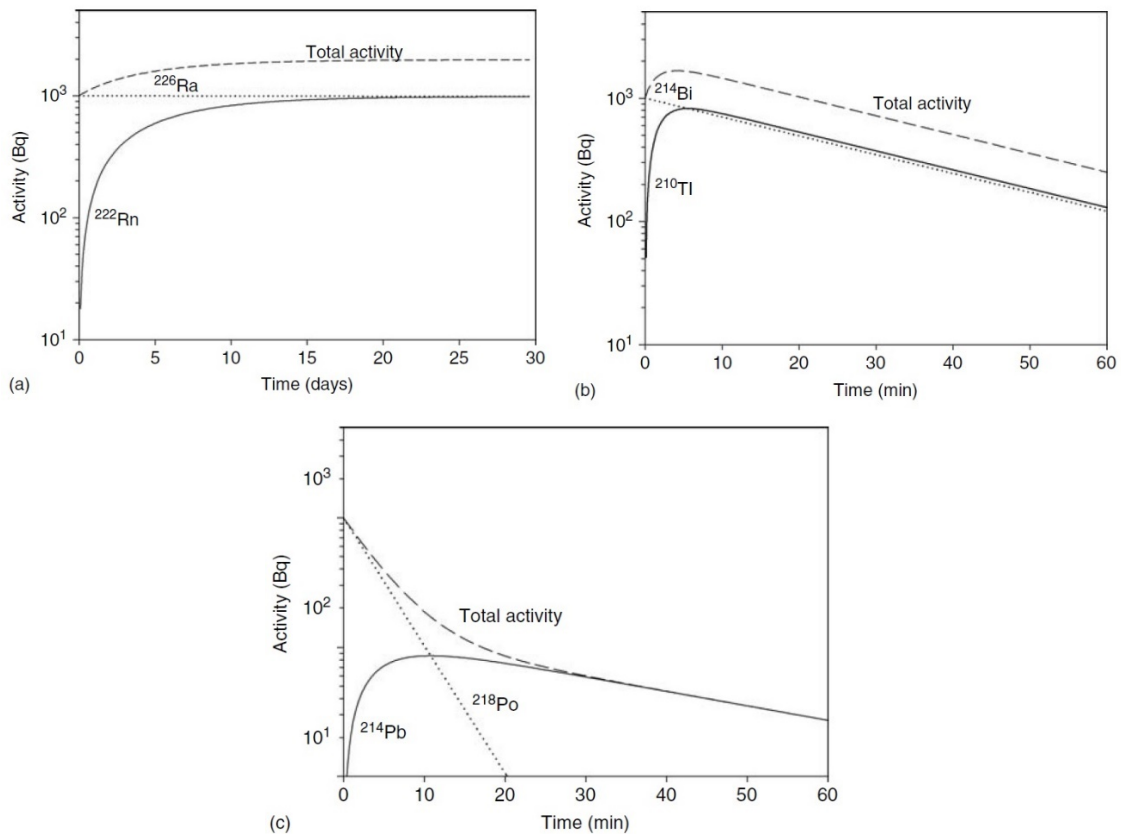


Figura 2.6 Escenarios de decaimiento de las progenies (a) equilibrio secular; (b) equilibrio transitorio; y (c) no equilibrio. La línea punteada representa la actividad del radionúclido padre, la línea continua representa la actividad del hijo decaído, y la línea punteada ilustra la actividad total del sistema [3].

Esta serie de desintegración se compone principalmente de radionúclidos de vida corta ($t_{1/2} < 1$ año), con la excepción de ^{228}Ra y ^{228}Th , que tienen vidas medias de 6.7 y 1.91 años, respectivamente. Debido a la vida media significativa alta del ^{232}Th , su actividad solo ha disminuido en aproximadamente un 20% desde la formación de nuestro planeta (ilustración 2.10). El Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica (UNSCEAR) ha estimado que la serie de desintegración del ^{232}Th genera una dosis efectiva anual de 0.34 mSv, de los cuales 0.16 mSv es causada por exposición externa y la otra cantidad restante 0.18 mSv es una dosis interna resultante

de la ingestión e inhalación. El 90% (0.16 mSv) de la dosis se asocia con la parte de la serie ubicada entre el ^{220}Rn y el ^{208}Tl . El resto de la dosis se origina por el propio ^{232}Th (0.003 mSv) y la parte de la serie situada entre el ^{228}Ra y el ^{224}Ra (0.013 mSv) [1][3].

b) La Serie 4n+2 (Serie del Uranio)

La serie 4n+2 (**Figura 2.13**), se origina en el ^{238}U y tiene numerosos radioisótopos con vidas medias significativas (≥ 15 años) contrariamente a lo que sucedía en la serie 4n. Esta serie tiene la característica única de tener dos isótopos de uranio (^{234}U , ^{238}U) que se presentan en desequilibrio en agua y suelo terrestre. Esta serie comienza por la desintegración del ^{238}U emitiendo una partícula alfa y consta de diferentes etapas de desintegración: ocho desintegraciones con emisión de partículas α y seis desintegraciones con emisión de partículas β produciendo en el final de la cadena el isótopo estable del plomo: ^{206}Pb . Al ser la vida media del ^{238}U similar a la edad de la Tierra, aproximadamente un 50% del ^{238}U originalmente presente en el planeta se ha desintegrado (**Figura 2.10**) [3].

Por su especial relevancia y debido a su contribución a la dosis por radiación natural se destaca de esta serie el ^{226}Ra . Este radionúclido es miembro de la cadena de desintegración del ^{238}U . El ^{226}Ra se desintegra formando el gas radiactivo radón (^{222}Rn), que es otro de los contribuyentes significativos a la dosis de exposición humana a la radiación natural. El gas radiactivo radón emana desde el suelo a la atmósfera, al aire libre, simplemente se dispersa, diluyendo su concentración y desintegrándose durante este proceso, y formando radionúclidos que se fijan a las partículas existentes en la atmósfera. El problema radica cuando este radón emana del suelo o de los materiales de construcción -que contienen ^{226}Ra , al interior de las viviendas o lugares de trabajo. Las viviendas se encuentran bajo una ligera presión negativa con respecto al suelo lo que permite al gas radón emigrar hacia la superficie del terreno donde se ha construido. El gas radón no es el máximo peligro sino algunos de los descendientes de vida corta. La exposición a estos radionúclidos secundarios puede causar cáncer de pulmón al depositarse en los alveolos pulmonares y emitir partículas alfa capaces de producir ionización en las células o modificaciones en su ADN. Los niveles de radón en las viviendas o en el lugar de trabajo dependen de la geología de la ubicación donde se asientan. Los terrenos graníticos son una fuente de uranio con lo que se tendrían concentraciones de ^{226}Ra importantes. En muchos países, al reconocer el radón como un problema de salud pública, se han realizado programas exhaustivos de medida de los niveles de radón en interiores e identificación de áreas geográficas con posible alta concentración de uranio. En el Reino Unido, la concentración promedio de radón en interiores es de $20 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, aunque el rango es amplio, desde 5 a $5000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Los niveles de actividad de este gas -al aire libre- son de aproximadamente $4 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. El UNSCEAR [1] calcula la contaminación mundial media ponderada de radón en aproximadamente $40 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, con una concentración exterior de aproximadamente $10 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ en zonas continentales ya que se observan concentraciones menores en las áreas costeras. Dependiendo de los países se observan concentraciones significativamente más altas en algunas partes del mundo, llegándose a medir concentraciones en interiores de hasta $100\,000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ en zonas de Alemania y Francia.

Se han tomado medidas en muchos países para reducir los niveles de radón en áreas impactadas como son las cuevas, minas y túneles [32].

La dosis efectiva anual para la serie 4n+2 se ha estimado en 1.34 mSv, con una contribución de la exposición externa e interna de 0.10 y 1.24 mSv, respectivamente. El impacto de la serie de uranio en la dosis interna se puede dividir en varias regiones: los radionúclidos ubicados entre el ^{222}Rn y el ^{214}Po son los principales contribuyentes (1.1

mSv); los isótopos ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po son los responsables colectivamente de aproximadamente 0.12 mSv de la dosis anual; el resto de la dosis se origina por la ingestión de $^{234,238}\text{U}$, ^{230}Th y ^{226}Ra [3].

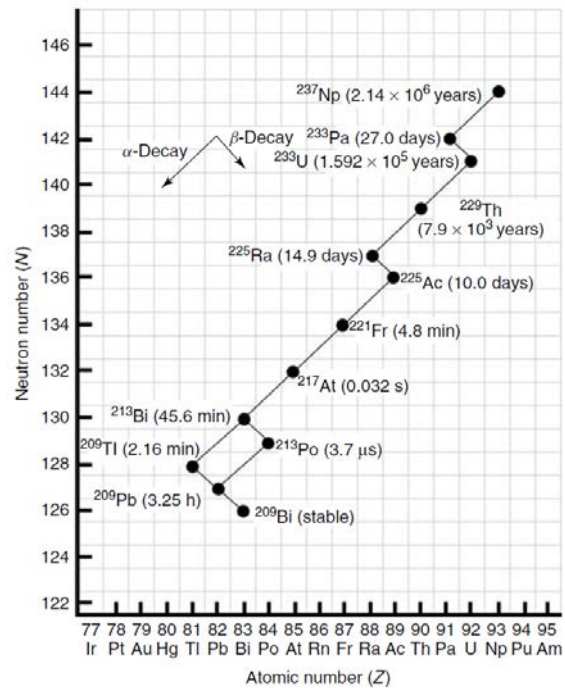


Figura 2.7 Serie de decaimiento radiactivo del neptunio (serie 4n+1) [3]

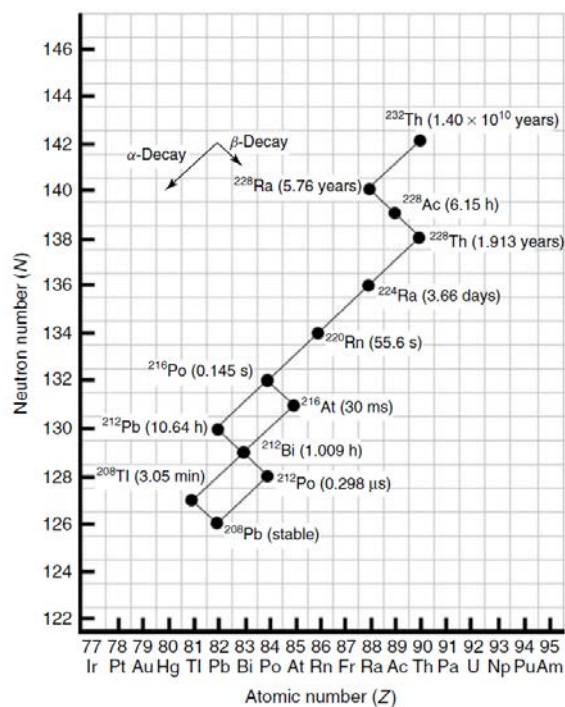


Figura 2.8 Serie de decaimiento radiactivo de torio (serie 4n) [3]

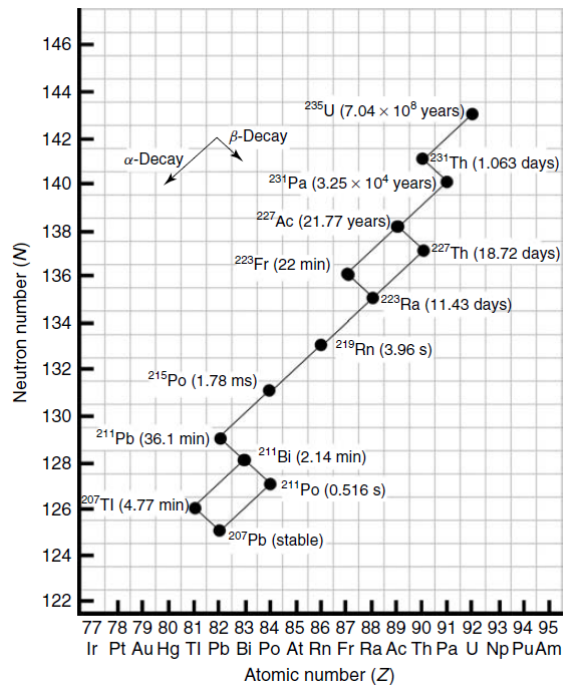


Figura 2.9 Serie de decaimiento radiactivo de actinio (serie $4n + 3$) [3]

La gran contribución a la dosis interna de los descendientes del radón puede explicarse por la vida media “relativamente” larga del ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3.825$ días) en comparación con sus otros isótopos. La larga vida media del ^{222}Rn también proporciona tiempo suficiente para interactúe en la atmósfera antes de su desintegración en el componente abiótico del ecosistema: agua y suelo, facilitando la distribución global de su progenie en el medio ambiente.

Existe un desequilibrio mayor en los radioisótopos de la serie de desintegración del ^{238}U , debido a la movilidad relativa de ^{222}Rn que acentúa el fraccionamiento entre ^{226}Ra y ^{210}Pb en numerosos ecosistemas. La diferencia de solubilidad en agua de los complejos formados por los isótopos de ^{210}Po y ^{210}Pb permiten, en menor medida, la ruptura del equilibrio secular existente en la serie [3].

c) La Serie $4n+3$ (Serie del Actinio)

Esta serie, tiene como progenitor el ^{235}U . Esta serie comienza por la desintegración del ^{235}U emitiendo una partícula alfa y consta de diferentes etapas de desintegración: siete desintegraciones con emisión de partículas α y cuatro desintegraciones con emisión de partículas β produciendo en el final de la cadena el isótopo estable del plomo: ^{207}Pb . (**Figura 2.9**). Existen tres radioisótopos con semividas superiores al año: ^{235}U , ^{231}Pa , ^{227}Ac , siendo esta serie responsable de la presencia de las cantidades de actinio y protactinio existentes en la corteza terrestre $5.5 \cdot 10^{-3}$ y $1.4 \text{ ng} \cdot \text{Kg}^{-1}$, respectivamente. Una fracción significativa ($\sim 98.7\%$) de ^{235}U ya se ha desintegrado desde la formación del planeta debido a su corta vida media con respecto al tiempo geológico (**Figura 2.10**). Debido a esta desintegración del ^{235}U , su actividad en la actualidad representa solo el 2% de la actividad total de todos los isótopos de uranio naturales ($^{234}, ^{235}, ^{238}\text{U}$), teniendo escaso impacto en la dosis efectiva recibida por la población [3].

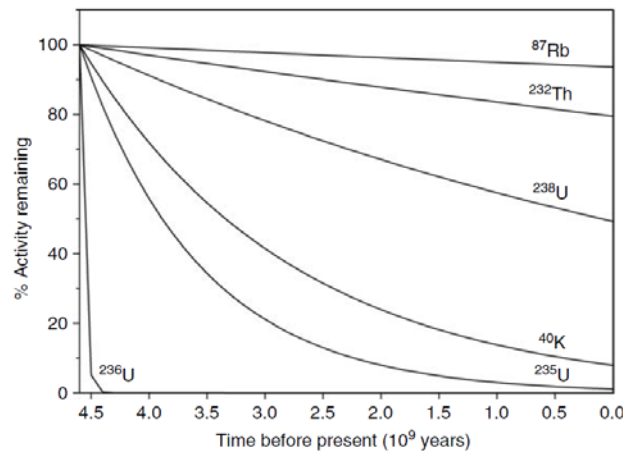


Figura 2.10 Actividad restante de los radionúclidos (% de la actividad original) en la Tierra desde la formación de la Tierra hasta hoy [3].

2.3 Fuentes Naturales de Radiactividad Asociada con el Uranio

a) Captura de Neutrones de los Isotopos de Uranio.

Los actínidos que se encuentran en la Tierra tienen una vida media suficiente larga para sobrevivir a su desintegración total o forman parte de las series de desintegración no extinguidas. La utilización de instrumentación ultrasensible ha permitido descubrir la existencia en el planeta tierra de cantidades ínfimas de tres actínidos: ^{236}U ($t_{1/2}=2.342 \cdot 10^7$ años), ^{237}Np ($t_{1/2}=2.14 \cdot 10^6$ años), y ^{239}Pu ($t_{1/2}=2.411 \cdot 10^4$ años), que no siguen estas reglas. Estos actínidos se producen por captura de neutrones de los isótopos del uranio: ^{235}U y ^{238}U , que se encuentran en alta concentración en los minerales uraníferos (Uraninita (UO_2), Pechblenda (amorfa), etc.). La **Tabla 2.5** muestra los valores de la relación isotópica típica para estos radionúclidos en minas de uranio.

Tabla 2.5 Reacciones de producción y relaciones isotópicas para actínidos poco comunes producidos naturalmente. [3]

Radionúclidos	Reacción nuclear	Relación atómica radionúclido/ ^{238}U ($\times 10^{-12}$)
^{99}Tc	$^{238}\text{U}(\text{sf})^{99}\text{Tc}$	1.6-2.0
^{236}U	$^{235}\text{U}(\text{n},\gamma)^{236}\text{U}$	1-280
^{237}Np	$^{238}\text{U}(\text{n},2\text{n})^{237}\text{U} \rightarrow \beta \rightarrow ^{237}\text{Np}$	2.16
^{239}Pu	$^{238}\text{U}(\text{n},\gamma)^{239}\text{U} \rightarrow \beta \rightarrow \text{Np} \rightarrow \beta \rightarrow ^{239}\text{Pu}$	0-555

b) Radionúclidos Generados por Fisión

La fisión espontánea del uranio en los minerales que lo contienen ocurre raramente, dándose en un porcentaje del $5.45 \cdot 10^{-5} \%$ para el isótopo del uranio más pesado ^{238}U . Tykva y Berg [33] informaron de una actividad de 50 PBq de ^{90}Sr en la corteza terrestre generado exclusivamente por fisión espontánea. Este inventario es equivalente a una concentración de actividad planetaria de $2 \mu\text{Bq Kg}^{-1}$. Otro de los productos de fisión, el ^{99}Tc se ha encontrado en minerales de uranio canadienses, estableciéndose un rango de relaciones entre el tecnecio y el uranio ($^{99}\text{Tc}/\text{U}$) de 1.5 a $800 \cdot 10^{-12}$ [34]. La presencia de productos de fisión se ha verificado también en las proximidades del denominado “reactor natural” de Oklo en Gabón [35] [33].

c) Materiales Radiactivos de Origen Natural Incrementados Tecnológicamente.

La minería, la producción de fertilizantes, el uso de combustibles fósiles, obtención y fundición de metales, tratamiento de minerales y purificación del agua, son ejemplos de

actividades humanas conocidas que modifican el nivel de radiactividad ambiental en el suelo, agua y aire. La creación de materiales que contienen a su vez residuos producidos por estas industrias son los responsables de la redistribución regional, nacional e internacional de los radionúclidos naturales en el medio ambiente.

d) Producción de Fertilizantes de Fosfato y su Uso en la Agricultura

El fósforo agrícola, esencial para el desarrollo de cultivos, se obtiene a partir de rocas de fosfato encontradas en formaciones sedimentarias. Estas formaciones contienen cantidades de uranio, torio y sus progenies, en concentraciones de traza, incorporadas en la estructura del material sedimentario (**Tabla 2.6**).

Tabla 2.6. Actividad ($Bq\ Kg^{-1}$) de rocas de fosfato de uranio, torio, ^{226}Ra y ^{228}Ra de varios lugares. [3]

Country	Uranium	Thorium	^{226}Ra	^{228}Ra
Former Soviet Union	40–90	78–92	30–70	—
USA	259–3700	3.7–22.2	1540	—
Brazil	114–880	204–753	330–700	350–1550
Chile	40	30	40	—
Algeria	1295	56	1150	—
Morocco	1500–1700	10–200	1500–1700	—
Senegal	1332	67	1370	—
South Africa	100–200	483–564	—	300–500
Tanzania	5000	—	5000	—
Togo	1360	110	1200	—
Tunisia	590	92	520	—
Egypt	1520	26	1370	—
Israel	1500–1700	—	—	—
Jordan	1300–1850	—	—	—
Australia	15–900	5–47	28–900	—

Durante el tratamiento de las rocas fosfatadas con ácido sulfúrico para sintetizar ácido fosfórico, los radionúclidos naturales existentes en las rocas se redistribuyen entre: a) los subproductos que se obtienen para su comercialización y b) los efluentes líquidos que se generan como residuos en las diversas etapas de los procesos de producción y purificación. Estos residuos, se acumulan en balsas de enormes dimensiones, y contienen radionúclidos naturales en concentración elevada, principalmente aquellos más solubles, como el radio.

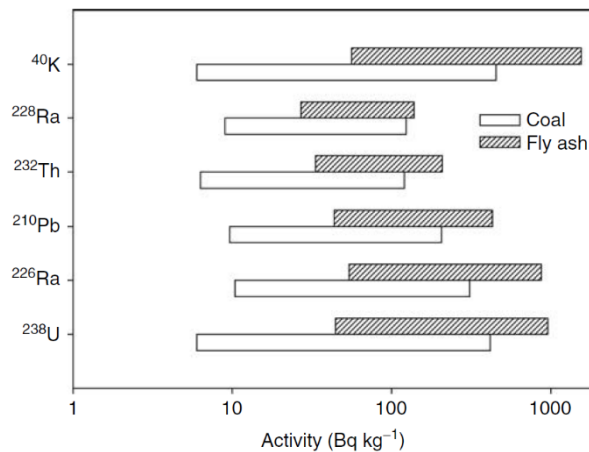


Figura 2.11 Actividades de varios radionúclidos de origen natural en las cenizas de carbón y cenizas volantes. [3]

El fosfoyeso de las balsas de residuos contiene aproximadamente un 80% de ^{226}Ra y un porcentaje menor de los otros elementos radiactivos naturales: un 30% de ^{232}Th y un 14% de ^{238}U . En los fertilizantes, producidos por esta industria, se concentran el uranio y torio de la roca fosfatada, se ha estimado esta concentración en un 150% del existente

originalmente. Estas cantidades contribuyen a incrementar la dosis anual efectiva equivalente en 10-20 μSv , un valor insignificante comparado con la contribución de la radiactividad natural de las series de desintegración (**Figura 2.11**). Los radionúclidos dispersados en el suelo agrícola al añadir el fertilizante se redistribuyen en el medio ambiente mediante: la erosión del suelo y la lixiviación producida por el regadío y las lluvias [3].

e) *Uso de Combustibles Fósiles*

Los combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón), como la mayoría de los materiales que se encuentran en la naturaleza, contienen restos de radiactividad natural que se liberan al medio ambiente durante el proceso de combustión. Los combustibles fósiles además de contener uranio, torio y ^{40}K , pueden contener el isótopo del carbono: ^{14}C . Uno de los principales radionúclidos liberados en la combustión del carbón, petróleo y gas natural es el ^{222}Rn . La tasa de producción de radón es de $8 \cdot 10^{12}$ Bq por cada 1000 MW generados [2]. En esta combustión se generan también cantidades apreciables de ^{210}Pb - ^{210}Po y de ^{40}K ($4 \cdot 10^8$ Bq) [2]. Se estima que la emisión de uranio y torio a la atmósfera por la combustión del carbón es 3640 y 8960 toneladas, respectivamente [3]. La emisión de radionúclidos a la atmósfera depende en gran medida de la temperatura alcanzada en el proceso de combustión y la eficacia de recuperación de las partículas en las cenizas volantes. La combustión del carbón origina unas concentraciones de radionúclidos en las cenizas volantes de un orden de magnitud mayor que sus concentraciones en el material original (**Figura 2.11**). El Consejo Nacional de Protección y Medida de la Radiación de Estados Unidos (NCRP,[30]) ha estimado que un estadounidense que viva en el entorno de los 80 km de una central termoeléctrica de carbón puede recibir una tasa de dosis equivalente efectiva anual de $0.3 \mu\text{Sv año}^{-1}$.

f) *Materiales de Construcción*

La presencia de radionúclidos en los materiales de construcción es el resultado de la existencia natural de radiactividad en la materia prima y en los productos industriales, productos intermedios o subproductos: cenizas de carbón, escorias procedentes de altos hornos, que se adicionan al material de construcción para mejorar u optimizar la calidad del producto. La adición de productos industriales a los materiales de construcción a menudo está motivada por el hecho de que minimiza el uso de recursos y agrega valor a los materiales. La **Tabla 2.7** presenta el rango de los niveles de concentración de actividad de los radionúclidos: ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en algunos materiales de construcción.

Tabla 2.7 Rango de actividad medida (Bq Kg^{-1}) de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en materiales de construcción. [3]

Material	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Concrete	1–250	1–190	5–1570
Clay brick	9–2 200	<1–220	180–1600
Sand–lime brick/limestone	6–50	1–30	5–700
Natural building stones	1–500	1–310	1–4000
Natural gypsum	<1–70	<1–100	7–280
Cement	7–180	7–240	24–850
Tiles	30–200	20–200	160–1410
Phosphogypsum plasterboard	4–700	1–53	25–120
Blast furnace slag, stone, and cement	30–120	30–220	—

g) *Tratamiento de Agua y Purificación*

La eliminación de impurezas y contaminantes del agua requiere diversos procesos para lograr su potabilización. Estos procesos incluyen: aireación, filtración de arena, intercambio iónico, ósmosis inversa, floculación, sedimentación, coprecipitación y

ablandamiento (eliminación de Ca, Mg y Fe) a través de intercambiadores iónicos. Estas acciones consiguen la eliminación de metales pesados, sales disueltas y radionúclidos en el agua de bebida, pero produce un enriquecimiento en los residuos de la planta potabilizadora. Se han encontrado niveles de concentración de actividad de uranio y radio más elevados en el material sedimentario procedente de la floculación, en los lodos, resinas de intercambio iónico y cartuchos de osmosis inversa utilizados para el tratamiento del agua (**Tabla 2.8**). El material sedimentario y lodos se secan antes de su vertido que se realiza o en zonas controladas o directamente sobre el suelo dependiendo de su contenido en metales pesados y otros productos tóxicos. Una vez depositados en el suelo, los radionúclidos asociados a los vertidos se pueden lixiviar y dispersarse a través de las aguas subterráneas o continentales, produciendo una redistribución de los radionúclidos en el medio ambiente.

Tabla 2.8 Niveles de radiactividad para un radionúclido específico (entre paréntesis) en los desechos de tratamiento de agua seleccionados (de 3.8×10^5 L de agua tratada). [3]

Treatment method	Level of radioactivity (Bq l ⁻¹)
Coagulation/filtration (U)	148
Lime softening (Ra)	20.6
Ion exchange (Ra)	7.7
Reverse osmosis (U)	11.8

h) Eventos Geológicos y Ambientales que Aumentan los Niveles de Radiactividad Natural.

Sucesos de origen natural tales como: la actividad volcánica y sísmica, inundaciones, sequías, deshielo, erosión, sedimentación, e incendios (estos últimos también provocados por el ser humano) pueden producir una redistribución de los radionúclidos naturales presentes inicialmente en la corteza terrestre y en la atmósfera. Existen estudios sobre cómo afectan al contenido de radiactividad y en algunos casos los radionúclidos se utilizan como herramientas para datar fenómenos o cuantificar la erosión/sedimentación.

i) Actividades volcánicas y sísmicas

Las erupciones volcánicas y los terremotos contribuyen a la liberación de radionúclidos naturales -existentes en el interior de la Tierra y corteza terrestre- a la atmósfera o a su interior. Durante las erupciones se han medido las emisiones a la atmósfera de los isótopos radiactivos de los elementos: K, Pb, Bi, Po y Rn [36]. Si se excluye el radón, las concentraciones relativas de los radionúclidos en la atmósfera -mencionadas anteriormente- se correlacionan con los puntos de ebullición de sus elementos estables. El polonio es el elemento predominante en las erupciones volcánicas debido a la gran volatilidad del metal, le siguen el bismuto, plomo y potasio. La relación entre los radionúclidos después de la erupción volcánica es de 56 entre los isótopos de polonio y plomo $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ y 3 en el caso del bismuto y plomo $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$. Este fraccionamiento se debe fundamentalmente al calor extremo de este tipo de sucesos. Se ha estimado que la liberación diaria de ^{210}Po por el volcán Erta 'Ale en Etiopía llegó a ser de $3 \cdot 10^9$ Bq. Algunos científicos han propuesto el análisis de ^{210}Po y ^{222}Rn en la columna de aire como herramienta para detectar erupciones volcánicas en su inicio antes de que se produzcan erupciones de mayor magnitud con el objetivo de evitar catástrofes.

Otro fenómeno que contribuye a la redistribución de la radiactividad en el medio ambiente es la actividad sísmica. Se han observado fluctuaciones significativas del contenido de

^{222}Rn de 1.0 a 4.3 veces su contenido normal en aire durante un episodio de actividad sísmica en Islandia. Igarashi *et al.*[37], observaron un aumento del contenido de ^{222}Rn en aguas subterráneas, del orden de 10 veces superior al existente en condiciones normales ($\sim 20 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$), días antes de que un terremoto de magnitud 7.2 en la escala Richter asolará Kobe, Japón (1995). Aunque el origen y los mecanismos de las anomalías observadas del gas radón durante estos sucesos es poco conocida, los científicos han propuesto que el muestreo y determinación del ^{222}Rn y el conocimiento de sus variaciones podrían usarse como una señal de alerta temprana de estos sucesos.

j) Incendios forestales

La emisión de radionúclidos de origen natural a la atmósfera se puede producir por los incendios forestales o a la combustión de biomasa controlada. Entre los radionúclidos redistribuidos por los incendios destacan los descendientes del gas radón (^{210}Pb , ^{210}Bi y ^{210}Po). La temperatura de ebullición del elemento favorece una mayor incorporación a la atmósfera como ocurría en las erupciones volcánicas. Las concentraciones de actividad del ^{210}Po y ^{210}Pb en la atmósfera se encuentran en un rango que va de los $37 \mu\text{Bq m}^{-3}$ a los $370 \mu\text{Bq m}^{-3}$, durante los incendios, se han detectado concentraciones 100 veces superiores a estos valores en las muestras de aire [38]. La naturaleza del incendio, temperatura que se alcanza, es clave para conocer la cantidad de radionúclidos que se emitirán a la atmósfera modificando su distribución natural. Le Cloarec *et al.*[38] han estudiado que los incendios, donde las temperaturas no eran superiores a los $300 \text{ }^\circ\text{C}$, liberan cantidades más pequeñas de radiactividad natural que los incendios donde se alcanzan temperaturas superiores a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las cantidades de ^{14}C y ^{40}K , que se han incorporado a la vegetación, también pueden liberarse a la atmósfera durante un incendio, contribuyendo a la redistribución de la radiactividad natural en el medio ambiente [3].

2.4 Radiactividad Antropogénica

La radiactividad existente en el planeta que puede ser considerada de origen humano puede ser de dos tipos: a) artificial, por creación de elementos radiactivos inexistentes en el planeta y b) natural, por modificación de la distribución de los radionúclidos naturales existentes con fines comerciales.

La radiactividad artificial se define como: "sustancias radiactivas que no existían en la tierra antes de la era nuclear". Realmente, una definición más exacta sería: " sustancias radiactivas que *“no estaban presentes en la Tierra en cantidades detectables”* o, teniendo en cuenta el progreso en las técnicas de medidas, *“en cantidades medibles detectables empleando métodos sencillos”*. Precisar de esta manera, no es tan poco muy exacto, ya que cantidades de "radiactividad artificial" en concentración de ultratraza, de hecho, han estado presentes en la Tierra debido a procesos como la fisión espontánea, reacciones nucleares inducidas por radiación cósmica, captura neutrónica o de partículas α , que inician procesos de desintegración con formación de nuevos isótopos o crean otros nuevos.

Las principales actividades que liberan esta radiactividad artificial al medio ambiente son:

- Pruebas de armamento nuclear (bombas atómicas, bombas de hidrógeno)
- Productos residuales de la industria nuclear: minería, fabricación de elementos combustibles, centrales nucleares CCNN, almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad, desmantelamiento de instalaciones nucleares.

- Emisiones y efluentes de rutina emitidos por la industria nuclear de manera controlada y legislada.
- Liberaciones y emisiones accidentales de la industria nuclear o de instalaciones radiactivas
- Accidentes en laboratorios de medicina nuclear, investigación nuclear y efluentes de hospitales con técnicas de contraste a través de la inyección de isótopos radiactivos.

La radiactividad natural existente en el planeta puede ser redistribuida por el ser humano y por los sucesos geológicos y ambientales explicados en el apartado anterior. La actividad humana contribuye a que elementos como el uranio, torio, polonio, radio y potasio que estaban en rocas y minerales en equilibrio secular, rompan este estado de equilibrio por los procesos utilizados para la obtención de compuestos de industrias químicas. En este caso no se produce una cantidad mayor de radionúclidos naturales, sino que se redistribuyen en los ecosistemas naturales o bien incrementando su concentración en el componente abiótico o formando especies químicas más asimilables por los seres humanos y los seres vivos [32].

- *Destino de los radionúclidos antropogénicos en el medioambiente*

La principal diferencia entre los radionúclidos naturales y antropogénicos artificiales es su tiempo de permanencia en la Tierra. En la escala geológica planetaria, el tiempo que llevan existiendo los radionúclidos artificiales es muy corto, mientras que los radionúclidos naturales se encuentran desde casi sus orígenes. Debido a que la actividad humana en los últimos siglos (XIX, XX y XXI) ha significado una destrucción del estado natural de los ecosistemas algunos científicos introducen el término “Antropoceno” como una época geológica para suceder o remplazar al denominado Holoceno, la época actual del período Cuaternario en la historia terrestre, debido al significativo impacto global que las actividades humanas han tenido sobre los ecosistemas terrestres.

El tiempo de permanencia en la tierra de ambos radionúclidos (naturales y antropogénicos artificiales) hace que tengan diferente comportamiento ambiental. Los radionúclidos naturales, debido a su largo tiempo de permanencia en el planeta, forman parte de las rocas y minerales, ocupando los huecos de las redes cristalinas o de los compuestos de las estructuras amorfas. Los radionúclidos artificiales se han introducido de manera global a través de la atmósfera y se encuentran asociados a las partículas que forman parte de los aerosoles existentes en este medio, lo que hace que como elementos sean más móviles cuando se incorporan a la litosfera mediante la lluvia, nieve, etc. Lo mismo ocurre durante su incorporación desde la atmósfera al medio marino [3].

La removilización de los radionúclidos artificiales una vez depositados en la superficie terrestre o en el medio marino se realiza mediante diferentes tipos de mecanismos: lixiviación de las formas solubles de las partículas a las que se adhieren, erosión de los lugares donde se han depositado, sedimentación del material particulado en lagos y aguas continentales, resuspensión por el viento de las partículas más finas del suelo e incorporación al aire y movimiento posterior por el viento a otras zonas geográficas favorecido por las condiciones meteorológicas, resuspensión desde la superficie del mar (rocío marino, brumas, nieblas, formación de vapor de agua) y la resuspensión de cenizas formadas por los incendios o erupciones volcánicas. La resuspensión de partículas de suelo por el fuerte viento se convierte en un factor importante en la contaminación del aire, como se ha apreciado en el caso del lago Karachay (1967).

Los incendios de los bosques removilizan también los depósitos de radionúclidos que las nubes depositaron en ellos. Otra forma de dispersión de radionúclidos es el transporte por

animales debido a sus grandes migraciones. Las aves que se alimentan de peces que habitan en ecosistemas marinos muy contaminados trasladan la contaminación a lugares muy alejados. El comportamiento de los radionúclidos en el medio ambiente es el tema de una especialidad relativamente nueva de la ciencia denominada "Radio-ecología". La transferencia de radionúclidos entre diversos compartimentos de: las cadenas alimentarias, los ecosistemas, y entre ecosistemas se cuantifica mediante parámetros medibles que se denominan factores de transferencia y de acumulación. El *factor de transferencia* se define como una relación de la concentración de actividad de un radioisótopo dado en dos compartimentos elegidos, por ejemplo, en un organismo vivo y en el suelo. Se han introducido otras subdefiniciones para que el parámetro sea más representativo de la situación real, supongamos que solo la parte biológicamente disponible es importante y no la concentración total de la actividad en todo el organismo. El coeficiente de acumulación es la relación entre la concentración de actividad de un radionúclido determinado en el organismo (o un órgano, tejido, etc.) y el depósito acumulativo de los radionúclidos en su entorno (suelo, sedimento del fondo, etc.) [3].

La dinámica de un radionúclido en un sistema ambiental se describe en términos de vida media biológica y ambiental (efectiva). La incorporación puntual de un radioisótopo y su eliminación posterior por un organismo vivo suele ser más rápida que su vida media física. Se ha definido la constante de desintegración efectiva, λ_e para estos casos, que se basa en la observación de que la probabilidad de eliminación fisiológica del organismo del átomo dado es constante en el tiempo. La eliminación biológica se describe como un tipo adicional de eliminación de la sustancia dada (que ni siquiera necesita ser radiactiva), caracterizada por una nueva constante de eliminación biológica: λ_b . La relación entre ellas viene dada por la ecuación (2.5):

$$\lambda_e = \lambda_b + \lambda \quad (2.5)$$

Donde λ es la constante física de desintegración dada en la ecuación (2.5). Cuando la sustancia no es radioactiva, las constantes de eliminación biológica y efectiva son iguales entre sí ya que la constante de desintegración física es igual a cero.

El estudio del metabolismo de los radionúclidos en los seres vivos pertenecientes a las diferentes cadenas tróficas y las consecuencias que para los organismos vivos tiene la presencia de los radionúclidos en el medio ambiente, son un campo actual de investigación de la radio-ecología y un nuevo aspecto del significado del concepto: Protección Radiológica. El paradigma de la protección radiológica en el siglo pasado era que "*cuando los seres humanos están protegidos, los seres vivos existentes en la naturaleza también lo están*", en el siglo XXI ha sido reemplazado por otro nuevo paradigma "*los seres humanos están protegidos, cuando el medioambiente está protegido*". El aspecto más importante de la Protección Radiológica moderna es el dedicado a la estimación de las dosis recibidas por la biota y las consecuencias de la interacción de la radiación sobre sus genes que pueden dar origen a mutaciones desfavorables o disminución de sus poblaciones por eliminación de las especies de las que se alimenten. Las dosis a los seres vivos que se produce como consecuencia de la existencia de los radionúclidos antropogénicos es la parte más importante de estudio, ya que se puede controlar o reducir [3].

2.5 Los Actínidos: Uranio y Torio

Los actínidos constituyen un grupo de elementos metálicos radiactivos con números atómicos (Z) entre 89 (actinio) y 103 (lawrencio) con orbitales atómicos 5f ocupados

progresivamente (**Figura 2.12**). Los actínidos más pesados ($Z = 97-103$) tienen vidas medias cortas, se producen en pequeñas cantidades no considerando que presenten riesgos elevados para el medio ambiente. Los isótopos: $^{233,235}\text{U}$, ^{237}Np , $^{241,243}\text{Am}$ y todos los isótopos de Pu, son fisionables, lo que plantea problemas adicionales con respecto a la seguridad en su almacenamiento. En general, los actínidos muestran más variabilidad en sus estados de oxidación en relación con los elementos del grupo de los lantánidos (**Figura 2.12**). lo que puede hacer que su comportamiento químico en el entorno natural sea más difícil de estudiar [39].

El torio y el uranio son los únicos actínidos abundantes en la Naturaleza, con concentraciones típicas en la corteza terrestre de 10 a 15 y de 2 a 4 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, respectivamente. Los procesos geoquímicos han acumulado uranio y torio en ciertas áreas con altas concentraciones y por lo tanto explotables económicamente. Los isótopos ^{232}Th , ^{235}U , y ^{238}U son los progenitores de las series radiactivas naturales y mediante sus desintegraciones sucesivas con emisiones de partículas α , β y fotones se crean sus descendientes relativamente efímeros ^{231}Pa , $^{230,234}\text{Th}$ y $^{227,228}\text{Ac}$. En depósitos de minerales ricos en uranio, se encuentran trazas de otros isótopos actínidos, principalmente ^{237}Np y ^{239}Pu que se producen de manera natural por captura de neutrones de los isótopos de uranio: ^{235}U y ^{238}U , respectivamente. Ejemplos relevantes de reacciones de captura neutrónica en la naturaleza son los reactores de fisión naturales encontrados en los depósitos de uranio de Oklo y Bagombé en la República de Gabón ya mencionados en otros apartados. Hace aproximadamente 2 000 millones de años, cuando la relación natural $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ era del 3.7% (un valor mucho más alto que el valor actual de 0.725%, pero típico de los reactores de agua ligera), ocurrieron reacciones de fisión sostenida dentro de estos depósitos ricos en uranio [40]. En el transcurso de la vida útil del reactor natural (0.6-1.5 millones de años), se produjeron aproximadamente de 2 a 3 toneladas de ^{239}Pu y 6 toneladas de productos de fisión [39].

	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	103 Lr
	☆			☆	☆	☆				☆
	naturally abundant	naturally abundant	naturally abundant	naturally abundant	primarily anthropogenic	primarily anthropogenic	primarily anthropogenic	primarily anthropogenic	natural and anthropogenic	anthropogenic/short-lived
Valence electrons:	— 6d 7s ²	— 6d ² 7s ²	5f ² 6d 7s ²	5f ³ 6d 7s ²	5f ⁴ 6d 7s ²	5f ⁶ — 7s ²	5f ⁷ — 7s ²	5f ⁷ 6d 7s ²	5f ⁷ — 7s ²	5f ¹⁴ 6d 7s ²
Oxidation States: (all conditions)	III	(III) IV	(III) IV V	III IV V VI	III IV V VI VII	III IV V VI (VII)	III IV V VI VII?	III IV V VI?	III	III
Oxic zone: (groundwater)	III	IV	V	VI	V	IV VI	III (V)	III	III	III
Suboxic zone: (microbially active)	III	IV	IV	IV VI	IV V	III IV	III	III	NO ₃ ⁻ reduction MnO ₂ reduction Fe(III)oxide reduction	III
Anaerobic zone: (microbially active)	III	IV	IV	IV	(III) IV	III IV	III	III	Fermentation SO ₄ ²⁻ reduction Methanogenesis	III

Figura 2.12 Descripción general de los actínidos y sus fuentes, configuraciones de electrones y estados de valencia comunes bajo diferentes condiciones. Np, Pu, Am y Cm son los productos más importantes del ciclo del combustible nuclear, y U, Pu, Np y Am tienen isótopos fisionables. Los isótopos de ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.14$ millones de años) y ^{239}Pu ($t_{1/2} = 24100$ años) son importantes en el medio ambiente debido a su larga vida media. También se muestran los estados más probables de oxidación de actínidos en aguas subterráneas en función de la actividad microbiana y la zona biogeoquímica correspondiente [39].

Hoy en día, aparte de los actínidos naturales (principalmente uranio y torio y sus hijos), el inventario mundial de actínidos se deriva de reactores y explosiones nucleares. Como resultado, la mayoría de los actínidos, en particular plutonio, neptunio, americio y curio, son liberados al ambiente por actividades humanas. Aunque las aplicaciones beneficiosas

e industriales para algunos actínidos están creciendo, como objetivos o subproductos de la industria nuclear y en la producción de armas, la mayoría de los actínidos se han liberado al medio ambiente en diferentes etapas del ciclo del combustible nuclear, principalmente a través de:

- (1) desechos improprios de relaves y efluentes mineros,
- (2) descargas directas de plantas de enriquecimiento y procesamiento a la atmósfera,
- (3) eliminación de desechos de alto nivel y solventes altamente contaminados en aguas subterráneas y superficiales ya sea directamente o como resultado de una contención de almacenamiento defectuosa,
- (4) dispersión de las pruebas de armas nucleares atmosféricas y subterráneas, y
- (5) liberaciones accidentales de los reactores.

Una última consideración importante al evaluar las consecuencias ambientales de las liberaciones de actínidos son sus actividades (p. Ej., el producto de la constante de desintegración y el número de átomos) y sus vidas medias. Por ejemplo, aunque el uranio es generalmente abundante en sitios contaminados en masa por volumen, los isótopos efímeros de americio y plutonio, incluso en concentraciones sustancialmente más bajas, pueden representar un riesgo para la salud mucho mayor debido a sus actividades mucho más elevadas [39].

2.5.1 Posición en la Tabla Periódica

Después del descubrimiento del uranio por Klaproth en 1789, y del torio por Berzelius en 1828, transcurrió un período considerable antes de que se identificaran: el actinio (1899) y el protactinio (1913). Durante muchos años fueron considerados como una nueva serie de metales de transición y se colocaron en los grupos IIIA-VIA de la Tabla Periódica. Tras el descubrimiento de los elementos transuránicos, el desarrollo de la química y de las técnicas instrumentales como la espectrometría, permitió la identificación de los actínidos situados detrás de estos elementos descubiertos. El estado de oxidación +3 que aparecía en estos nuevos elementos, mostró que eran una "versión más pesada" de la serie de lantánidos, en la que los orbitales s-f estaban siendo ocupados por electrones [41].

Tabla 2.9. Configuraciones electrónicas de los actínidos. [41]

	Atom	M ³⁺	M ⁴⁺
Ac	6d ¹ 7s ²	—	—
Th	6d ² 7s ²	5f ¹	—
Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²	5f ¹
U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³	5f ²
Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴	5f ³
Pu	5f ⁶ 7s ²	5f ⁵	5f ⁴
Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁶	5f ⁵
Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷	5f ⁶
Bk	5f ⁹ 7s ²	5f ⁸	5f ⁷
Cf	5f ¹⁰ 7s ²	5f ⁹	5f ⁸
Es	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹⁰	5f ⁹
Fm	5f ¹² 7s ²	5f ¹¹	5f ¹⁰
Md*	5f ¹³ 7s ²	5f ¹²	5f ¹¹
No*	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹³	5f ¹²
Lr*	5f ¹⁴ 6d 7s ²	5f ¹⁴	5f ¹³

Configurations given are those outside a radon 'core':
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

*Predicted.

2.5.3 Estados de Oxidación y Configuraciones Electrónicas

La tendencia de los estados de oxidación de la serie de actínidos se representa en la **Figura 2.12** mostrándose los estados de oxidación que se han caracterizado como razonablemente estables en solución acuosa o en compuestos sólidos. Excepto el torio y el protactinio, todos los actínidos forman iones An^{3+} en solución (y estas dos "excepciones" forman compuestos sólidos en el estado de oxidación (+3)). La serie de actínidos se parece a los lantánidos, ya que no solo hay un estado de oxidación (+4) estable en más de la mitad de los metales con orbitales 5f, sino que varios elementos presentan estados de oxidación (+6) o (+7) estable. La capacidad de los actínidos de más bajo número atómico para formar compuestos en estados de oxidación elevados se parece a los metales que tienen orbitales *d*, debiendo reflejar las correspondientes energías de ionización bajas (las primeras cuatro energías de ionización del torio (Th) son 587, 1110, 1978 y 2780 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; más bajas que los valores que presenta el Zr: 660, 1267, 2218, 3313 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y es una consecuencia de la degeneración de los orbitales 7s, 6d y 5f con electrones.

El examen de las configuraciones electrónicas de la **Tabla 2.9**, permite racionalizar la química de estos elementos. El estudio de los estados de oxidación de los metales (+3) y (+2) $M^{3+} - M^{2+}$, revela la estabilidad creciente del estado de oxidación (+2) en la segunda mitad de la serie, un efecto mucho mayor que lo que le sucede a la serie lantánida.

El estudio de los estados de oxidación de los metales (+4) y (+3) $M^{4+} - M^{3+}$, confirma y correlaciona la estabilidad de los iones (+3) y (+4) con la energía de sus orbitales. La energía de los orbitales sugiere que hay una tendencia a la disminución de la estabilidad en el estado de oxidación (+4) (obsérvese la discontinuidad en el Bk^{4+} con su orbital medio completo). El haluro de torio (ThI_3), el uranio en estado de oxidación (+3) U^{3+} (aq) y otros compuestos de uranio U (III) reducen el agua, el primero muy rápidamente, pero los siguientes elementos al tener iones (+3) estables en agua no reaccionan [41].

El estado de oxidación (+4), es el único estable para el torio basándose en la configuración electrónica y bastante estable, para el protactinio, uranio y neptunio (Pa^{4+} , U^{4+} y Np^{4+}). La falta de compuestos con los actínidos en sus estados de oxidación más altos en el final de la serie refleja sus potenciales de reducción. El hecho de la existencia del estado de oxidación (+4) y que necesite unirse a otros compuestos para lograr estabilidad hace que para algunos actínidos este sea imposible formar este tipo de compuestos estables para estados de oxidación más altos [41].

2.5.4 Características de los Actínidos

Los lantánidos son una serie de metales con propiedades similares y que muestran en una tendencia uniforme a los mismos tipos de reacciones químicas entre los dos extremos de la serie, sin embargo, los actínidos son más complejos desde el punto de vista de sus reacciones químicas y estados de oxidación estables.

Los primeros actínidos de la serie tienen un comportamiento similar a los metales con orbitales *d*, teniendo una tendencia a presentar varios estados de oxidación y tener la capacidad de formar complejos estables con "ligandos" como el cloruro, el sulfato, el carbonato y el acetato. Tienen una fuerte capacidad de formar enlaces covalentes en el caso de su unión con el oxígeno en compuestos de tipo: MO_2^{2+} y en compuestos con ligandos de unión π de los orbitales, como el caso de la formación del compuesto orgánico $U(C_8H_8)_2$ [41].

2.6 El Elemento Uranio

El uranio natural contiene un 99.3% del isótopo de uranio (^{238}U), 0.7% del isótopo (^{235}U) y una cantidad despreciable (0.006%) del isótopo (^{234}U). El uranio tiene una concentración media de $3 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ (3ppm) en la corteza terrestre y $3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1}$ (3 ppb) en los océanos. Los minerales de uranio contienen entre un 1% y 23% de óxidos de uranio [31]. Se encuentran también trazas en la naturaleza, de un isótopo de uranio menos conocido el uranio-236 (^{236}U). Los valores más altos de concentración de este isótopo se deben a reacciones nucleares producidas en depósitos enriquecidos en uranio, donde se observan relaciones entre los isótopos de masa 236 y 238 iguales ($^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 10$). La proporción entre el ^{235}U y el ^{238}U en la naturaleza ha sido considerada constante, con la notable excepción del reactor natural de Oklo. Está surgiendo en la actualidad, evidencias de un cambio en el fraccionamiento natural entre ^{235}U y ^{238}U , que solo se puede apreciar con técnicas analíticas de alta precisión. La **Tabla 2.10** muestra Algunas propiedades del metal de uranio.

Tabla 2.10 Algunas propiedades del metal de uranio [41]

Property		Property	
Element classification	Radioactive actinide series	Appearance	Silvery white, dense, ductile, malleable
Density	19.05 g mL^{-1}	Oxidation states	6, 5, 4, 3
Melting point	1405.5 K	Boiling point	4018 K
Fusion heat	12.6 kJ mol^{-1}	Evaporation heat	417 kJ mol^{-1}
Pauling negativity	1.38	Specific heat at 20°C	$0.115 \text{ J gmol}^{-1}$
Covalent radius	142 pm	Ionic radius	80 (VI); 97 (IV) pm
Lattice structure	Orthorhombic	Lattice constant	2.850 \AA
First ionization	$686.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	Magnetic ordering	Paramagnetic
Electrical resistivity (0°C)	$0.280 \text{ } \mu\Omega \text{ m}$	Thermal conductivity (300 K)	$27.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Thermal expansion (25°C)	$13.9 \text{ } \mu\text{m m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Speed of sound (thin rod) (20°C)	3155 m s^{-1}
Young's modulus	208 GPa	Shear modulus	111 GPa
Bulk modulus	100 GPa	Poisson ratio	0.23

La serie de desintegración de ^{238}U que conduce al elemento estable ^{206}Pb se muestra en la **Figura 2.13**, siendo más detallada que la que se describía en el apartado de las series naturales. Para cada descendiente del ^{238}U se muestran: la masa atómica, el número de protones, periodo de semidesintegración y energía liberada. El tipo de desintegración se describe mediante dos tipos de flecha: la gruesa, para las emisiones alfa y la delgada, para las emisiones beta, en ambas la energía correspondiente de la partícula [31].

Estados de oxidación: El uranio aparece en la naturaleza en su estado reducido U(IV), que generalmente es altamente inmóvil, o en su estado oxidado más soluble y móvil U(VI). Se conocen casos descritos de existencia del uranio en su estado de oxidación U(V) pero sólo es estable con la formación de complejos. Los compuestos hexavalentes del uranio como los que contienen iones uranilo UO_2^{2+} , son fácilmente solubles en agua y pueden transportarse a través de las aguas continentales superficiales y por las aguas subterráneas por todo el medio ambiente [9].

El uranio se distribuye en todo el planeta. Los yacimientos de los minerales de uranio son estratégicos para la obtención de energía eléctrica teniendo un considerable valor económico. Estos depósitos de mineral se encuentran principalmente en entornos ígneos, metamórficos y sedimentarios. Muchos yacimientos de uranio tienen minerales que contienen óxidos de uranio U(IV) como la uraninita y la pechblenda (UO_2 a U_3O_8) y silicatos (USiO_4).

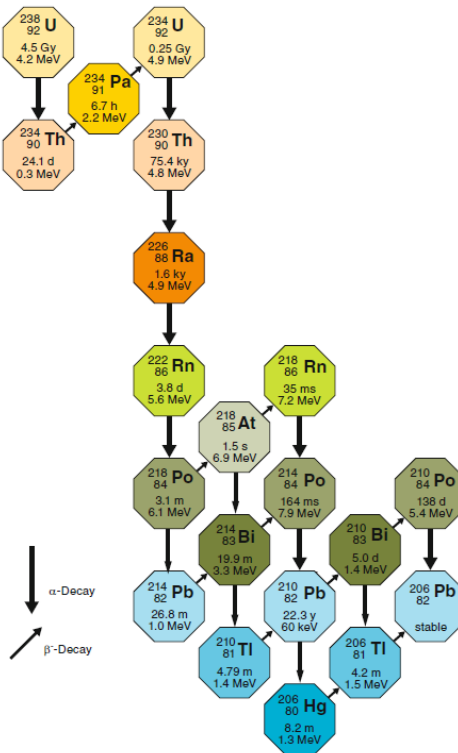


Figura 2.13 Cadena de decaimiento de ^{238}U que conduce a ^{206}Pb . Para cada hijo del ^{238}U se da el número de masa atómica, la cantidad de protones, la vida media y la energía liberada. En los casos, cuando diferentes α y β decaen pueden ocurrir desintegraciones menos probables, las desintegraciones menos probables se indican con una flecha más delgada y la energía corresponde a la desintegración más probable. [31]

2.6.1 Propiedades Nucleares e Isótopos del Uranio

Hay 25 isótopos conocidos de uranio, que varían en masa de 217 a 241, pero solo tres se encuentran en la naturaleza en concentraciones significativas: ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U .

Tabla 2.11 Algunas propiedades de los principales isótopos del uranio. SF, fisión espontánea; σ_f , la sección eficaz de la fisión: la sección eficaz del uranio natural es de 3.4 barns para la captura de neutrones térmicos y de 4.2 para la fisión. ^aProducto inmediato, en la mayoría de los casos seguido de una desintegración adicional. ^bSección eficaz para la captura de neutrones térmicos (barns = 10^{-24} cm²). [9]

Isotope	Natural Abundance, atom% (wt%)	Half Life (Years)	Decomposition (MeV)			Cross Section ^b , Barns (σ_f)
			Pathway	Energy	Product ^a	
^{232}U	Trace	68.9	SF	—	—	73
			α	5.414	^{228}Th	
^{233}U	Trace	$1.595 \cdot 10^5$	SF	197.93	—	47
			α	4.909	^{229}Th	
^{234}U	0.00548 (0.00539)	$2.455 \cdot 10^5$	SF	197.78	—	96
			α	4.859	^{230}Th	
^{235}U	0.720 (0.711)	$7.04 \cdot 10^8$	SF	202.48	—	95
			α	4.679	^{231}Th	
^{236}U	Trace	$2.342 \cdot 10^7$	SF	201.82	—	5.1
			α	4.572	^{232}Th	
^{238}U	99.274 (99.284)	$4.468 \cdot 10^9$	SF	205.87	—	2.7
			α	4.270	—	
			β^-	—	^{238}Pu	

Las principales propiedades nucleares, abundancia natural, vida media, tipo de desintegración y su energía, así como la sección eficaz (expresada en barns) de captura neutrónica, de los isótopos de uranio de ^{232}U a ^{238}U , se resumen en la **Tabla 2.11**.

Al hablar de la composición isotópica del uranio, se muestra generalmente la abundancia en unidades de porcentaje de átomos (es decir, el número relativo de átomos de cada isótopo en una masa dada de uranio) en vez de en términos de porcentaje en peso (es decir, el peso relativo de cada isótopo en la masa de uranio). El porcentaje en peso de cada isótopo en el uranio natural difiere ligeramente del porcentaje atómico como se observa entre paréntesis en la **Tabla 2.11**. El ^{235}U es el único isótopo fisionable del uranio natural, pero el isótopo artificial ^{233}U (producido en reactores nucleares alimentados con torio) también es fisionable. Todos los isótopos de uranio son radiactivos y las semividas de los isótopos de importancia se muestran en la **Tabla 2.11**.

2.6.2 Criticidad del Uranio

Una de las propiedades nucleares más importantes del uranio es su capacidad de fisionarse. El isótopo del uranio (^{235}U) captura un neutrón y mediante una reacción de fisión, el núcleo de uranio se fragmenta en dos núcleos de número atómico más pequeño generando energía y emitiendo más neutrones (**Figura 2.14**). Los neutrones emitidos pueden causar a su vez la fisión de otros núcleos de ^{235}U y liberar neutrones de nuevo produciéndose lo que se denomina reacción en cadena.

La *criticidad* ocurre cuando el número de núcleos que sufren fisión de estos neutrones es igual o mayor que el número de núcleos de la generación anterior. En un reactor nuclear, la velocidad de fisión se controla absorbiendo el exceso de neutrones con barras de control que contienen boro, ya que, si no, se produciría un aumento de temperatura tan elevado en el núcleo del reactor de la CN que podría fundirlo, produciéndose una catástrofe ambiental: liberación de productos de fisión a la atmósfera y transporte de actínidos a través del subsuelo. La reacción en cadena involuntaria que provoca liberación de energía (200 MeV por fisión), neutrones, radiación gamma (de los productos de la fisión) y varios tipos de elementos radiactivos se denomina “*accidente de criticidad*”.

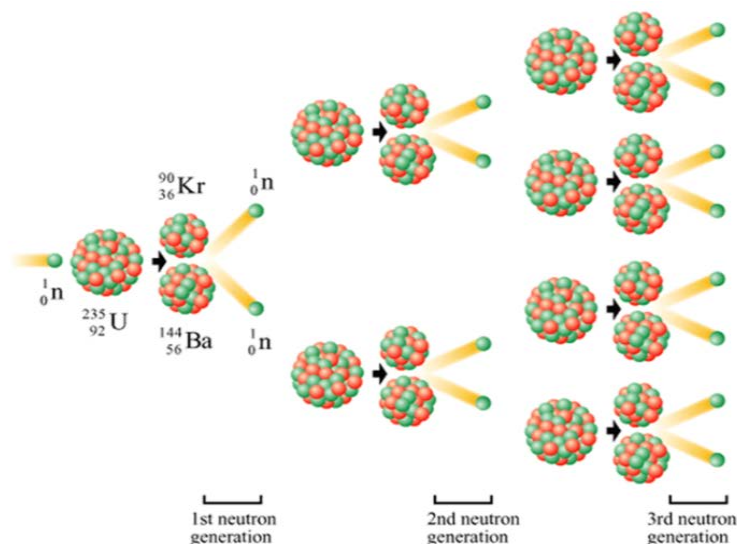


Figura 2.14 Reacción en cadena del ^{235}U mostrando hasta la tercera generación de neutrones

2.7 El Elemento Torio

El torio es más abundante que el uranio en la corteza terrestre, pero está menos estudiado, por tener un menor interés comercial y estratégico y ser más difícil de detectar. La

concentración de torio en suelo se encuentra en un rango comprendido entre 10 a 15 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [39], superior a la concentración media del uranio en suelo.

El principal mineral de torio es las arenas monacíticas. Los yacimientos más importantes se encuentran en: la India (Travancore), Brasil, Ceilán, la URSS y los EE. UU. (Florida, Idaho y las Carolinas). La monacita es un ortofosfato de tierras raras (Ce/Nd/LaPO_4) en el que una proporción de los lantánidos se ha reemplazado por torio (hasta un 20% del contenido de lantánidos). Este el mineral además de para extraer el torio se usa para obtener lantánidos [41].

La química del torio se asemeja a la del zirconio y el hafnio. Se encuentra casi exclusivamente en estado de oxidación (+4), mientras que su análogo 4f, el cerio, tiene un estado de oxidación (+3) que es más estable. La química del torio en los estados de oxidación (+2) y (+3) está ligada a la formación de yoduros como ThI_2 y a ciclopentadienilos, $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$. El torio tiene una amplia química de coordinación, especialmente con ligandos donadores de oxígeno, como uno esperaría para un ácido "fuerte" [41].

El torio es un metal brillante de color blanco plateado que se oxida con el aire, ennegreciéndose a un color negro opaco. Es lo suficientemente blando en la escala de dureza como para ser rayado con un cuchillo. Funde a 1750°C y tiene una densidad de 11.72 g cm^{-3} , similar a la del plomo. Su reactividad es similar a la del magnesio; se disuelve lentamente en ácido diluido y se pasiva con el ácido HNO_3 impidiendo su disolución posterior. Es pirofórico cuando se encuentra como polvo. Las reacciones características de este metal se muestran en la **Figura 2.15**.

El torio metal se puede obtener mejor mediante una reacción metalotérmia con una mezcla de ThF_4 con ZnF_2 o ZnCl_2 usando calcio en vez de con el óxido de torio. La aleación de zinc-torio resultante proporciona, en la destilación del zinc más volátil, torio puro. El torio metal se puede obtener también mediante la descomposición del haluro de torio ThI_4 en un filamento incandescente.

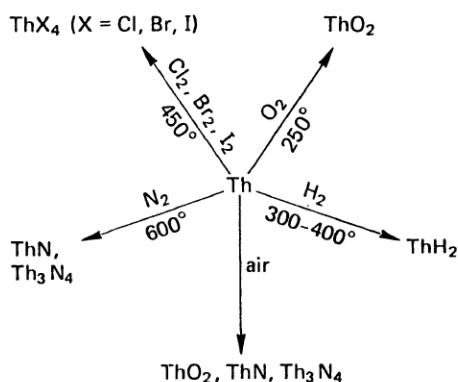


Figura 2.15 Reacciones del torio. [41]

El torio forma una amplia gama de compuestos binarios. El más importante es el óxido ThO_2 (torita) que tiene la estructura de fluorita y funde a 3390°C . Emite una luz azulada cuando se calienta (si contiene Ce en una proporción del 1%, se obtiene una luz más intensa y blanca), se utilizó durante muchos años en las mallas de ciertas bombonas de gas para el alumbrado [41].

La sal más importante, que cristaliza a partir de una solución ácida, en cristales grandes e incoloros, es el nitrato de torio hidratado: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La difracción de rayos X

revela la presencia de una coordinación "11" del torio, con dos moléculas de agua no ligadas al compuesto (**Figura 2.16**).

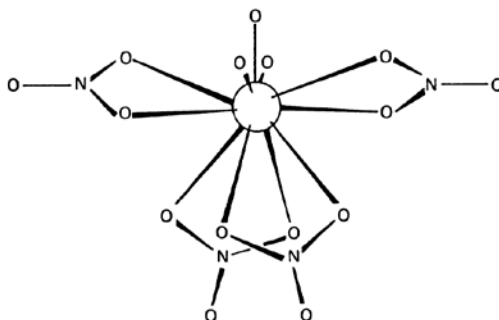


Figura 2.16 Estructura del $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se omiten los hidrógenos. [41]

El óxido de torio (ThO_2) es relativamente inerte, no incorporando más oxígeno, aunque se aumente la temperatura a diferencia del óxido de uranio UO_2 . Tiene una conductividad térmica más alta y una expansión térmica menor que el UO_2 , y un punto de fusión mucho más alto. Usado como combustible nuclear, la liberación de productos de fisión es menor que la que produce el óxido de uranio UO_2 . El Torio (^{232}Th) no es fisionable, no pudiéndose usar directamente en un reactor de neutrones térmicos, sin embargo, es "fértil" al absorber un neutrón se transmuta a ^{233}U que es un excelente combustible físil. El torio es similar al ^{238}U (que se transmuta a ^{239}Pu). El torio como combustible nuclear requiere que el ^{232}Th se irradie primero en un reactor nuclear que proporcione el flujo neutrónico adecuado para producir el ^{233}Pa el cual se separa químicamente del combustible primario de torio y el producto de su desintegración, el ^{233}U se utiliza "in situ" en la misma forma que está el combustible, especialmente en los reactores de sales fundidas (MSR). El torio como combustible nuclear requiere un material fisionable como "impulsor" para que se pueda mantener una reacción en cadena (y por lo tanto un suministro de neutrones en exceso). Las únicas opciones de producir fisión en un reactor nuclear son mediante el ^{233}U , el ^{235}U y el ^{239}Pu . Ninguno de los cuáles es fácil de obtener. [42].

El uso de torio como una nueva fuente de energía primaria ha sido una perspectiva durante muchos años. Su valor como productor de energía de manera rentable sigue siendo un desafío porque requiere una inversión considerable. Experimentos para su explotación se están realizando en China con un modesto apoyo económico estadounidense [42].

El uso de torio como una nueva fuente de energía primaria ha sido una perspectiva tentadora durante muchos años. La extracción de su valor de energía latente de una manera rentable sigue siendo un desafío y requerirá una inversión considerable en I+D. Esto está ocurriendo principalmente en China, con un modesto apoyo estadounidense [42].

2.8 Trazadores

La determinación de la concentración de actividad de los radionúclidos emisores alfa requiere un proceso de separación química, perdiéndose durante la misma una parte del analito a determinar. La cuantificación de la recuperación del analito se realiza mediante un trazador. Un trazador es un radionúclido que puede ser detectado por la misma técnica instrumental que el analito, se añade al inicio del proceso de separación química y se encuentra en el mismo estado de oxidación, por lo que a veces hay que esperar un determinado tiempo para que se equilibren ambos en el medio de extracción. El trazador

debe tener: una concentración de actividad conocida y sus incertidumbres valoradas, y estar preparado con un patrón secundario de concentración de actividad certificada por una institución acreditada.

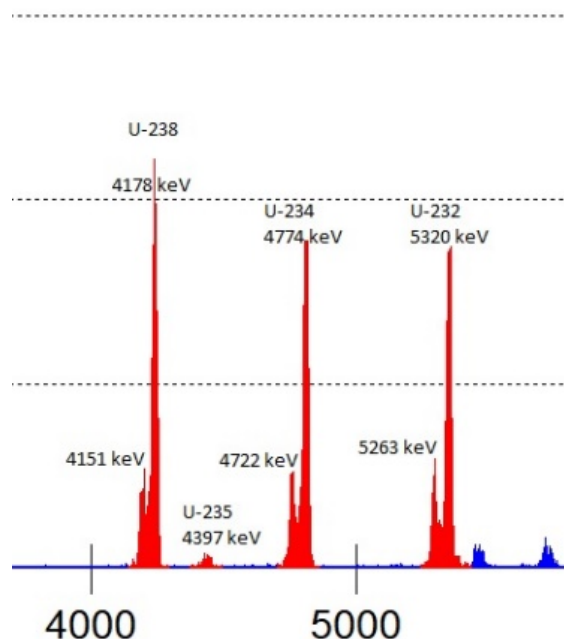


Figura 2.17 Espectro típico de una muestra de uranio con trazador de ^{232}U

El trazador no debe interferir espectralmente en el pico de emisión de los analitos a determinar. En la **Figura 2.17**, se puede observar como el trazador ^{232}U , utilizado para la determinación isotópica del uranio, tiene unas energías de emisión (5320 KeV y 5263 KeV) que no solapan con los picos de emisión de los radioisótopos de uranio (^{234}U , 4774 KeV – 4722 KeV y ^{238}U 4178 KeV – 4151 KeV). La pérdida de resolución que se produciría en el espectro por un aumento de auto-absorción de la partícula alfa en el disco de medida no causaría efecto sobre el analito a determinar. Se debe comprobar siempre que la resolución del pico del trazador ^{232}U , es adecuada (25 – 100 KeV), y no produce interferencia en el isótopo más cercano en energía, el ^{234}U .

El ^{229}Th es el trazador más comúnmente utilizado para la determinación de los isótopos de torio. El ^{229}Th tiene una vida media de 7340 años por lo que no se tiene que realizar correcciones de concentración de actividad durante su empleo, ya que la cantidad permanece constante durante su uso. El trazador (^{229}Th) y los analitos que se determinan por espectrometría alfa ($^{232}, ^{228}, ^{230}\text{Th}$) se depositan simultáneamente en los discos de acero para su medida, con lo que las eficiencias de detección son idénticas para todos ellos. El problema que presenta este trazador, es la separación de las líneas de emisión entre el ^{230}Th y el ^{229}Th cuando la resolución no es buena. La diferencia de energía entre los picos de mayor porcentaje de emisión para estos dos isótopos del torio es de 158 KeV mientras que para el caso del trazador de ^{232}U con el pico más próximo es de 546 KeV. El empleo de gran cantidad de muestra para el análisis de torio y una deficiente separación de interferentes químicos puede producir una pérdida de resolución y un solapamiento entre ambos picos que debe ser resuelta por medio de deconvolución espectral. Este trazador también presenta otra serie de problemas cuando la concentración de actividad del ^{230}Th es muy baja.

El radioisótopo ^{229}Th emite partículas alfas en una amplia zona energética, desde 4478 keV hasta 5078 keV con un total de 31 líneas de energía (ver **Tabla 2.12**) teniendo una

región de baja energía que solapa con la emisión del analito ^{230}Th . En la **Figura 2.18** se observa claramente, en una muestra de suelo analizada, la zona o región de interés donde emite el ^{230}Th y en donde el ^{229}Th emite partículas alfa de baja energía. Si la concentración de actividad añadida del trazador es parecida a la del ^{230}Th apenas es perceptible o cuantificable el porcentaje del ^{229}Th emitido en la zona de este analito, pero cuando la muestra tiene poca concentración de actividad de ^{230}Th no es sencillo determinar la influencia del trazador en este pico.

La **Tabla 2.12** muestra las 31 líneas de energía de emisión de partículas alfas del ^{229}Th , no incluye las 104 líneas de emisión gamma y 22 líneas de emisión de rayos X por no influir en la medida por espectrometría alfa [43].

Tabla 2.12 Líneas de energía en keV del radioisótopo de ^{229}Th y su intensidad en %

Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)
5078	0.05	4833	0.29
5053	6.6	4814.6	9.3
5047	0.2	4809	0.22
5036	0.24	4797.8	1.5
5023	0.009	4761	1
5009	0.09	4754	0.05
4978.5	3.17	4748	0.005
4967.5	5.97	4737	0.01
4930	0.16	4694	0.12
4901	10.2	4690	0.23
4878	0.03	4667	0.001
4865	0.03	4608	0.05
4861	0.28	4599	0.02
4852	0.03	4484	0.03
4845.3	56.2	4478	0.005
4838	5		

La determinación de los isótopos de torio y en particular la del ^{230}Th no resulta tan sencilla como la del uranio por espectrometría alfa. En general, los procedimientos de análisis y medida por esta técnica instrumental consumen tiempo y recursos humanos, aunque ofrece una apropiada sensibilidad para la determinación de los isótopos de uranio y torio objeto de esta tesis. El mayor inconveniente de esta técnica para la determinación del ^{230}Th es el necesario empleo de ^{229}Th como trazador debido a lo anteriormente mencionado y otros problemas adicionales. El problema del uso del ^{229}Th como trazador ya ha sido destacado en varias publicaciones [20][21][22], siendo el cálculo de los límites característicos (sensibilidad analítica del método) para el ^{230}Th complicado por la influencia del trazador en las líneas de emisión del ^{230}Th , por el denominado efecto “*taildown*”, efecto que se incrementa al existir pérdidas de resolución debido a los interferentes químicos. Este efecto es particularmente negativo en muestras de baja concentración de actividad, produciendo falsos positivos en su determinación si se emplea métodos convencionales para el cálculo del límite de detección. La frecuencia de estos falsos positivos depende de la cantidad de trazador añadido. Una gran concentración de actividad de ^{229}Th añadida a la muestra hace que el pequeño porcentaje de emisión 0.431% del número de cuentas totales del trazador están consideradas como procedentes

del ^{230}Th cuando deben ser consideradas como parte del fondo del detector. Una explicación más amplia se hace en el apartado experimental. Esta estimación del 0.431% es la existente según el trabajo de Scheme, *et al* [44] y el RADECAY versión 4.0, un 0.431% de la emisión del ^{229}Th estaría en el rango de energías del ^{230}Th .

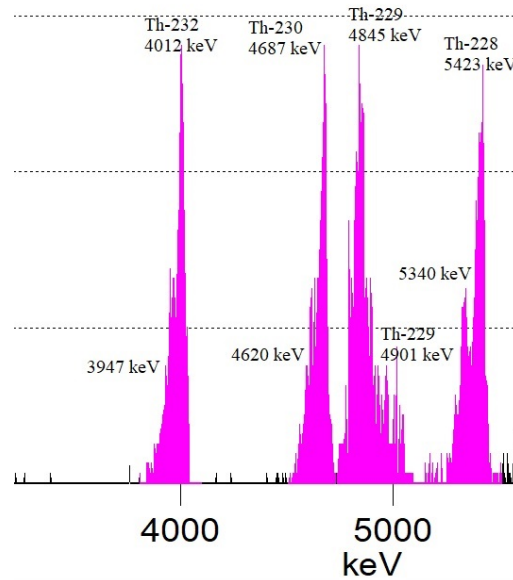


Figura 2.18 Espectro típico de una muestra de torio con trazador de ^{229}Th

CAPITULO 3 – OBJETIVOS

3.1 Justificación

El estudio del uranio y torio en el medioambiente y en particular, en uno de los componentes abióticos del ecosistema (suelos) en Zacatecas se ha realizado, por la importancia que tiene en conocer el impacto de la minería de la plata y oro y los posibles efectos sobre la salud de sus habitantes, bien sea por un aumento de la concentración de estos elementos en la cadena alimentaria o en el agua de bebida. En primer lugar, es necesario establecer la concentración de actividad de uranio y torio en zonas no impactadas para compararlas con las áreas cercanas a la de explotación del mineral.

Los elementos que se estudian en este trabajo experimental se caracterizan por su radiotoxicidad y quimiotoxicidad. Los métodos analíticos e instrumentales, como se ha explicado de manera resumida en esta introducción, tienen ventajas y desventajas. Seleccionar la técnica más apropiada tanto desde el punto de vista analítico como económico requiere un estudio comparativo de los resultados que se obtienen y la evaluación de su posible aplicación en las muestras utilizadas para este estudio.

La cuantificación del nivel de radiactividad debe ser precisa y exacta ya que afecta a un área cercana a donde las personas habitan y trabajan. Los riesgos que asume la población por la explotación minera deben ser explicados y cuantificados. La determinación de estos radionúclidos en suelo forma parte de la estimación de este riesgo, ya que su vía de transferencia principal va a ser la lixiviación de estos elementos del suelo donde están almacenados los residuos mineros.

El estudio de estas técnicas también tiene su aplicación en geología. Las relaciones isotópicas del uranio se aplican para datación, en particular el ^{234}U y el ^{238}U y su progenie. El equilibrio secular prevalece entre el ^{238}U y los otros isótopos de su serie radiactiva; sin embargo, durante ciertos procesos geológicos, como la mineralización de uranio por la reducción de los iones uranilo, este equilibrio se altera. La determinación de las relaciones isotópicas proporciona datos relevantes acerca del momento en que ocurrió esta alteración [45].

La estimación de dosis por ingestión e inhalación de estos elementos se puede determinar a partir de datos de concentración de actividad de estos elementos aplicando alguna de las técnicas empleadas en este estudio. Hay que tener en cuenta que el uranio y el torio (con sus progenies) son responsables de aproximadamente el 82.7% de la dosis total de radiación recibida por los humanos [3].

Los niveles de estos radionúclidos en suelos suelen ser bastante constantes, pero en pozos perforados en el lecho de roca se eleva su concentración y pueden causar dosis más altas

a la población. Las concentraciones de uranio en este caso son muy elevadas, incluso pueden llegar al orden de miligramos por litro [45]. Una selección de métodos adecuados para estos estudios con un rango de concentración elevado es posible una vez analizadas las características de los métodos propuestos en este trabajo.

Otra de las aplicaciones del estudio de los métodos analíticos aquí desarrollados es el *análisis forense nuclear*. La aplicación “forense” se extiende también a otros ámbitos, como la evaluación de tráfico ilegal de material y actividades nucleares no declaradas que violan los tratados de no proliferación de armas atómicas. El origen del material nuclear ilegal retenido en las aduanas se estudia por una de las técnicas de este trabajo, la espectrometría de masas. Otra herramienta importante para la detección de actividades nucleares no declaradas es el muestreo de aerosoles en aire en la zona “sospechosa” para recoger partículas que contienen uranio y plutonio. El origen y el destino de estos materiales nucleares “ilegales” pueden determinarse por las relaciones entre los isótopos de uranio y plutonio existentes en las partículas, dando estas técnicas la posibilidad de inspección nacional por incorporación de técnicos a los controles que realiza el IAEA [45]. Uno de los aspectos legales de la contaminación radiactiva ambiental incluye la determinación de estos elementos en muestras biológicas humanas.

Las cantidades de uranio y torio presentes en una muestra sirven para estimar el contenido del gas radón que forma parte de la cadena radiactiva de ambos elementos. El más peligroso es el isótopo del radón (^{222}Rn) descendiente de ^{238}U y en menor grado el torón (^{220}Rn) descendiente del ^{232}Th . Estos radionúclidos tienen una gran importancia dentro de la protección radiológica y la salud pública. Una estimación inicial de su contenido se realiza aceptando la hipótesis de que este radionúclido se encuentra en equilibrio secular con sus progenitores uranio y torio.

Los radionúclidos uranio y torio representan una clase muy importante de contaminantes medioambientales por sus posibles amenazas para la salud pública. El disponer de métodos analíticos precisos, fiables, económicos y rápidos para determinar sus concentraciones y establecer su composición isotópica ha sido uno de los objetivos de este trabajo experimental.

3.2 Objetivo Global

La *Agencia Internacional de Energía Atómica* (IAEA) destaca la importancia de la monitorización local (nivel nacional) para proporcionar datos de concentración de actividad de radionúclidos que permitan un mejor análisis y evaluación de la exposición a las radiaciones -ya sea externa o interna- de los seres humanos y seres vivos.

La IAEA procura elaborar principios de orientación armonizada para su aplicación a la radiactividad natural presente en los alimentos en situaciones “de no emergencia”, basándose en el conocimiento existente para radionúclidos artificiales. Esto incluye un examen de la información disponible sobre la concentración de radionúclidos naturales en alimentos, estudiando las circunstancias en que pueden darse concentraciones elevadas y determinando los radionúclidos y alimentos que deben ser objeto de estudio, principalmente alimentos muy consumidos que concentran radiactividad natural y de los cuales los datos disponibles son pocos o inexistentes. La monitorización periódica de las

mismas zonas, permite alertar de una posible alteración en las concentraciones de radionúclidos ambientales, tanto con fines radiológicos como geoquímicos.

La *Organización Mundial de la Salud* (OMS) ha elaborado un programa que incluye establecer unos niveles orientativos, para gestionar los radionúclidos presentes en el agua potable, tanto los de origen natural como los artificiales. La Comisión mixta FAO/OMS en el “Codex Alimentarius” ha publicado niveles de referencia aplicables a los radionúclidos presentes en alimentos destinados al consumo humano con objeto de evaluar para el comercio internacional, cuánto se han contaminado tras una emergencia nuclear, radiológica o por actividades humanas.

La finalidad de este trabajo experimental es disponer de métodos fiables, precisos, rápidos y económicos para la evaluación de la concentración de actividad de uranio y torio en muestras procedentes del medio ambiente mexicano y colaborar en los programas de monitorización de radionúclidos en las vías principales de exposición humana y de los seres vivos tanto a nivel nacional (autoridad reguladora mexicana) como internacional (IAEA).

En 1945 se hicieron pruebas atómicas en Nuevo México, Estados Unidos, estas pruebas dispersaron por primera vez a la atmosfera, gran cantidad de radionúclidos producto de la fisión. La zona de pruebas (New México, E.U.A.) está a 1300 Km del Estado de Zacatecas. El constante monitoreo de los radionúclidos en el medioambiente proporciona información a los organismos reguladores ambientales nacionales e internacionales de posibles alteraciones en la radiactividad de fondo que pudieran afectar la vida en el planeta.

3.3 Objetivos Operativos

Los objetivos operativos de este trabajo han sido:

Estudiar las principales técnicas analíticas, radioquímicas e instrumentales para la determinación de uranio y torio en muestras de suelo, para su posterior aplicación a la determinación de estos elementos en el suelo muestreado en 33 áreas del Estado de Zacatecas (México).

Mejorar y optimizar las técnicas analíticas mediante el trabajo experimental, para hacerlas más rápidas, eficientes, confiables y menos costosas, desarrollando pretratamientos de la muestra eficaces en la extracción del analito que permitan minimizar el tiempo y coste de análisis.

Estudiar para las diferentes técnicas instrumentales ICP-OES, ICP-MS y SF-ICPMS, cuáles son los interferentes principales producidos por la supresión de pasos de separación/purificación durante el proceso analítico empleado en la metodología rápida propuesta.

Realizar un procedimiento analítico para la determinación de uranio y torio por espectrometría alfa eficaz basándose en otras técnicas de separación.

Cuantificar la concentración de actividad de uranio y torio por espectrometría alfa, sus incertidumbres asociadas y límites característicos, basándose en la normativa internacional ISO 11929.

Analizar y resolver cómo afecta la cantidad de trazador en los límites de detección del ^{230}Th de manera realista en espectrometría alfa. El denominado “*taildown*” del ^{229}Th en el ^{230}Th es caracterizado y cuantificado a través de espectros de fondo del detector y del blanco de ^{229}Th recontado en esos mismos detectores.

Caracterizar las muestras de suelo estudiadas por técnicas de rayos X, con objeto de: conocer las facies cristalinas más abundantes, evaluando similitudes y diferencias y determinar los componentes mayoritarios y minoritarios que puedan interferir en las determinaciones analíticas dependiendo de la técnica instrumental utilizada.

Realizar un análisis multivariante de los componentes minoritarios para encontrar correlaciones con los analitos estudiados.

Cuantificar la concentración de actividad o másica de uranio y torio y sus incertidumbres asociadas por las técnicas analíticas estudiadas en este trabajo.

Realizar pruebas estadísticas para encontrar diferencias entre los valores obtenidos por cada técnica analítica empleada.

Hacer un estudio de la distribución de los actínidos: uranio y torio en el suelo superficial de diversas áreas del Estado de Zacatecas.

Investigar la variación de la concentración a una determinada profundidad de uranio y torio en suelo.

Cuantificar por medio de un método sencillo y rápido el posible fraccionamiento isotópico de estos actínidos en el suelo de las zonas estudiadas.

Proponer un *nivel de referencia* de fondo de la concentración de uranio y torio para las zonas ensayadas de suelo superficial no impactadas por la minería, de esta área geográfica de México.

Evaluar los resultados de la concentración de uranio y torio en la zona de Villa de Cos para demostrar posibles anomalías.

Verificar con el uso del índice de geoacumulación (I_{geo}) y el factor de enriquecimiento (EF), una posible interferencia antropogénica en las concentraciones de uranio y torio.

CAPITULO 4 - MATERIALES Y METODOS

4.1 Zona de Estudio

Para este trabajo, se han utilizado muestras de suelo no perturbado (no ha sido utilizado para vivienda, agricultura o minería, sin aparente alteración antropogénica) del Estado de Zacatecas (México) (**Figura 4.19**) y sus alrededores. Zacatecas, oficialmente llamado *Estado Libre y Soberano de Zacatecas* es uno de los 31 estados que, junto con la Ciudad de México, forman los *Estados Unidos Mexicanos*. Está ubicado en la región centro-norte del país, limitando al norte con los estados de Coahuila, al noreste con Nuevo León, al este con San Luis Potosí, al sur con Jalisco y Aguascalientes, al suroeste con Nayarit y al oeste con Durango. Con 75 539 km² es el octavo estado más extenso con 1 579 209 habs. En 2015, el octavo menos poblado y con 19.73 hab/km², el sexto menos densamente poblado. Se divide en 58 municipios. La capital es la ciudad homónima, *Zacatecas*. Esta ciudad ostenta los títulos de La Muy Noble y Leal Ciudad de Nuestra Señora de los Zacatecas, otorgados por el Rey Felipe II de España el día 20 de junio de 1588 en San Lorenzo de El Escorial, Madrid. (<https://es.wikipedia.org/wiki/Zacatecas>: acceso: 03-marzo-2019). Tres cuartas partes del territorio zacatecano corresponden a zonas áridas y semiáridas. De estos, el 14% ofrece condiciones favorables para la agricultura, el 79% para la ganadería y el 7% están cubiertos con bosques madereros y no maderables. En la parte central del estado hay suelos de castaño, abundantes en zonas semiáridas y caracterizados por tener una capa de caliche o cal suelta. Este tipo de suelo es favorable para el desarrollo de la agricultura y la ganadería. Hacia el noreste de Zacatecas se encuentran los suelos característicos de las zonas áridas y semiáridas del centro y norte de México [46].



Figura 4.19 Ubicación del Estado de Zacatecas en la República Mexicana. (fuente: <http://mr.travelbymexico.com/759-estado-de-zacatecas>)

Los 33 puntos de muestreo elegidos fueron de áreas sin aparente alteración antropogénica, cuatro muestras pertenecen al estado de Aguascalientes, otra al estado de Nuevo León, y

el resto, 28 muestras, al estado de Zacatecas. El interés se centra en la localidad de Villa de Cos, en cuyo territorio aparecen valores atípicos de concentración y actividad de uranio y torio.

La mayoría de las muestras se colectaron cerca de áreas pobladas y se han codificado con enumeración L1-M1 a L1-M30 para el lote 1 (**Tabla 4.14**) y L2-M1 a L2-M30 para el lote 2 (**Tabla 4.15**), cada una de ellas con coordenadas detalladas en el Anexo A. El lote 1 corresponde a 3 lugares diferentes y las muestras se recolectaron de suelo superficial de 0 a 10 cm y de 40-50 cm de profundidad, en diferentes posiciones del mismo sitio. El muestreo se realizó durante el mes de diciembre del 2011.

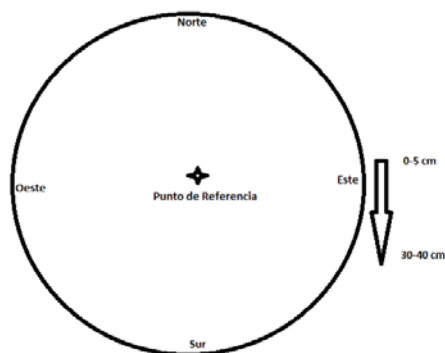


Figura 4.20 Modo de muestreo.

En cada una de las 3 zonas del lote 1 se tomó un punto de referencia central, a partir del cual se tomaron muestras a 8 metros de distancia, en distintas direcciones (**Figura 4.20**), tanto de la capa superficial como de la capa profunda. La **Tabla 4.13** muestra el lugar, posición, profundidad y fecha de muestreo y la **Tabla 4.14** describe la geolocalización de cada uno de los 3 sitios muestreados del lote 1.

Las muestras impares corresponden siempre a muestras superficiales y las pares a muestras profundas. Los puntos concretos fueron escogidos evitando aquéllos en los que la presencia de rocas o raíces impiden la toma de muestras por debajo de la superficie, ver **Tabla 4.13**.

Una vez trasladadas al laboratorio, las muestras fueron tamizadas y trituradas a 0.2 mm utilizando un molino de discos vibratorios, a continuación, se envasaron en bolsas de plástico herméticas y debidamente etiquetadas, que fueron enviadas a Valladolid.

El lote 2 corresponde a 30 sitios diferentes (**Figura 4.21**), todas recogidas de suelo superficial en un círculo de 1 m de diámetro (**Figura 4.24**). Todas las muestras fueron recolectadas en condiciones climatológicas similares (sin lluvia y viento recientes) y provienen de áreas cercanas a carreteras secundarias, lo que facilita el acceso.

Tabla 4.13 Posición y fecha de muestreo del lote 1

Muestra	Lugar de muestreo	Posición respecto al punto de referencia	Profundidad	Fecha de muestreo
L1-M1	San Ramón	Sur-Este	0-5 cm	15/12/2011
L1-M2	San Ramón	Sur-Este	30-40 cm	15/12/2011
L1-M3	San Ramón	Sur-Oeste	0-5 cm	15/12/2011
L1-M4	San Ramón	Sur-Oeste	30-40 cm	15/12/2011
L1-M5	San Ramón	Nor-Este	0-5 cm	15/12/2011
L1-M6	San Ramón	Nor-Este	30-40 cm	15/12/2011
L1-M7	San Ramón	Sur	0-5 cm	15/12/2011
L1-M8	San Ramón	Sur	30-40 cm	15/12/2011

Muestra	Lugar de muestreo	Posición respecto al punto de referencia	Profundidad	Fecha de muestreo
L1-M9	La Zacatecana	Norte	0-5 cm	7/12/2011
L1-M10	La Zacatecana	Norte	30-40 cm	7/12/2011
L1-M11	La Zacatecana	Nor-Este	0-5 cm	7/12/2011
L1-M12	La Zacatecana	Nor-Este	30-40 cm	7/12/2011
L1-M13	La Zacatecana	Nor-Oeste	0-5 cm	7/12/2011
L1-M14	La Zacatecana	Nor-Oeste	30-40 cm	7/12/2011
L1-M15	La Zacatecana	Sur	0-5 cm	7/12/2011
L1-M16	La Zacatecana	Sur	30-40 cm	7/12/2011
L1-M17	La Zacatecana	Punto central (0 m)	0-5 cm	7/12/2011
L1-M18	La Zacatecana	Punto central (0 m)	30-40 cm	7/12/2011
L1-M19	Villa de Cos	Punto central (0 m)	0-5 cm	10/12/2011
L1-M20	Villa de Cos	Punto central (0 m)	30-40 cm	10/12/2011
L1-M21	Villa de Cos	Nor-Oeste	0-5 cm	10/12/2011
L1-M22	Villa de Cos	Nor-Oeste	30-40 cm	10/12/2011
L1-M23	Villa de Cos	Sur-Oeste	0-5 cm	10/12/2011
L1-M24	Villa de Cos	Sur-Oeste	30-40 cm	10/12/2011
L1-M25	Villa de Cos	Sur	0-5 cm	10/12/2011
L1-M26	Villa de Cos	Sur	30-40 cm	10/12/2011
L1-M27	Villa de Cos	Nor-Este	0-5 cm	10/12/2011
L1-M28	Villa de Cos	Nor-Este	30-40 cm	10/12/2011
L1-M29	Villa de Cos	Oeste	0-5 cm	10/12/2011
L1-M30	Villa de Cos	Oeste	30-40 cm	10/12/2011

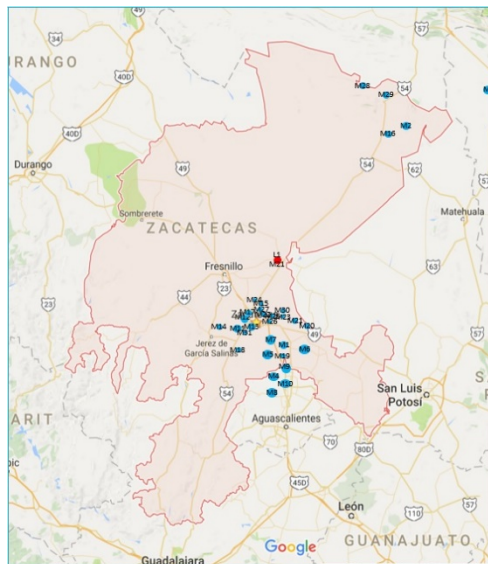


Figura 4.21 Localización de los sitios de muestreo.

La **Figura 4.21** presenta el mapa de muestreo de los lotes 1 y 2.

Tabla 4.14. Geolocalización de los puntos de muestreo del lote 1

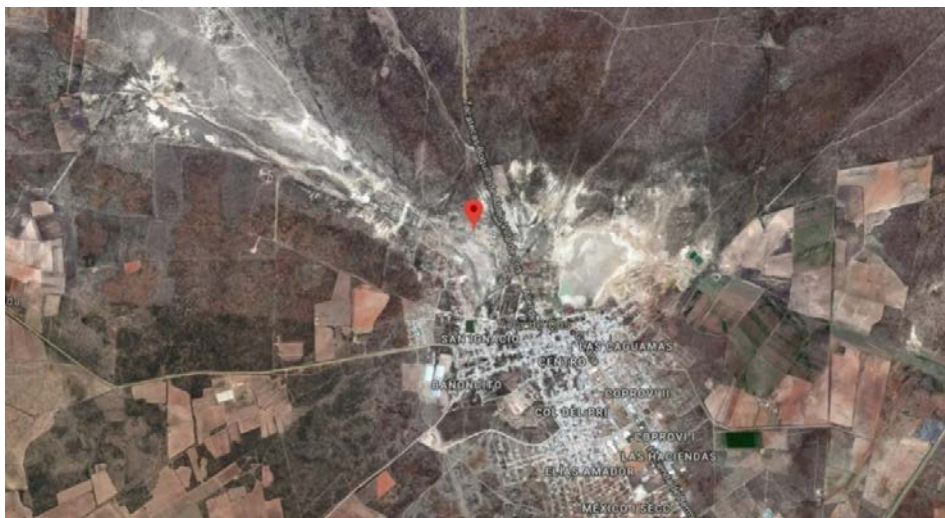
Suelo (Lote 1)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas	Suelo (Lote 1)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas
L1-M5	Zacatecas	22°41'46.5"N 102°32'46.6"W	L1-M6	Zacatecas	22°41'46.5"N 102°32'46.6"W
L1-M9	Zacatecas	22°43'31.9"N 102°27'12.7"W	L1-M10	Zacatecas	22°43'31.9"N 102°27'12.7"W
L1- 21	Zacatecas	23°18'03.7"N 102°21'17.3"W	L1-M22	Zacatecas	23°18'03.7"N 102°21'17.3"W

La **Figura 4.22** muestra la imagen satelital de una zona representativa de muestreo de suelo superficial y profundo, que en este caso corresponde a San Ramon.



*Figura 4.22 Imagen satelital de la zona de muestreo de San Ramon (22°41'46.5"N
102°32'46.6"W) (Fuente: Google Maps, acceso: 3-marzo-2019)*

En la **Figura 4.23** se observa la zona de muestreo de Villa de Cos recogidas en la superficie y profundidad correspondientes al lote 1.



*Figura 4.23 Imagen satelital de la zona de muestreo de Villa de Cos (23°18'03.7"N
102°21'17.3"W) (Fuente: Google Maps, acceso: 3-marzo-2019)*

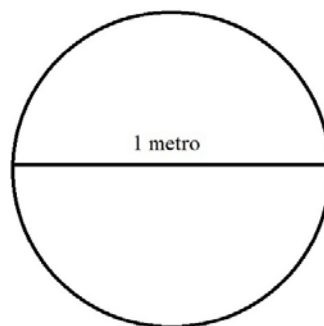


Figura 4.24 Modo de muestreo para el lote 2

En la **Tabla 4.15** se presentan los puntos de muestreo del lote 2 pertenecientes a 30 zonas diferentes del centro de México colectadas de suelo superficial. Las 30 muestras se colectaron durante el mes de noviembre del 2016 en condiciones climáticas similares (sin lluvia y viento recientes).

Tabla 4.15. Localización geográfica de los puntos de muestreo del lote 2

Suelo (Lote 2)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas	Suelo (Lote 2)	Zona Geográfica	Coordenadas Geográficas
L2-M1	Zacatecas	22°35'00.2"N 102°15'12.2"W	L2-M16	Zacatecas	24°18'00.5"N 101°24'53.7"W
L2-M2	Zacatecas	24°18'53.3"N 101°13'13.4"W	L2-M17	Zacatecas	22°46'24.3"N 102°38'40.7"W
L2-M3	Nuevo León	24°18'01.8"N 100°35'08.9"W	L2-M18	Zacatecas	22°27'21.6"N 102°49'31.8"W
L2-M4	Aguascalientes	22°13'26.4"N 102°31'28.9"W	L2-M19	Zacatecas	22°27'54.0"N 102°19'29.3"W
L2-M5	Zacatecas	22°21'37.1"N 102°27'18.7"W	L2-M20	Zacatecas	22°41'08.1"N 102°07'59.7"W
L2-M6	Zacatecas	22°26'34.8"N 102°12'09.4"W	L2-M21	Zacatecas	22°41'20.2"N 102°13'53.4"W
L2-M7	Zacatecas	22°26'28.7"N 102°24'11.9"W	L2-M22	Zacatecas	22°46'11.3"N 102°33'52.7"W
L2-M8	Aguascalientes	22°03'07.2"N 102°33'39.6"W	L2-M23	Zacatecas	22°42'48.1"N 102°17'16.4"W
L2-M9	Aguascalientes	22°09'51.1"N 102°30'37.8"W	L2-M24	Zacatecas	22°49'37.4"N 102°33'34.2"W
L2-M10	Aguascalientes	22°06'02.9"N 102°30'11.5"W	L2-M25	Zacatecas	22°44'48.1"N 102°23'14.7"W
L2-M11	Zacatecas	22°37'10.8"N 102°47'46.0"W	L2-M26	Zacatecas	22°45'18.2"N 102°25'17.4"W
L2-M12	Zacatecas	22°40'07.9"N 102°43'36.8"W	L2-M27	Zacatecas	22°46'35.7"N 102°33'44.8"W
L2-M13	Zacatecas	22°45'30.7"N 102°39'29.7"W	L2-M28	Zacatecas	24°37'11.9"N 101°27'29.0"W
L2-M14	Zacatecas	22°39'10.6"N 102°57'16.7"W	L2-M29	Zacatecas	24°37'19.0"N 101°24'49.0"W
L2-M15	Zacatecas	22°47'07.1"N 102°36'38.3"W	L2-M30	Zacatecas	22°41'48.2"N 102°18'51.8"W

La **Figura 4.24** muestra el modo de muestreo usado para el lote 2 en el cual se observa que se recogió cada muestra en suelo superficial en un círculo de un metro de diámetro, para luego pulverizarse, tamizarse y homogenizarse antes de pasar a las siguientes etapas dependiendo de la técnica analítica.

4.2 Materiales y Reactivos

Material de laboratorio: Material e instrumental de vidrio en general como pipetas, matraces aforados, embudos, vasos de precipitados, vidrio de reloj, varillas y cuentagotas. Parrilla de calentamiento con cama de arena. Vasos de teflón de 200 ml, soportes universales, tubos cónicos de polietileno para centrifuga, capsulas de cerámica, desecador, jeringuillas de plástico.

Reactivos: Ácido clorhídrico 37% (HCl), ácido nítrico 65% (HNO₃), ácido fluorhídrico 48% (HF). Se han utilizado ácidos grado reactivo, ya que ninguno presenta en su etiqueta de ensaye presencia medible de uranio y torio, objetivos de este trabajo.

Resinas de intercambio iónico TEVA y UTEVA de Eichrom Technologies Inc. (USA).

Disoluciones: HNO₃ 3M, Al(NO₃)₃ 1M y HCl 9M, H₂SO₄ concentrado y al 10%, NaHSO₄ y (NH₄)SO₄ 1M. Soluciones patrón de uranio y torio suministrados por LGC Standards (U.K.).

Trazadores: ²³²U y ²²⁹Th certificados y suministrados por el CIEMAT (Madrid, España). Los certificados se muestran en el Anexo B.

Instrumentación de laboratorio: Balanza analítica, mufla, estufa, horno de digestión por microondas marca Milestone Ethos Plus, equipo de reactores de teflón del horno microondas, centrifuga, campana de extracción y parrilla calefactora.

Celda de electrodeposición tipo “S” suministrada por Tracerlab GmbH (Koeln, Germany), con electrodo de platino, discos de acero inoxidable, instrumentos de fluorescencia de rayos-X S8 Tiger y difracción de rayos-X G8 Discover ambos de Bruker Corporation (USA), ICP-OES 725-ES y ICP-MS 7500c de Agilent Technologies (California, USA). El instrumento ICP-SF-MS utilizado en el CIEMAT fue Element[®] XR manufacturado por Thermo Scientific, (Bremen, Alemania).

Tabla 4.16 Valores de los suelos empleados como material de referencia

	Valores certificados CRM		Valores certificados CRM IAEA-312	
	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza (mg·Kg ⁻¹)	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
Uranio	1.4	1.1-1.7	16.5	15.7-17.4
Torio	16.6	15.8 – 17.4	91.4	81.4 – 101.4

Materiales de Referencia Certificados: Suelos certificados CRM (Reference Certificate Material) GBW07402 suministrado por Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (Langfang, China) y CRM IAEA-312 por International Atomic Energy Agency (Viena, Austria). Ver en la **Tabla 4.16** los valores certificados de uranio y torio, así como su intervalo de confianza.

4.3 Procedimiento General

El diagrama de flujo de la **Figura 4.25**, muestra las rutas críticas comunes de las técnicas analíticas para uranio y torio empleadas en este trabajo

Para las técnicas ICP (óptico y masas) el procedimiento de preparación para análisis de las muestras es común para todas.

Para cada técnica analítica, se harán en específico procedimientos propios de cada análisis acorde a los requerimientos de la técnica instrumental que se tratarán más adelante.

Para la mineralización total de las muestras de suelo, se ha empleado una combinación de técnicas, ya que la técnica más utilizada, U.S. EPA 3050B, no proporciona una disolución total de la muestra [47].

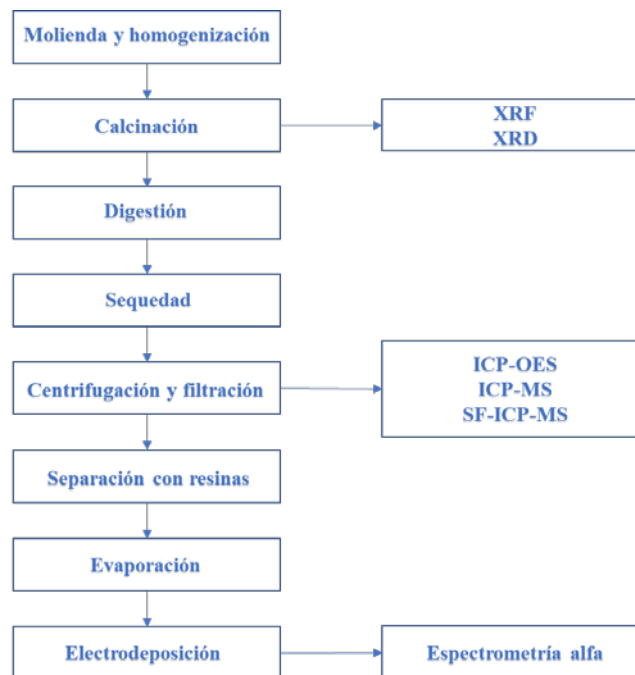


Figura 4.25 Diagrama de bloques que resumen los pasos a realizar en las diversas técnicas analíticas. Se observan pasos comunes a todas las técnicas y tratamientos especiales para cada técnica.

4.4 Espectroscopia de Rayos X

4.4.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica espectroscópica de caracterización que permite la identificación tanto de estructuras de grandes moléculas orgánicas y complejos inorgánicos, como de las fases cristalinas de un sólido cristalino de forma cualitativa y cuantitativa [48].

La técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con un haz de rayos X de una determinada longitud de onda. La estructura cristalina de los sólidos tanto naturales como artificiales no es más que una repetición de átomos o moléculas de manera periódica que se extiende en las tres direcciones del espacio. Sobre esa estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos entre sí.

Por tanto, para cada red cristalina, se tienen infinitos planos paralelos entre sí y separados a una distancia d . Cuando el haz de rayos X incide entre dos de estos planos, el frente de ondas es difractado por el primer plano con un ángulo determinado e idéntico al difractado por el segundo plano (**Figura 4.26**). Con esta nueva trayectoria pueden ocurrir dos situaciones, la primera es que los dos frentes de ondas no presenten la misma fase, produciéndose entre ellos una interferencia destructiva y provocando que se anulen, o bien, que ambos frentes de onda estén en fase y por tanto el haz de rayos X difractado puede ser detectado.

Esta última situación ocurre cuando la diferencia de recorrido de los frentes es múltiplo de la longitud de onda, condición que viene expresada por la ley de Bragg (ecuación (3.6)), que predice la dirección en la que se da esa interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un determinado cristal:

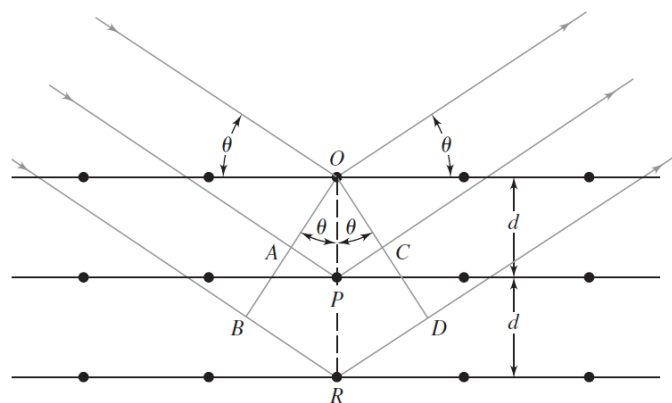


Figura 4.26 Difracción de rayos X por medio de un cristal [48].

Ley de Bragg (ecuación (3.6)):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.6)$$

Donde:

n : número entero (orden).

λ : longitud de onda de la radiación X emitida.

d : distancia entre los planos de la red cristalina.

θ : ángulo entre rayos incidentes y dispersados.

Mediante esta ley se puede obtener la distancia entre los planos de la red cristalina, ya que previo a la medida se selecciona la longitud de onda de la radiación y el ángulo de dispersión, colocando tanto la fuente como el detector en un ángulo concreto respecto a la muestra. Una vez obtenidas las distintas d , éstas se comparan con las diferentes características de una gran cantidad de fases cristalinas, que se encuentran recogidas en la base de datos del analizador. El software asigna las distancias obtenidas a determinadas fases cristalinas, dando como resultado la identificación de los compuestos de los cuales está formada la muestra y de manera aproximada y en función de la intensidad de la señal detectada, su concentración en la muestra.

El equipo utilizado en este trabajo es un analizador de Difracción de Rayos X Bruker modelo D8 Discover instalado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid (Campus Miguel Delibes), que aparece en la **Figura 4.27**. La fuente de rayos X es un tubo cerámico que trabaja a una potencia de 2.2 KW, con un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 30 mA. El detector es modelo Lynxeye (Bruker) de tipo dispersivo de energía.

Los parámetros operacionales del equipo han sido: Barrido de ángulos 2θ : Intervalo de medida: desde 5° a 70° ; Tamaño de paso entre medidas: 0.02° ; Tiempo por paso: 0.5 s; Pasos totales: 3180; Tiempo total de medida: 28 min aproximadamente

El software utilizado es Diffrac.Eva propiedad de Bruker, que permite la adquisición de los datos y la asignación de las diferentes fases cristalinas por consulta con las bases de datos, en este caso se emplea la base de datos PDF-2/Release 2013 RDB.

La técnica de Difracción de Rayos X no precisa de ninguna manipulación previa de la muestra. Después de tamizada ésta, se toman aproximadamente 1 g de muestra y se

extiende sobre un soporte, tomando la precaución de que la cara que quede expuesta a la radiación sea lo más plana y uniforme posible para evitar problemas de reproducibilidad, para lo que se alisa la superficie retirando la muestra sobrante. Por último, se coloca el soporte en posición.



Figura 4.27 Analizador de difracción de rayos X - BRUKER D8 DISCOVER.

4.4.2 Fluorescencia de rayos X

La técnica de fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X [49]. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación de fluorescencia de rayos X característicos de cada elemento. Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras: 1) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía, 2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X, 3) al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X, y 4) a partir de una fuente de radiación sincrotrón [48]. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ), por la ley de Bragg (ecuación (3.6)). Un detector que puede moverse sobre un $2d$ determinado el rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo θ determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia. Los espectros de línea de rayos X son el resultado de transiciones electrónicas en los orbitales atómicos más internos y representan espectros característicos de cada elemento químico. La serie K de longitud de onda corta se produce cuando los electrones de alta energía que proceden del cátodo sacan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo de los átomos del blanco.

Tabla 4.17 Las longitudes de onda en angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos característicos. Se observa el uranio, tema de nuestro trabajo [48].

Ele- mento	Número atómico	Serie K		Serie L	
		α_1	β_1	α_1	β_1
Na	11	11.909	11.617	—	—
K	19	3.742	3.454	—	—
Cr	24	2.290	2.085	21.714	21.323
Rb	37	0.926	0.829	7.318	7.075
Cs	55	0.401	0.355	2.892	2.683
W	74	0.209	0.184	1.476	1.282
U	92	0.126	0.111	0.911	0.720

La colisión da lugar a la formación de iones excitados que después emiten cuantos de radiación X cuando los electrones provenientes de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital que ha quedado vacío. Como se muestra en la **Figura 4.28**, las líneas de la serie K surgen a causa de las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos más altos y la capa K. La serie L de líneas se produce cuando el segundo nivel cuántico principal pierde un electrón, ya sea por la expulsión de un electrón proveniente del cátodo o por la transición de un electrón L a un nivel K que produce un cuanto de radiación K. Es importante resaltar que la escala de energías de la **Figura 4.28** es logarítmica. Por tanto, la diferencia de energía entre los niveles L y K es mucho más grande que entre los niveles M y L. Entonces, las líneas K aparecen a longitudes de onda más cortas. También es importante señalar que las diferencias de energía entre las transiciones designadas como α_1 y α_2 al igual que entre las β_1 y β_2 son tan pequeñas que solo se observan líneas sencillas en todos los espectrómetros, excepto en los de más alta resolución [48]. Es importante hacer notar que, para todos los elementos, a excepción de los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas características son independientes de sus estados físicos o químicos, porque las transiciones causantes de estas líneas requieren electrones que no forman parte del enlace (**Tabla 4.17**).

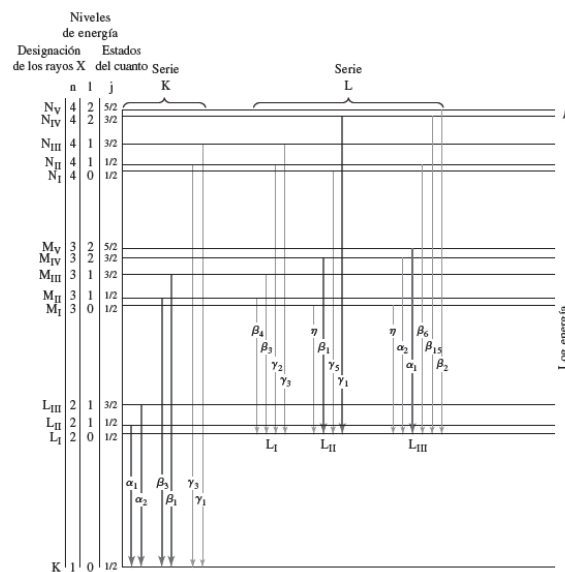


Figura 4.28 Diagrama parcial de niveles de energía en el que se pueden ver transiciones comunes que producen rayos X. Las líneas más intensas están señaladas mediante flechas más gruesas [48].

También *la captura de electrones* o *captura K* produce radiación X. En este proceso, el núcleo captura un electrón K (lo menos común es que sea un electrón L o uno M), y se forma el elemento de número atómico inmediatamente inferior. Como resultado de la captura K, tienen lugar transiciones electrónicas hacia el orbital vacío y se observan los espectros de líneas de rayos X del nuevo elemento recién formado. La vida media de los procesos de captura K oscila desde pocos minutos hasta varios miles de años (**Figura 4.28**). Los isótopos radiactivos producidos artificialmente proporcionan una fuente muy sencilla de radiación monoenergética para ciertas aplicaciones analíticas [48].

El análisis de las muestras se realizó en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid en un instrumento Bruker XRF S8 Tiger de Bruker Corporation (USA) para fluorescencia de rayos X (**Figura 4.29**).

La fluorescencia de rayos X, se empleó en este trabajo como técnica semicuantitativa y los datos obtenidos se usaron como referencia para cuantificar los elementos de interés (uranio y torio) y otros elementos químicos presentes en las muestras.

La fuente de Rayos X (primarios) del equipo es un tubo catódico de Rodio que trabaja a una potencia de 4 KW. Al tratarse de un equipo dispersivo de longitudes de onda, posee una serie de cristales analizadores (LiF 200, LiF 220, PET y XS-55) que se alternan en función del metal a cuantificar. Además, con objeto de poder abordar un amplio rango de los elementos de la tabla periódica, el equipo incorpora dos detectores de radiación X secundaria. Uno de centelleo que permite detectar la radiación emitida por metales pesados, y un segundo proporcional para los elementos más ligeros, lo que hace que este equipo sea muy adecuado para un trabajo como este, en el cual se pretende la determinación de múltiples elementos.

El equipo emplea las bases de datos Quant-Express, para el análisis semicuantitativo de los elementos mayoritarios y Geoquant para los elementos traza, siendo ambas, propiedad de Bruker.



Figura 4.29 Analizador de fluorescencia de rayos X - BRUKER S8 TIGER.

- **Preparación de muestra**

La técnica de FRX precisa de manipulación previa, con objeto de inmovilizar la muestra en un soporte transparente a la radiación, que se denomina coloquialmente como pastilla. Para su preparación, se pesan aproximadamente 9 g de muestra pulverizada y desecada,

y se pasan a un mortero de ágata, que es una variedad de cuarzo con una elevada dureza, densidad y resistencia a agentes químicos, como el que se ve en la **Figura 4.30**

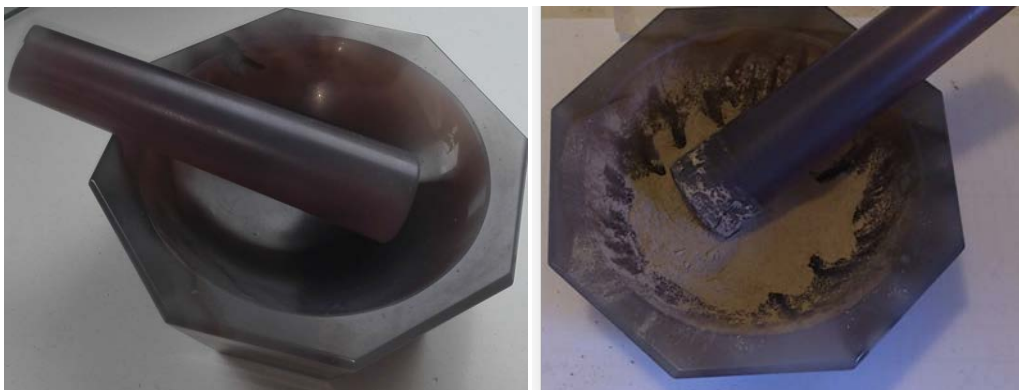


Figura 4.30 Mortero de ágata y mezcla de la muestra y Elvacite®

Se añaden ahora 4 ml de aglomerante. El empleado aquí es Elvacite (al 20% en acetona), que es un copolímero de metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de n-butilo (nBMA), que tiene la propiedad de que al ser sometido a mucha presión actúa como aglomerante de partículas sólidas. Los aglomerados producidos se trituran hasta que la mezcla quede totalmente homogénea y seca (**Figura 4.30**).

A continuación, se lleva la mezcla a una prensa hidráulica Nannetti, situada también en el LTI, y se le aplica la adecuada presión durante aproximadamente 10 segundos, obteniéndose finalmente una pastilla como la que se muestra en la **Figura 4.31**.



Figura 4.31 Pastilla de una muestra y porta-muestras preparada para medición

Una vez preparada la muestra, se introduce en el soporte indicado en el equipo de FRX y se efectúa su medición (**Figura 4.31**).

4.5 Mineralización de muestras

Digestión en Microondas. Se pesaron aprox. 10 gr. de suelo previamente molido y tamizado. La muestra fue secada y calcinada durante 4 hrs (ASTM C1000 – 11) en mufla a 600 °C. La muestra se almacena en un envase hermético para evitar que capture humedad. Para digerir la muestra, se preparó el material de teflón lavado y descontaminado.

Procedimiento para técnicas ICP. Se pesaron aprox. 0.5 g (± 0.0001 g) de la muestra seca en cada uno de 6 reactores de teflón del horno de microondas, se anotó el peso exacto de cada muestra agregada en cada tubo. Se añadió a cada reactor 8 ml de 69% HNO₃ + 5 ml

de 37% HCl + 3 ml de 40% HF y se mezcló en el reactor de teflón. Los ácidos utilizados fueron concentrados grado reactivo.

El equipo utilizado para digestión por microondas fue un Milestone® Ethos Plus en el cual se utilizó la rutina precargada en el instrumento: Inorganic=>Total Digestión=>Soil, que consiste en una rampa de calentamiento durante 10 minutos hasta alcanzar los 220 °C aplicando 1000 watts de potencia durante 20 minutos, luego se dejó enfriar hasta llegar a 30°C antes de abrir los reactores. Ver **Figura 4.58**.

Después cada solución de muestra fue transferida a un vaso de teflón y se sometió a calentamiento en baño de arena hasta sequedad evitando que hierva. Esto eliminó todos los ácidos, incluido el ácido fluorhídrico que puede dañar el material de vidrio. Después de sequedad, se adicionó 5 ml de HNO₃ concentrado al vaso de teflón y se disolvió el residuo. Enseguida se calentó el vaso de teflón en baño de arena y se llevó a sequedad por segunda vez. Ver **Figura 4.59**. La evaporación puede conducir a pérdidas incontroladas de analitos en compuestos volátiles [47].

Posteriormente se añadió 1 ml de HNO₃ concentrado para disolver el residuo por completo. Se aforo el matraz a 25 ml. Se filtro a través de un filtro de nylon de 0.45 µm. Se etiquetaron las muestras con los siguientes datos: Numero de muestra, Fecha de preparación, Cantidad de suelo pesada en g, Volumen de aforo en ml y la muestra quedó lista para su medición en ICP. La disolución digerida de cada muestra se dividió en 3 partes iguales, que serán utilizadas para el análisis de torio y uranio por ICP-OES, ICP-MS y ICP-SF-MS.

El proceso completo para espectrometría alfa se trata en una sección más adelante.

4.6 Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES.

a) Parámetros de operación

La técnica de **espectrometría de emisión atómica (AES)** y la **espectrometría de emisión óptica (OES)** se basan en la medición de fotones cuando los electrones se mueven de un estado excitado a un estado inferior, contrario a la absorción atómica (**Figura 4.32**) [48].

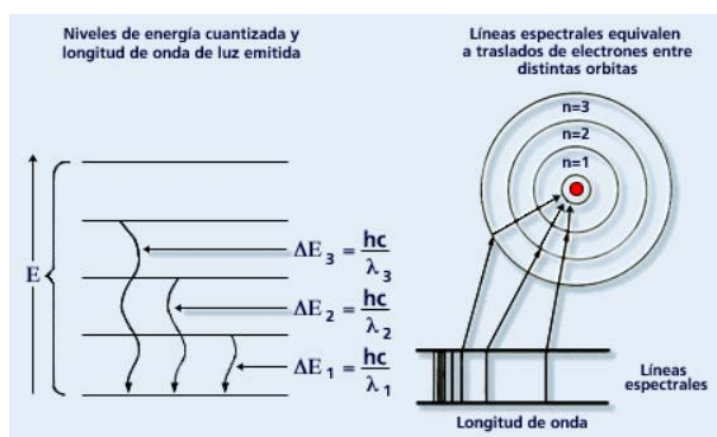


Figura 4.32 Excitación y emisión de un átomo (fuente: http://www7.uc.cl/sw_educ/qda1106/CAP2/2B/2B2/index.htm)

El procedimiento más utilizado para excitar los átomos del analito es un plasma inducido por un campo de radiofrecuencia (RF) o por microondas. El plasma se forma cuando el

gas argón fluye a través de una antorcha hecha de tres tubos de vidrio concéntricos rodeados por una bobina de metal dentro de un campo de radiofrecuencia (**Figura 4.33**).

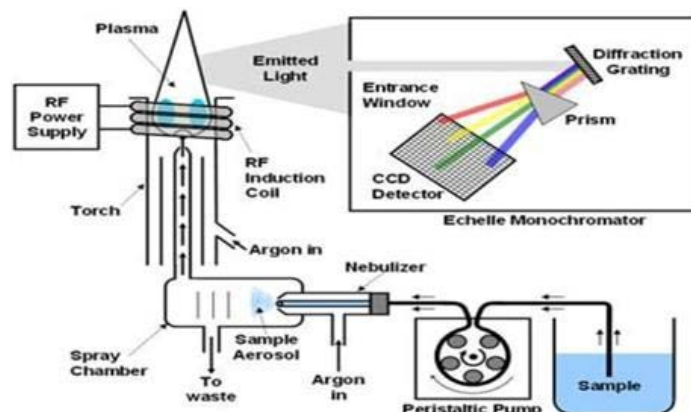


Figura 4.33 Diagrama esquemático de los principales componentes de un ICP-OES (Fuente: <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>)

En el proceso de desexcitación atómica, se emiten fotones en diversas longitudes de onda que son característicos de cada elemento químico. Esa radiación electromagnética es seleccionada en un monocromador o en su caso un policromador, para luego ser registrada en un detector CCD. Las cuentas por segundo que se registran en el detector en cada longitud de onda son proporcionales a la concentración del analito. La concentración del analito se calcula haciendo uso de una curva de calibración de varios puntos, con una disolución que contenga los elementos que se van a determinar.

b) Procedimiento analítico.

La **Figura 4.25** muestra el procedimiento general analítico de las técnicas utilizadas. Las muestras se preparan de la misma forma para ICP-OES, ICP-MS y ICP-SF-MS, pero la elaboración de las curvas de calibración con patrones o soluciones estándar certificadas, se hacen independientes para cada técnica analítica ya que los límites de detección son diferentes. Antes de proceder a la determinación de las muestras, el equipo se calibra con una disolución patrón comercial de uranio y torio de concentración original de 1000 mg L^{-1} en HNO_3 al 5% a partir de la cual se prepararon los puntos de la recta de calibrado. Todos ellos, así como las muestras y los materiales certificados fueron medidos a varias longitudes de onda, eligiéndose 409.013 nm para uranio y 283.730 nm para torio ya que se encontró menor interferencia y mayor intensidad (respuesta). En todos los casos el intervalo de confianza de la ordenada en el origen incluyó a cero.

Las líneas de calibración se prepararon de forma independiente (monoelementales) para uranio y torio utilizando disoluciones patrón certificadas de uranio y torio con concentraciones que se muestran en la **Tabla 4.18** para uranio y **Tabla 4.19** para torio.

Los gráficos obtenidos de las curvas de calibración se muestran en la **Figura 4.34** para uranio y en la **Figura 4.35** para torio.

Tabla 4.18. Concentración y respuesta de los puntos de calibrado para uranio a una longitud de onda de 409.013 nm. Se incluye el valor de respuesta del blanco que posteriormente se restara a cada punto.

U 409.013	
Concentración (mg L ⁻¹)	Respuesta-Blanco (cps)
0.000	3.91
0.071	18.53
0.097	26.06
0.195	43.75
0.294	69.46
0.386	80.66
0.966	196.59

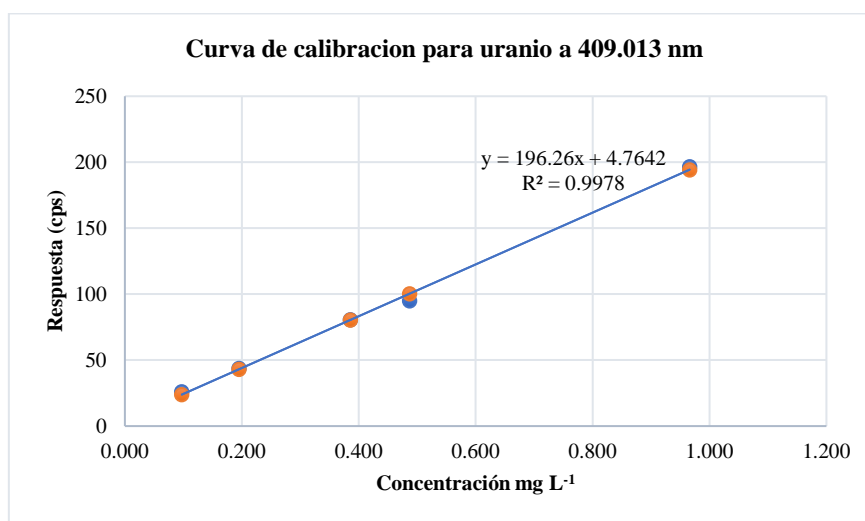


Figura 4.34 Curva de calibración para uranio a 409.013 nm, restando blanco

Los cálculos de las curvas de calibración se hacen sin restar blanco y restando blanco para utilizar la mejor opción, cuidando que el cero se incluya en el intervalo de confianza del 95% en la ordenada al origen.

Tabla 4.19 Concentración y respuesta de los puntos de calibrado para torio a una longitud de onda de 283.730 nm. Se incluye el valor de respuesta del blanco que posteriormente se restara a cada punto.

Th 283.730	
Concentración (mg L ⁻¹)	Respuesta-Blanco (cps)
0.0	6.7
0.056	22.0
0.106	44.1
0.270	103.5
0.526	194.8
1.055	399.6

La concentración de la muestra C_m (mg·Kg⁻¹) se obtiene del producto de la concentración interpolada en la línea de calibrado, por el adecuado factor de dilución y dividiendo por la masa m (en g) de la muestra (ecuación (3. 7)).

$$C_m = \frac{(C_{dil} * f_{dil} * \frac{25}{1000})}{\frac{m}{1000}} \quad (3. 7)$$

Donde C_{dil} = concentración de la dilución, f_{dil} = factor de dilución

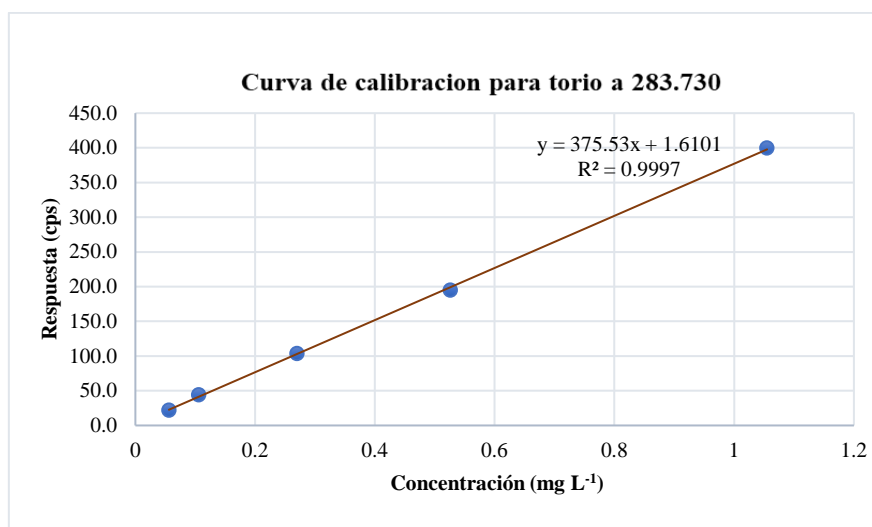


Figura 4.35 Curva de calibración para torio a 283.730 nm, restando blanco

El contenido de uranio y torio de las muestras de suelo se ha medio con un espectrofotómetro de emisión óptica ICP-OES Radial Simultáneo VARIAN 725-ES (Figura 4.36). En la Figura 4.37 se observan los componentes y parámetros aplicados para la medición de uranio y torio.



Figura 4.36 Imagen del instrumento ICP-OES utilizado para la medición de uranio y torio del Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid

Tabla 4.20 Condiciones de trabajo para el ICP-OES para medición de uranio y torio

Potencia (kW)	1.25	Retraso de estabilización (s)	15
Flujo de plasma (L/min)	15.0	Retraso de toma de muestra (s)	35
Flujo auxiliar (L/min)	1.50	Velocidad de bomba (rpm)	15
Presión del nebulizador (kPa)	200	Tiempo de lavado (s)	20
Altura de visión de la antorcha (mm)	10	Réplicas	3
Tiempo de lectura réplica (s)	15.00		

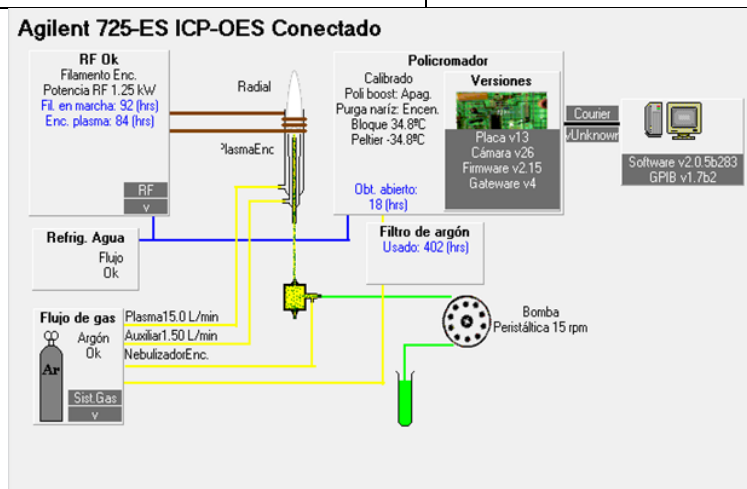


Figura 4.37 Diagrama de componentes y parámetros del ICP-OES Agilent (Varian) 725-ES

El límite de detección (LOD) se define como la concentración mínima de analito que deriva de la mínima señal medida distinguible del blanco por un método analítico determinado. Durante la validación del método, el límite de detección se determina normalmente y solamente para establecer el valor más bajo del rango de trabajo práctico [50].

LOD se calcula a partir de la ecuación (3.8) siendo S_e es el error típico asociado a la regresión y b_1 es el valor de la pendiente de la línea de calibración [51].

$$LOD = 3.29 * \frac{S_e}{b_1} \quad (3.8)$$

El límite de cuantificación (LOQ) se define como la concentración mínima de analito cuantificable por un método analítico determinado. Se calcula a partir ecuación (3.9) [51].

$$LOQ = 10 * \frac{S_e}{b_1} \quad (3.9)$$

En nuestro caso hemos utilizado la línea de calibrado realizada con patrones puros para los cálculos LOD y LOQ. Además, se preparó un blanco analítico.

La **Tabla 4.21** muestra los resultados obtenidos de límite de detección y cuantificación para uranio y torio por ICP-OES. En nuestro caso, todas las muestras presentan valores de concentración mayor al LOD.

Tabla 4.21 Límites de detección y cuantificación en ICP-OES para uranio y torio, restando el valor del blanco

	Uranio	Torio
LOD (mg·Kg ⁻¹)	0.07	0.03
LOQ (mg·Kg ⁻¹)	0.2	0.08

Verificación del procedimiento. El procedimiento experimental por ICP-OES se aplicó también a los dos materiales de referencia certificados (CRM) ya comentados anteriormente. En la **Tabla 4.22** y **Tabla 4.23** refleja los valores obtenidos de los CRMs en nuestro trabajo y su intervalo de certificación para comprobar los resultados obtenidos con nuestro procedimiento.

Tabla 4.22 Resultados del suelo certificado IAEA-312 por ICP-OES para uranio y torio

	Resultados Laboratorio LTI-UVa CRM IAEA-312		Resultados certificados CRM IAEA-312	
	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
Uranio	16.6	15.5-17.7	16.5	15.7-17.4
Torio	88.6	86.2 – 91.0	91.4	81.4 – 101.4

Se observa que nuestros resultados se encuentran dentro del intervalo de confianza del 95% establecido por la certificación, por lo que el procedimiento queda validado.

Tabla 4.23 Resultados del suelo certificado GSS-2 por ICP-OES para uranio y torio

	Resultados Laboratorio LTI-UVa CRM GSS-2		Resultados certificados CRM GSS-2	
	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)	C muestra (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
Uranio	8.9	7.8-10	1.4	1.1-1.7
Torio	16.9	16.0 – 17.8	16.6	15.8 – 17.4

4.7 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

a) Parámetros de operación.

Los *espectrómetros de masas* (MS) son dispositivos que separan y miden iones en base a su relación carga-masa. Estos instrumentos permiten el análisis isotópico de los iones. Los tres componentes genéricos principales de los espectrómetros de masas son: la fuente de producción de iones de la muestra, la sección de separación donde los iones se diferencian en función de su relación carga-masa, y el detector donde se cuentan los iones. Además, el dispositivo debe incluir un sistema de introducción de la muestra para transferir las moléculas del analito a la cámara de ionización y un sistema de procesamiento de señales (software especial) para interpretar la información analítica a partir del espectro de masas. La operación del MS requiere un alto vacío de modo que los iones formados puedan viajar sin ser afectados por colisiones hasta el detector [52].

La muestra, que normalmente debe estar en forma líquida, se bombea a 1 mL/min, usualmente con una bomba peristáltica, a un nebulizador donde se convierte en un fino aerosol con gas argón en aproximadamente 1 L/min. Las gotitas finas del aerosol, que representan sólo el 1-2% de la muestra, se separan de las gotitas más grandes por medio de una cámara de pulverización. El fino aerosol pasa del tubo de salida de la cámara de nebulización y se transporta a la antorcha de plasma a través de un inyector de muestras. El plasma se forma por la interacción de un intenso campo magnético producido por radiofrecuencia [RF] que pasa a través de una bobina de cobre sobre un flujo de gas tangencial (normalmente argón) a unos 15 L/min que fluye a través de un tubo concéntrico de cuarzo (antorcha). Este efecto, ioniza el gas, el cual, forma un plasma de muy alta temperatura (~10,000 K) en el extremo abierto del tubo. La antorcha de plasma, que se coloca horizontalmente, se utiliza para generar iones cargados positivamente. Es la producción y detección de grandes cantidades de estos iones lo que le da a la ICP-MS la capacidad de detección por debajo de $\mu\text{g L}^{-1}$ -cerca de tres a cuatro órdenes de magnitud mejor que la ICP-OES (Figura 4.38) [53].

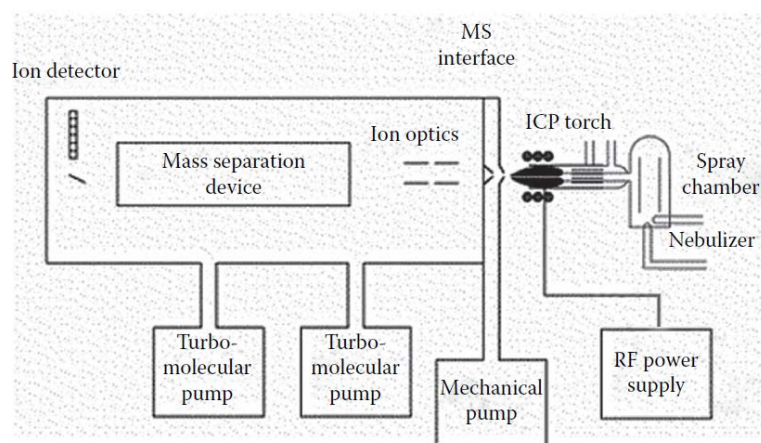


Figura 4.38 Componentes instrumentales básicos de un espectrómetro de ICP- masas [53].

Una vez que los iones son producidos en el plasma, son dirigidos al espectrómetro de masas a través de la región de interfaz, que se mantiene a un vacío de 1-2 torr con una bomba turbomolecular. Esta región de interfaz consta de dos o tres conos metálicos (dependiendo del diseño), denominados como muestreador y cono skimmer, cada uno con

un pequeño orificio (0.6-1.2 mm) para permitir que los iones pasen a través de la óptica iónica, donde son guiados hacia el dispositivo de separación de masas [53].

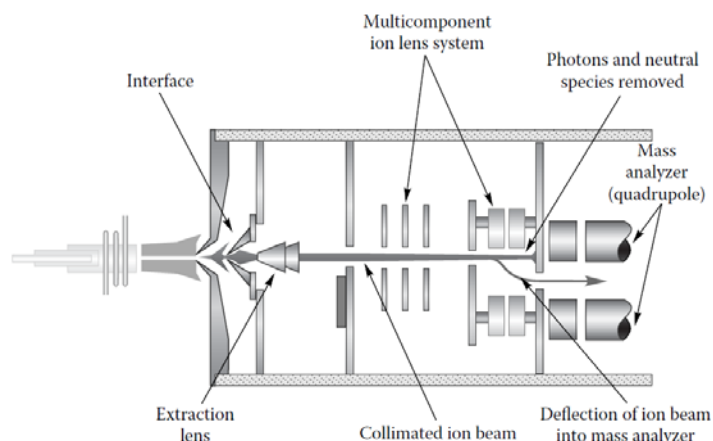


Figura 4.39 Esquema de un sistema de lentes multicomponente [53]

La región de interfaz es una de las áreas más críticas de un espectrómetro de masas ICP porque los iones deben ser transportados eficientemente y con integridad eléctrica desde el plasma que está a presión atmosférica (760 torr), hasta la región del analizador de masas, que está a aproximadamente 10^{-6} torr.

Una vez que los iones han sido exitosamente extraídos de la región de interfaz, son dirigidos a la cámara de vacío principal por una serie de lentes iónicas (**Figura 4.39**). El vacío en esta región se mantiene a unos 10^{-3} torr con una bomba turbomolecular. Hay muchos diseños diferentes de la región óptica del ion, pero ellos sirven la misma función, que es enfocar electrostáticamente el haz de iones hacia el dispositivo de separación de masa, mientras que impiden que los fotones, las partículas, y las especies neutras lleguen al detector [53].

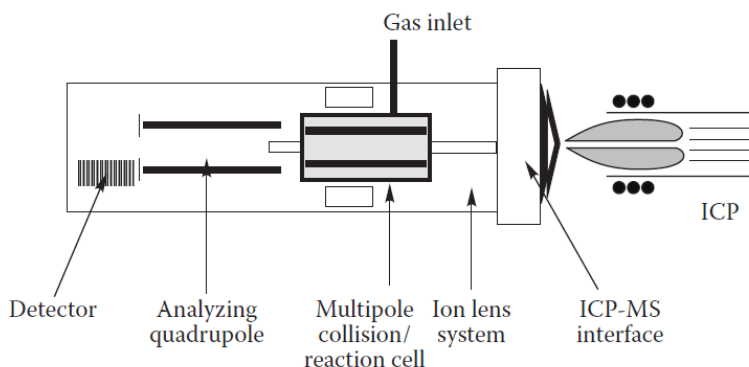


Figura 4.40 Disposición de un instrumento típico de celda de colisión/reacción [53].

El haz de iones que contiene todos los iones del analito y de la matriz sale de la óptica iónica y ahora pasa al corazón del espectrómetro de masas: el dispositivo de separación de masas, que se mantiene a un vacío operativo de aproximadamente 10^{-6} torr con una segunda bomba turbo molecular. Hay muchos dispositivos de separación de masas diferentes, todos con sus puntos fuertes y débiles. Los tres tipos más comunes son, cuadrupolo, sector magnético (SF) y tecnología de tiempo de vuelo (TOF) que básicamente sirven para el mismo propósito, que es permitir que iones analíticos de una relación particular masa/carga, pasen al detector y filtren los iones no analíticos e interferentes. Dependiendo del diseño del espectrómetro de masas, se trata de un proceso

de exploración en el que los iones llegan al detector de forma secuencial, o de un proceso simultáneo en el que se toman muestras de los iones o se detectan al mismo tiempo. La mayoría de los instrumentos cuadrupolares se venden también hoy en día con células de colisión/reacción o interfaces (Figura 4.40). Esta tecnología minimiza las interferencias espectrales poliatómicas mediante purga de un gas en la célula o interfaz y el uso de mecanismos de colisión y reacción de moléculas de iones para reducir el impacto de la interferencia iónica [53].

El proceso final es convertir los iones en una señal eléctrica con un detector. El diseño más común que se utiliza hoy en día se llama detector de dinodo discreto, que contiene una serie de dinodos de metal a lo largo de la longitud del detector. En este diseño, cuando los iones emergen del filtro de masa, inciden en el primer dinodo y se convierten en electrones. A medida que los electrones son atraídos al siguiente dinodo, se produce la multiplicación de electrones, lo que resulta en un flujo muy alto de electrones que emergen del dinodo final (Figura 4.41). A continuación, el sistema de tratamiento de datos procesa esta señal electrónica de forma convencional y la convierte en concentración de analito mediante patrones de calibración ICP-MS. La mayoría de los sistemas de detección pueden manejar hasta ocho órdenes de rango dinámico, lo que significa que pueden utilizarse para analizar muestras desde niveles de ng L^{-1} hasta unos pocos cientos de mg L^{-1} [53].

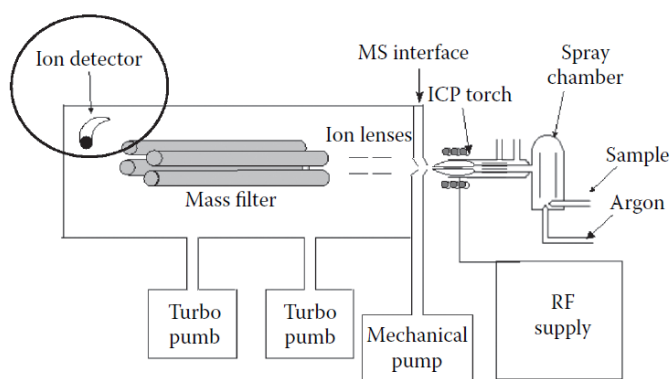


Figura 4.41 La ubicación del detector en relación con el analizador de masas [53].

Para eliminar las interferencias poliatómicas del espectro, el sistema Agilent 7500c utiliza una celda de reacción octopolar con un mayor poder de enfoque que las celdas hexapolares o cuadrupolares, lo que permite el funcionamiento en Modo Colisión utilizando helio puro. Este sistema elimina todas las interferencias de la matriz sin crear nuevas interferencias, prescindiendo así de la necesidad de complejos sistemas de filtrado (ver Figura 4.40).

b) Procedimiento Analítico.

El contenido de uranio y torio de las muestras de suelo se ha cuantificado con un *Espectrómetro de Masas ICP-MS Agilent 7500c con Octopole Reaction Systems* ubicado en el LTI de la UVa (Figura 4.42).

En la **Tabla 4.24** se muestra un resumen de las condiciones de trabajo para la puesta a punto de las medidas en ICP-MS.



Figura 4.42 Imagen del instrumento ICP-MS de medición de uranio y torio del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid

El equipo se calibró con soluciones patrón estándar de LGC Standards de uranio y torio de concentración 1000 ppm en HNO₃ al 5%. A partir de él se prepararon por dilución el resto de los patrones. También se ha realizado la medición usando patrones internos disponibles en el laboratorio de Rh-103 para uranio y Bi-209 para torio

Tabla 4.24 Condiciones de trabajo del ICP-MS en la medición de uranio y torio.

Parámetros del plasma		Celda de reacción octopolar	
Potencia de radio frecuencias (w)	1500	H ₂ gas (ml/min)	0.0
Voltaje de radiofrecuencias (V)	1.68	He gas (ml/min)	3.5
Distancia del cono muestreador (mm)	7.3		
Gas portador (L/min)	1.25		
Bomba Nebulizadora (rps)	0.15		

Las **Figura 4.43**, **Figura 4.44**, **Figura 4.45** y **Figura 4.46** muestran las líneas de calibrado con y sin estándar interno para uranio y torio. En todos los casos, el intervalo de confianza de la ordenada en el origen incluyó a cero.

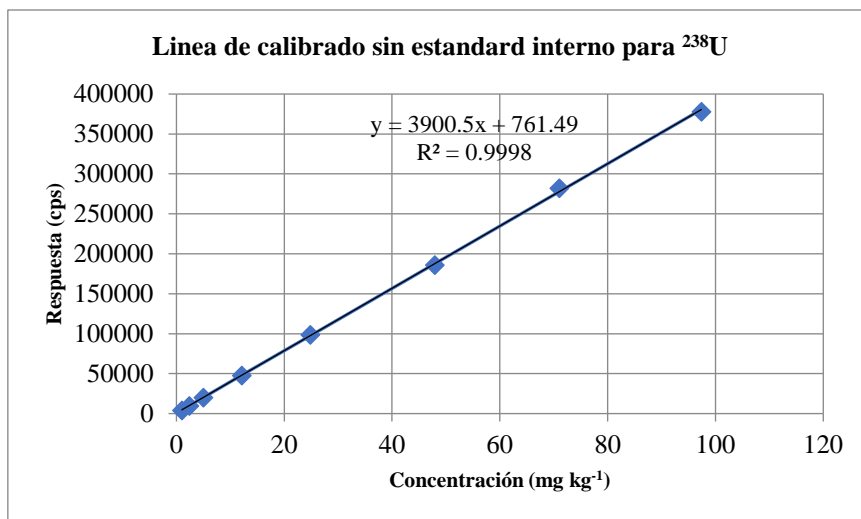


Figura 4.43 Línea de calibrado sin estándar interno para ^{238}U restando el blanco

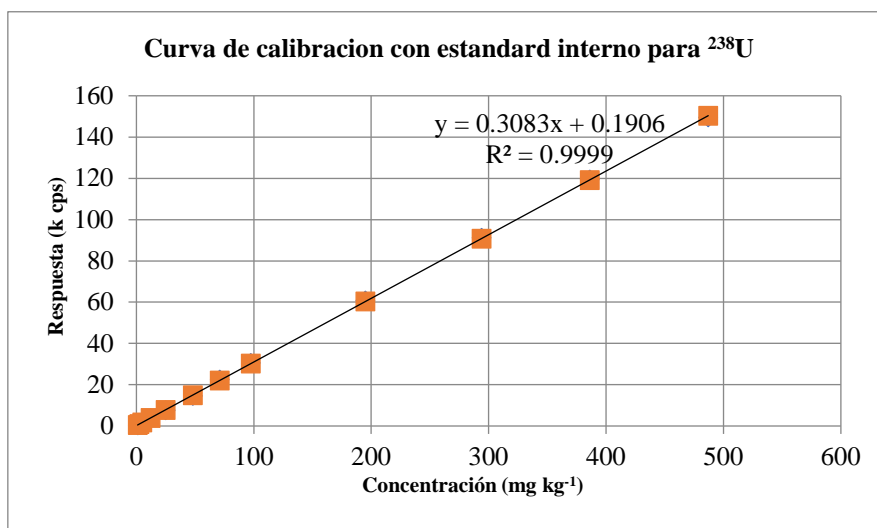


Figura 4.44 Línea de calibración con estándar interno para ^{238}U restando el blanco

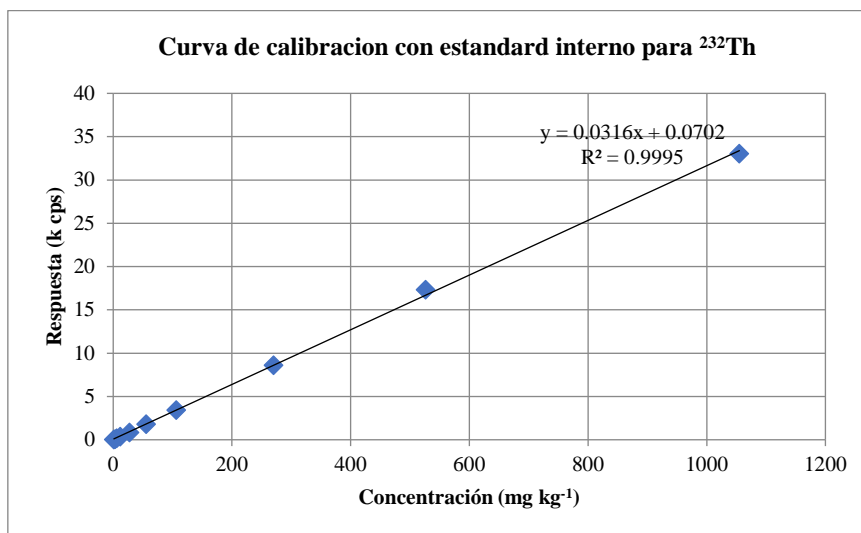


Figura 4.45 Línea de calibración con estándar interno para ^{232}Th restando el blanco

Los límites de detección y cuantificación se obtienen utilizando las ecuaciones (3.8) y (3.9), respectivamente, mostradas con anterioridad en este capítulo.

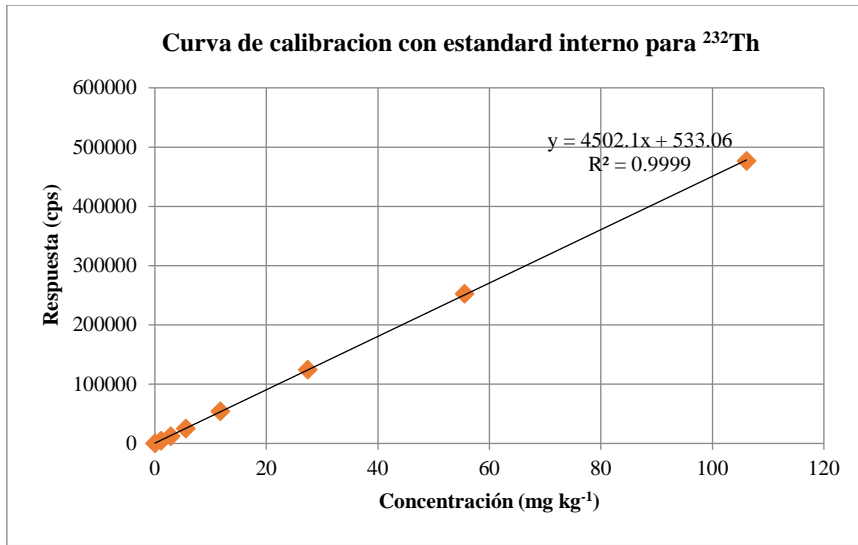


Figura 4.46 Línea de calibración sin estándar interno para ^{232}Th restando el blanco

Los resultados para el LOD y el LOQ obtenidos se muestran en la **Tabla 4.25**. En nuestro caso, todas las muestras medidas presentaron una concentración mayor al LOD.

Tabla 4.25 Límites de detección y cuantificación para ^{238}U y ^{232}Th

Sin patrón interno	^{238}U	Th-232
LOD ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	4.1	0.97
LOQ ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	12.6	2.94
Con patrón interno		
LOD ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	4.5	1.20
LOQ ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	13.7	3.66

Verificación del procedimiento. Como al resto de técnicas, también se aplicó el procedimiento experimental para ICP-MS a los dos materiales de referencia certificados de suelos.

Tabla 4.26 Resultados obtenidos y del valor certificado del CRM- IAEA-312 por ICP-MS, para uranio y torio.

	Resultados Laboratorio LTI - UVA CRM IAEA-312		Valores certificados CRM IAEA-312	
	C_m ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$)	C_{CRM} ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$)
Sin patrón interno ^{238}U	12.88	12.81 - 12.95	16.5	15.7-17.4
Con patrón interno ^{238}U	14.18	14.10 - 14.26		
Sin patrón interno ^{232}Th	91.33	87.11 - 95.55	91.4	81.4 - 101.4
Con patrón interno ^{232}Th	89.4	79.6 - 99.2		

La **Tabla 4.26** y **Tabla 4.27** muestran los valores obtenidos en los CRM y su intervalo de certificación para comprobar los resultados obtenidos con nuestro procedimiento experimental para la determinación del contenido de torio en suelos.

Tabla 4.27 Resultados obtenidos y del valor certificado del CRM GSS-2 por ICP-MS, para uranio y torio

	Resultados Laboratorio LTI - UVA CRM GSS-2		Valores certificados CRM GSS-2	
	C _m (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)	C _{CRM} (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
Sin patrón interno ²³⁸ U	1.25	1.22 - 1.28	1.4	1.1-1.7
Con patrón interno ²³⁸ U	1.50	1.47 - 1.53		
Sin patrón interno ²³² Th	3.52	3.46 - 3.58	16.6	15.8 - 17.4
Con patrón interno ²³² Th	3.82	3.74 - 3.90		

En ambos casos, nuestros resultados se encuentran dentro de los límites de confianza del CRM.

4.8 Espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-SF-MS).

a) Parámetros de operación

Como se ha comentado anteriormente, en ICP-MS, la fuente de ionización no está bajo vacío. Los iones generados deben transferirse de la presión ambiental al alto vacío. La muestra se introduce a través de un nebulizador en la fuente de ionización. Posteriormente la muestra ingresará al separador de masas y en seguida al detector para ser cuantificada.

En la **Figura 4.47** se presenta el diagrama de bloques de los principales sistemas de un ICP-MS.

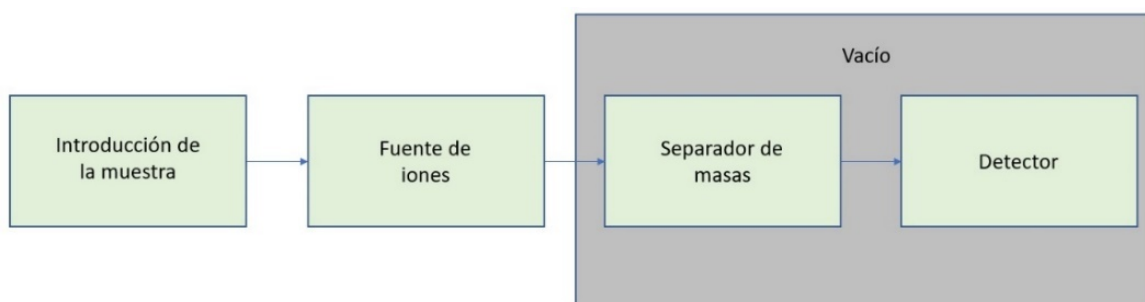


Figura 4.47 Diagrama de bloques de los principales sistemas de un ICP-MS

En la técnica ICP-SF-MS (**Figura 4.48**) la muestra es ionizada en un plasma de argón generándose iones positivos y negativos. El objetivo principal de la interfase de muestra es transportar los iones al sistema de vacío del analizador de masas, idealmente con una pérdida mínima [54].

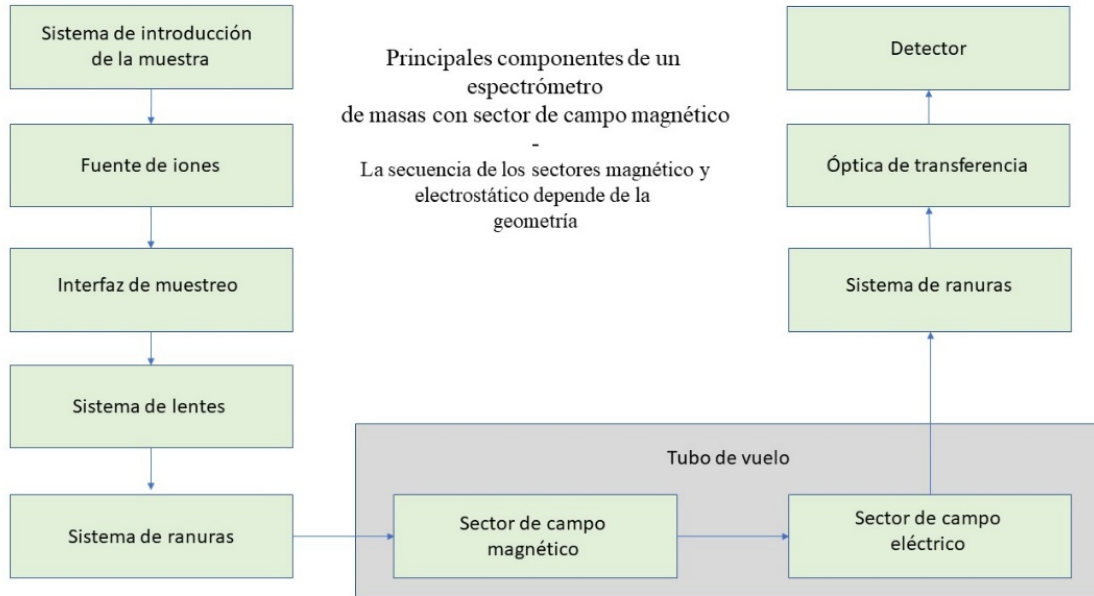


Figura 4.48 Diagrama de bloques de los principales componentes de un espectrómetro de masas con sector de campo magnético. La secuencia de los sectores magnético y electrostático dependen de la geometría de cada instrumento disponibles en el mercado

La **Figura 4.48** muestra el diagrama de flujo de un sistema analítico ICP-SF-MS en el cual se observa la posición de los bloques del sector magnético y eléctrico.

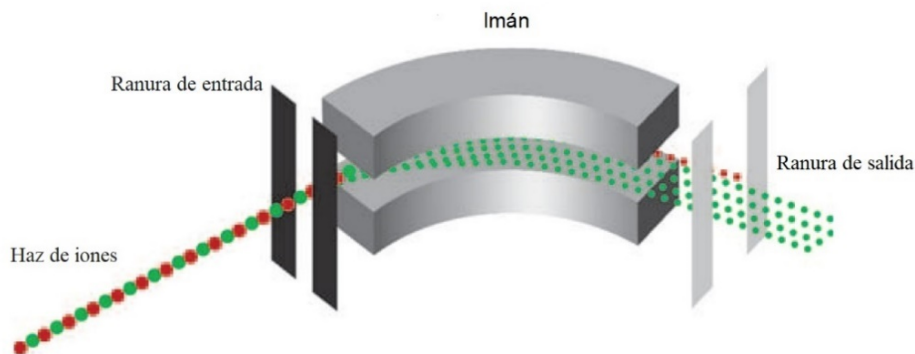


Figura 4.49 Los iones son acelerados a alta velocidad y pasan a través de un sector en el que se aplica un campo magnético perpendicular a la dirección del movimiento del ion [54].

El sistema de lentes extrae y acelera los iones. Por lo general, una ranura de entrada antes del sector de campo magnético define el ancho del haz de iones que ingresa al imán y, por lo tanto, la resolución del analizador de masas (**Figura 4.49**).

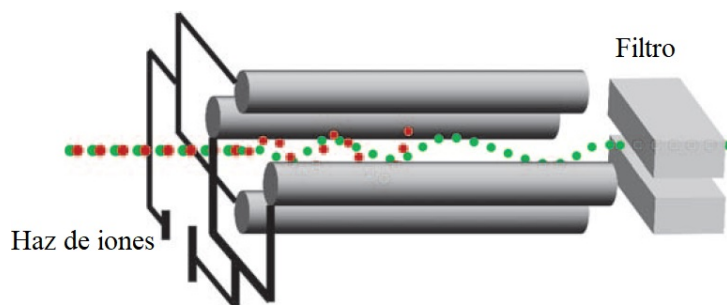


Figura 4.50 Los iones son acelerados en un campo cuadrupolar, que se genera entre cuatro barras. Las varillas son dos electrodos positivos y dos negativos de una fuente de CC. Los potenciales de radiofrecuencia variable de CA (180°) fuera de fase se aplican a cada par de electrodos. Los iones de diferentes m/z mantienen una trayectoria estable en el plano $x-z$ (filtro de paso alto) mediante la modulación de los potenciales AC/DC [54].

El sector de campo magnético es necesario para la separación de masas y proporciona un enfoque angular. El sector de campo eléctrico se utiliza en los instrumentos de doble enfoque, separa los iones de diferentes energías y es independiente de la masa. Un tubo de vuelo es un prerrequisito cuando las piezas del polo magnético no están instaladas dentro del vacío. Normalmente, se aplica una óptica adicional que guíe el haz de iones hacia el detector o discrimine los iones que han sufrido una colisión con el gas residual a lo largo de la vía óptica de iones y pudiera deteriorar la sensibilidad de la abundancia. El sistema de detección registra el número de iones entrantes. La señal electrónica resultante se traduce en una salida digital. El vacío es un requisito previo para minimizar la colisión con gases residuales a fin de permitir que los haces de iones con una geometría distinta mantengan una alta resolución y minimicen la pérdida de iones que viajan desde la fuente de iones hacia el detector.

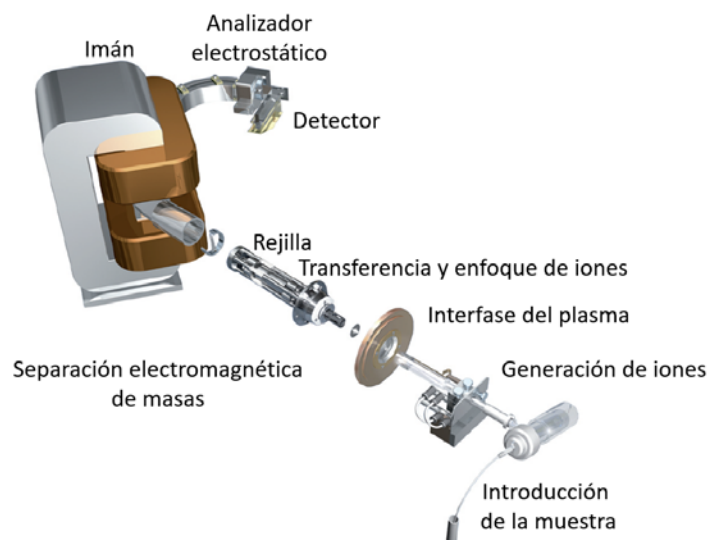


Figura 4.51 Principales sistemas del ICP-SF-MS de Thermo Scientific ELEMENT XR, utilizado en este trabajo.

En la **Figura 4.50** se muestra como los iones son acelerados en campo cuadrupolar que se genera entre cuatro barras. Las varillas son dos electrodos positivos y dos negativos de una fuente de corriente continua (CC). Los potenciales de radiofrecuencia variable de corriente alterna (CA) (180°) fuera de fase se aplican a cada par de electrodos. Los iones de diferentes m/z mantienen una trayectoria estable en el plano $x-z$ (filtro de paso alto) mediante la modulación de los potenciales AC/DC. La separación de masas se realiza muy diferente a separación con sector de campo magnético.

En la **Figura 4.51** se muestran los principales sistemas del instrumento utilizado en este trabajo en el cual observamos el sector de campo magnético (imán) y el analizador electrostático en los cuales se lleva a cabo la separación de los iones en función de la relación m/z .

Las ventajas del ICP-SF-MS se basa en tres ventajas principales [54]:

- a) La alta sensibilidad;
- b) El potencial de proporcionar alta resolución de masas [47];
- c) El principio de separar iones de diferentes relaciones masa/carga espacialmente (lo que permite la detección simultánea de iones de diferentes m/z según la geometría del dispositivo del sector de campo magnético).



Figura 4.52 Imagen del instrumento ICP-SF-MS de medición de uranio y torio de la marca Thermo Scientific Element XR instalado en el Ciemat (Madrid).

Los principales inconvenientes pueden ser vistos como:

1. La complejidad de los sistemas;
2. Los costes más altos en comparación con otros espectrómetros de masa (por ejemplo, cuádruplo o tiempo de vuelo);
3. La resolución de tiempo limitado entre los puntos de medición subsiguientes (esto es especialmente cierto si la exploración de los isótopos tiene que realizarse cambiando el campo magnético).

b) Procedimiento analítico

El la **Figura 4.53** se observa la línea de calibrado para ^{238}U con estándar interno ^{115}In en ICP-SF-MS.

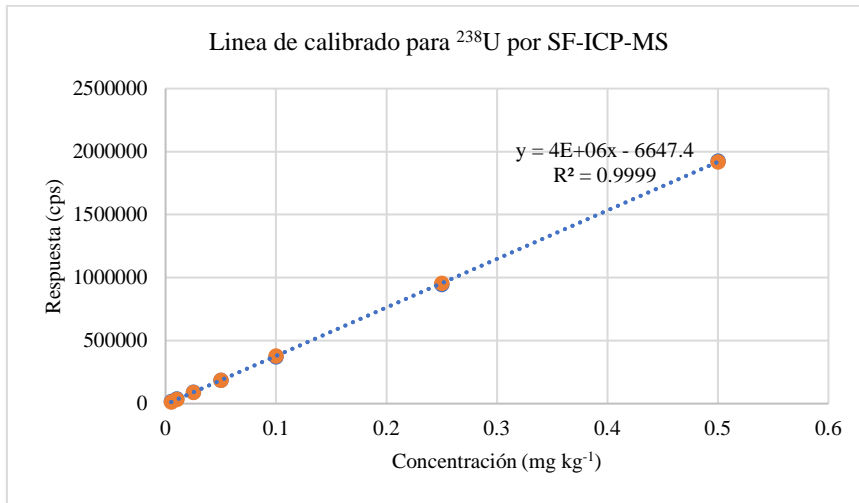


Figura 4.53 Línea de calibrado para ^{238}U con estándar interno ^{115}In en ICP-SF-MS

La **Figura 4.54** nos muestra la línea de calibrado para ^{232}Th empleando ^{115}In como estándar interno.

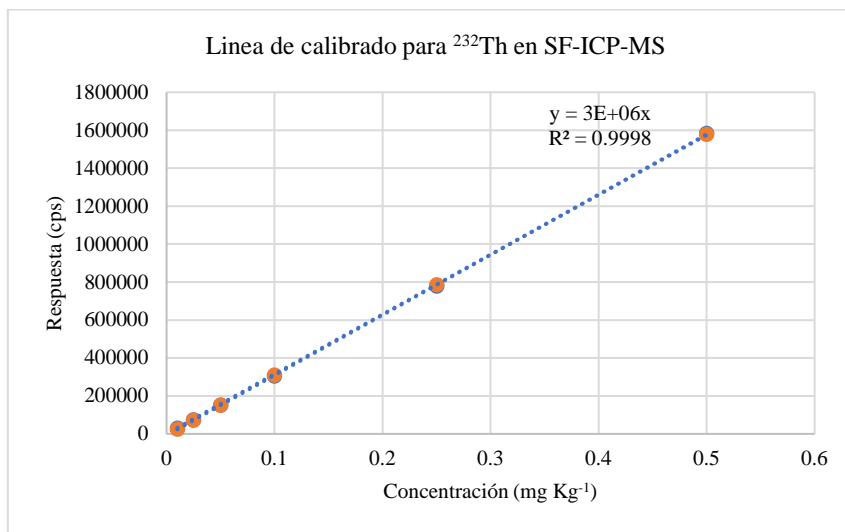


Figura 4.54 Línea de calibrado para ^{232}Th con estándar interno ^{115}In en ICP-SF-MS

Los límites de detección y cuantificación se obtienen utilizando las ecuaciones (3.8) y (3.9), respectivamente, mostradas con anterioridad en este capítulo.

Tabla 4.28 Límites de detección y cuantificación obtenidos por la técnica ICP-SF-MS para ^{238}U y ^{232}Th

ICP-SF-MS	^{238}U	^{232}Th
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6.4	6.3
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19.6	19.2

Los resultados para el LOD y el LOQ obtenidos se muestran en la **Tabla 4.28**. En nuestro caso, todas las muestras medidas presentaron una concentración mayor al LOD.

Verificación del procedimiento. Como al resto de técnicas, también se aplicó el procedimiento experimental para ICP-SF-MS a los dos materiales de referencia certificados de suelos.

Tabla 4.29 Resultados obtenidos y del valor certificado del CRM- IAEA-312 por ICP-SF-MS, para uranio y torio

CRM IAEA-312				
Radioisótopo	Resultados Laboratorio		Valores certificados	
	C _m (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)	C _{CRM} (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
²³⁸ U	14.9	15.93 - 16.15	16.5	15.7-17.4
²³² Th	10.0	9.9 - 10.1	91.4	81.4 - 101.4

La **Tabla 4.29** y **Tabla 4.30** muestran los valores obtenidos en los CRM y su intervalo de certificación para comprobar los resultados obtenidos con nuestro procedimiento experimental para la determinación del contenido de torio en suelos.

En el análisis del CRM IAEA-312 no se obtuvieron resultados confiables para torio y uranio. Aun cuándo para uranio el valor alcanzado es más cercano al valor certificado, pero en el caso de torio definitivamente no se acerca al valor certificado.

Tabla 4.30 Resultados obtenidos y del valor certificado del CRM- GSS-2 por ICP-SF-MS, para uranio y torio

CRM GSS-2				
Radioisótopo	Resultados Laboratorio		Valores certificados	
	C _m (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)	C _{CRM} (mg·Kg ⁻¹)	Intervalo de confianza del 95% (mg·Kg ⁻¹)
²³⁸ U	1.57	1.59 - 1.79	1.4	1.1-1.7
²³² Th	4.26	4.17 - 4.35	16.6	15.8 - 17.4

En el análisis del CRM GSS-2, se obtuvieron resultados ligeramente altos para uranio, pero el torio da resultados muy bajos con respecto al valor certificado.

4.9 Espectrometría Alfa (α -spec).

a) Principios de operación

La desintegración radioactiva de los nucleidos pesados comúnmente implica la expulsión de una partícula alfa (un átomo de helio que consiste en dos protones y dos neutrones) y la formación de un nucleido que tiene un número atómico menor en dos unidades y un número de masa que es cuatro unidades más ligero que el nucleido padre (**Figura 4.55a**).

Las partículas alfa emitidas tienen energías bien definidas ya que representan una transición de un nivel discreto de energía nuclear en el núclido padre, a un nivel discreto en el núclido hijo. El espectro alfa debería ser monoenergético con líneas de emisión de una energía característica del isótopo emisor, sin embargo, el espectro alfa está formado por picos con colas en las energías bajas debido a la atenuación de las partículas antes de llegar al detector (**Figura 4.55b**). Las partículas alfa emitidas por la desintegración de los núclidos pesados tienen altas energías cinéticas (entre 3 y 7 MeV), interactuando fuertemente con la materia, causando ionización y una rápida pérdida de energía, por lo que su recorrido en la materia densa e incluso en el aire, es muy corto.

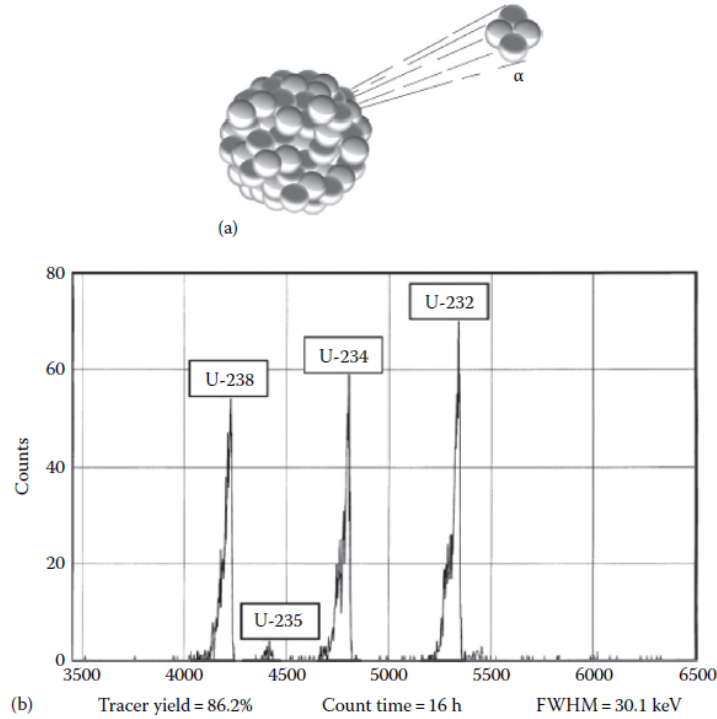


Figura 4.55(a) Representación esquemática de la emisión de partículas alfa y (b) espectro alfa del uranio (con un pico de ^{232}U) después de la separación de otros actínidos en una muestra de suelo [9]

La energía de desintegración alfa, Q , puede ser calculada a partir de las masas atómicas de los reactivos y productos, debido a que la energía del enlace corresponde a la diferencia de masas entre los reactivos y productos (ecuación (4.10) [55]):

$$Q = [m_{\text{padre}} - m_{\text{hijo}} - m_{\alpha}] \cdot 931.48 \text{ MeV} \cdot \text{uma}^{-1} \quad (4.10)$$

Donde m_{padre} es la masa del radionúclido padre, m_{hijo} es la masa del radionúclido hijo y m_{α} es la masa de la partícula alfa. $1 \text{ uma} = 931.48 \text{ MeV}$.

Esta energía de desintegración se reparte en dos contribuciones: la energía cinética que el radionúclido hijo ha adquirido, E_{hijo} , y la energía de la partícula alfa, E_{α} (ecuación (4.11) y (4.12)):

$$E_{\alpha} = \frac{m_{\text{hijo}} \cdot Q}{m_{\alpha} + m_{\text{hijo}}} \quad (4.11)$$

$$E_{\text{hijo}} = \frac{m_{\alpha} \cdot Q}{m_{\alpha} + m_{\text{hijo}}} \quad (4.12)$$

Todos los isótopos naturales del uranio emiten partículas alfa con diferentes energías y tiempos de vida media, de modo que pueden distinguirse entre sí y de otros elementos (**Tabla 2.11**). Una de las ventajas de la espectrometría alfa es el bajo nivel de fondo que permite detectar eventos individuales. El inconveniente de esta técnica es que se requiere una preparación meticulosa de la muestra, ya que el uranio y el torio deben estar en estado puro y depositados en una capa delgada en el porta-muestras de medida (normalmente un disco de metal). Las muestras sólidas deben disolverse hasta la extracción total del uranio y torio que contienen, separándose, purificándose, concentrándose y colocándose en un disco de acero inoxidable normalmente por electrodeposición (**Figura 4.56**). El uso de un trazador isotópico, ^{232}U en el caso del uranio y de ^{229}Th en el caso del torio, se utilizan

para determinar la eficacia de la recuperación química, ya que los analitos pueden no extraerse completamente de la resina o perderse durante otras etapas [47]. A pesar de la complicada preparación de las muestras y los largos tiempos de recuento, la espectrometría alfa se utiliza para la determinación de bajos niveles de actínidos en general y de uranio y torio en particular [9].

En la **Figura 4.55b** se muestra un espectro típico de partículas alfa de uranio natural (^{234}U , ^{235}U y ^{238}U) con el isótopo artificial ^{232}U . A diferencia de las técnicas de espectrometría de masas descritas anteriormente, la intensidad de la señal de cada isótopo no refleja directamente su concentración, ya que ésta es proporcional a la abundancia dividida por la vida media de cada isótopo (es decir, la actividad del núclido en la muestra) y la probabilidad de una transición dada. Así, aunque el ^{234}U es aproximadamente 18 000 veces menos abundante en el uranio natural ^{238}U , el pico correspondiente ^{238}U tiene casi la misma intensidad de señal en el espectro alfa, cuando los núclidos están en equilibrio secular. Obsérvese en la **Figura 4.55b** la cola hacia una menor energía de los picos en el espectro alfa que se debe a la atenuación de las partículas alfa por las micro capas de materia en los discos de medida.

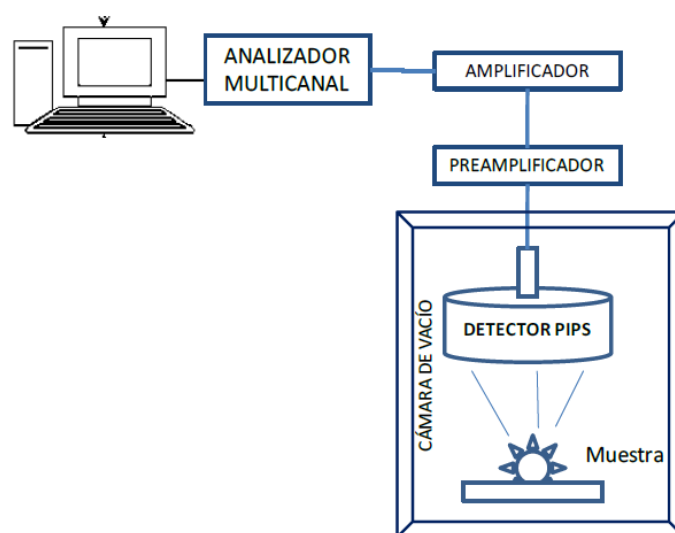


Figura 4.56 Esquema del espectrómetro alfa utilizado, con detectores PIPS

Existen varios tipos de detectores para medir partículas alfa, siendo los más utilizados los semiconductores de iones de silicio implantado de estado sólido PIPS (Planar Implanted Pasivated Silicon) y los SSB (Silicon Surface Barriers). El tiempo de recuento requerido para la medida de muestras con baja actividad puede ser bastante largo (varios días) y el coste de este método instrumental no es muy elevado, muchos laboratorios utilizan varios espectrómetros alfa en paralelo [9].

Los equipos utilizados tanto en el LTI como en Ciemat para la determinación del uranio y torio mediante espectrometría alfa de este trabajo, consisten en un sistema de espectrometría Alpha Analyst A450-18AM 7401VR fabricados por Canberra[®]. Están compuestos por tres módulos, cada uno consta de dos cámaras de vacío, en cada una de las cuales se ha instalado un detector semiconductor de implantación iónica PIPS, con 450 mm² de área activa y una resolución de 18 keV estimada para la emisión alfa del ^{241}Am a 5.4856 MeV, a una distancia entre la muestra y el detector de 15 mm. Todos los módulos se encuentran acoplados a preamplificadores de bajo ruido, amplificadores, conversores analógico-digitales y a un analizador multicanal DSA 2000 que genera el espectro (**Figura 4.56**).

4.9.1 Calibración del Sistema de Espectrometría Alfa

La detección y cuantificación de las partículas alfa requiere que la instrumentación se calibre en energía y eficiencia, midiendo con posterioridad el fondo de los detectores en las condiciones de medida de la muestra.

Eficiencia. El sistema de espectrometría alfa inicialmente muestra cuentas obtenidas en canales. Estos canales deben ser convertidos en energía para poder identificar el radionúclido y el área de los picos en cuentas transformadas para convertirlas en unidades de actividad (Bq). Para calibrar el equipo de medida se usó una fuente triple con radionúclidos de energía conocida y suficientemente separadas unas de otras. La fuente triple proporcionada por el CIEMAT está certificada y los parámetros de interés para realizar la calibración se describen en la **Tabla 4.31**.

Tabla 4.31 Fuente triple alfa certificada suministrada por el CIEMAT (Madrid, España).

Numero: P3355/LMRI/RN/1904	
Objeto(s) / Descripción	Fuente radiactiva solida de referencia de $^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$
Fabricante / Marca	LMRI
Modelo / Nº serie	Fuente triple alfa FRC-2015-00424
Método / Procedimiento	Calibración en términos de la actividad alfa total de la muestra mediante cámara de ionización con reja de geometría 2π , según procedimiento PLMRI-C-06.
Fecha(s) de calibración/medida	27 de julio de 2015
Actividad alfa total de la muestra	$(78.3 \pm 1.6) \text{ Bq} (k = 2)$
Tasa de emisión de partículas alfa, en geometría 2π	$(39.73 \pm 0.79) \text{ s}^{-1} (k = 2)$

La fuente triple se utilizó, tanto para la calibración en eficiencia como calibración en energía. La calibración en energía se obtiene mediante la programación del sistema asignando a cada pico su energía correspondiente. Una vez aceptados estos parámetro el sistema produce una recta de calibrado canal/energía que se incorpora al detector seleccionado.

La concentración de actividad del radionúclido se calcula a partir de la actividad certificada del trazador y el número de cuentas obtenidas de éste en el espectro y del analito estudiado. La eficiencia del detector calculada a partir de este patrón realizado en el mismo soporte que el de la muestra y en la misma superficie sirve para determinar el rendimiento químico aproximado, ya que la auto-absorción no es igual en este patrón de referencia, que en una muestra desconocida.

La eficiencia del detector no puede exceder teóricamente del 50% porque solamente la mitad de las partículas alfa se mueven en dirección del detector (geometría 2π), ver **Figura 4.57**. La eficiencia de un detector depende de: su superficie, distancia de la fuente, y la distribución superficial de los radionúclidos en la fuente (puntual o extendida). Un detector con gran superficie será más eficiente que el de una superficie menor. Un detector cercano a la fuente será más eficiente que uno alejado. Las partículas alfa de una fuente puntual serán más fuertemente agrupadas que las de una fuente amplia. En la práctica, las eficiencias rondan de 10 a 35%, **Figura 4.57**.

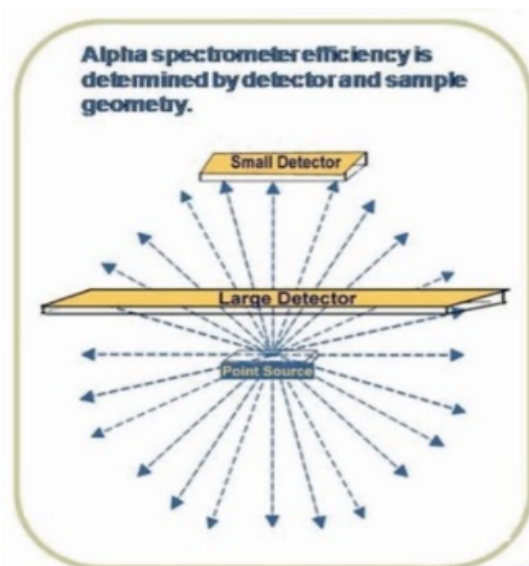


Figura 4.57 La eficiencia de un espectrómetro alfa es determinado por la geometría de la muestra y el detector.

Los cálculos de eficiencia del detector alfa se efectúan con la ecuación (4.13), con los datos obtenidos al medir la fuente triple certificada durante un tiempo determinado.

Tabla 4.32 Eficiencias obtenidas en las cámaras utilizadas del espectrómetro alfa del LTI-UVa.

<u>Cámara de vacío</u>	<u>ε (%)</u>
1A	13.81
1B	14.04
2A	13.95
2B	14.12
3A	14.54

La eficiencia de cada uno de los detectores del espectrómetro alfa del LTI de la Universidad de Valladolid se determinó usando la fuente triple mencionada. En la **Tabla 4.32** se muestran las eficiencias obtenidas en el LTI-UVa en cada cámara a una distancia de 15 mm, siendo la misma distancia usada para medir las muestras y el blanco analítico.

Rendimiento químico. Una forma de poder cuantificar la pérdida de nuestro analito durante el proceso de digestión, separación y electrodeposición, es adicionando una cantidad conocida de un radioisótopo trazador desde el inicio del procedimiento analítico, que no interfiera en la muestra problema. La determinación de uranio y torio naturales se realizó usando los radioisótopos ^{232}U y ^{229}Th artificiales.

Adicionar desde el comienzo del análisis una determinada cantidad de trazador ya sea en masa (g) o en actividad (Bq), garantiza que el analito y el trazador sufrirán la misma pérdida durante el proceso analítico ya que al tratarse del mismo elemento su comportamiento químico es idéntico. El rendimiento químico que se obtiene en una separación química suele ser proporcional al número de etapas que tiene el procedimiento y las características de la matriz original. El obtener rendimientos químicos superiores al 100% se debe estudiar para comprobar que no ha habido ningún interferente que emita en la misma energía que el trazador. Cuando se mide la muestra, se cuantifica simultáneamente el rendimiento químico y la concentración de actividad. Cada muestra lleva asociado su propio rendimiento químico. La fórmula para calcular el rendimiento químico y su incertidumbre asociada se muestran en las ecuaciones (4.10) y (4.11)

respectivamente. El rendimiento promedio obtenido para uranio fue del 58% y del 45 % para torio, similar al obtenido por otros autores en suelo y granito [56]. Los rendimientos químicos obtenidos son aceptables y comparables a los obtenidos para este mismo tipo de matriz y etapas de separación. En todo procedimiento se pierde analito/trazador por: evaporación a sequedad, al eliminar los ácidos utilizados durante la digestión en el material de vidrio, en la separación radioquímica por el tipo de resina de intercambio iónico utilizada o de extracción cromatográfica y sobre todo en un electrodepósito incompleto en la etapa final.

4.9.2 Uranio.

Procedimiento Analítico.

Preparación de la Muestra. Una vez secas las muestras para eliminar la humedad y calcinadas en mufla a 600 °C para eliminar la materia orgánica, se pesaron en una balanza analítica. Una cantidad aproximada de 0.666 g y 0.5 ml de trazador de ^{232}U equivalente a 0.1 Bq se añadieron a cada tubo del digestor de teflón. El sistema de digestión por microondas utilizado tiene 6 posiciones para colocar los tubos, lo que permite digerir 2 muestras por sesión, para obtener 1.998 g de suelo (0.666 g x 3).



Figura 4.58 Imágenes del carrusel del sistema digestión y los reactores de teflón con sus accesorios, previos al proceso de digestión por microondas

Las muestras se sometieron a digestión húmeda con ácidos en el microondas. Se añadieron 8 ml de ácido nítrico, 5 ml de clorhídrico y 3 ml de fluorhídrico concentrados a cada tubo empleando la rutina de temperatura, presión y rampas indicadas en el equipo y que consigue una disolución total de las muestras (**Figura 4.58**). Una vez digeridas, las muestras se llevaron a sequedad en vasos de PTFE para evaporar los ácidos en un baño de arena. En esta etapa se consigue una total eliminación de los ácidos y componentes volátiles (**Figura 4.59**). Al eliminar en este proceso el ácido fluorhídrico las muestras se pueden transvasar a material de vidrio más fácilmente manipulable. Al residuo que se obtiene después de esta primera evaporación, se le añade 10 ml de ácido nítrico

concentrado, llevando a sequedad por segunda vez y obteniendo sales nitradas fácilmente solubles. La fase final consistió en añadir a este residuo, 15 ml de una disolución de HNO_3 3M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M. Una vez fría la disolución, se transfirió a un tubo de centrifuga de 50 ml agitándose vigorosamente y centrifugando las muestras a 3500 rpm durante 15 min.



Figura 4.59 Cama de arena para evaporar los ácidos después de la digestión de la muestra

Etapa de separación. Se pre-acondiciona una columna con resina de extracción cromatográfica UTEVA[®] con 5 ml de HNO_3 3M. La disolución procedente de los tubos de centrifuga se traspasa a la columna, dejando efluir a través de ella por gravedad. En esta etapa el uranio se retiene en la resina. Una vez que se ha recogido el eluyente, se añaden 15 ml de HNO_3 8M a cada columna. Esta última disolución elimina los isótopos del polonio, incluyendo ^{210}Po que interfiere en la medida del ^{232}U por espectrometría alfa. Las partículas alfa emitidas por el trazador de ^{232}U y por el ^{210}Po se emiten a 5.320 y 5.307 MeV respectivamente, energías muy cercanas siendo por tanto el ^{210}Po un interferente espectrográfico.

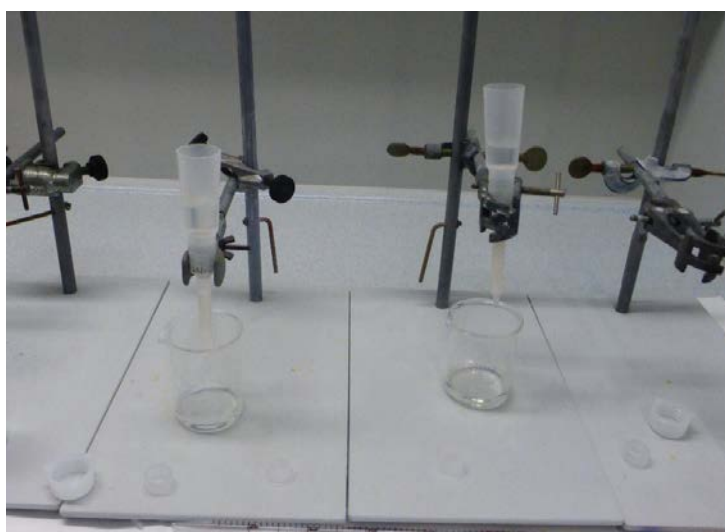


Figura 4.60 Columnas de separación radioquímica UTEVA para separación de Uranio por gravedad.

El Th y Np se eliminan parcialmente de la resina añadiendo 5 ml de HCl 9M a la columna y dejando drenar la disolución. Este lavado consigue un medio clorado en la resina. Las

trazas de plutonio, neptunio y torio que no se hubieran eliminado en pasos anteriores desaparecen al añadir a la columna 20 ml de ácido oxálico-5M/HCl 0.05M. El uranio se eluye de la resina con 15 ml de HCl 1M (**Figura 4.60**).

Etapa de electro-depósito. La disolución que contiene el uranio se lleva a sequedad una vez que se han adicionado 5 ml de HNO₃. El residuo obtenido se trata con 2 ml de NaHSO₄ 0.34 M/H₂SO₄ 1M y 5 ml de HNO₃ concentrado y se evapora lentamente hasta sequedad evitando su ebullición. La etapa final consiste en añadir 10 ml de solución electrolítica, que es en una disolución de (NH₄)₂SO₄ 1M ajustada a pH 3.5.

Una vez transferida la muestra a la celda de electrodeposición, se agregan 4 gotas de azul de timol e hidróxido amónico hasta alcanzar un viraje del indicado a color salmón o un pH aproximado entre 2 y 3. La distancia entre el disco de acero que contiene la muestra y el electrodo de platino, se ha optimizado, estando la muestra y el electrodo separados a una altura de 8 mm. La corriente aplicada fue de 600 mA durante 90 minutos.

Una vez finalizado este tiempo se adiciona 1 ml de hidróxido amónico, continuándose el paso de corriente durante 1 minuto más. Una vez transcurrido este tiempo se detiene el paso de la corriente (**Figura 4.61**). La disolución de la celda se desecha y se lava el disco (que contiene el uranio) 3 veces con NH₄OH 0.15M. Se desensambla la celda y el disco de acero se lava con alcohol etílico. El disco se seca en una estufa a temperatura controlada 80°C durante 15 minutos para fijar el electrodepósito.

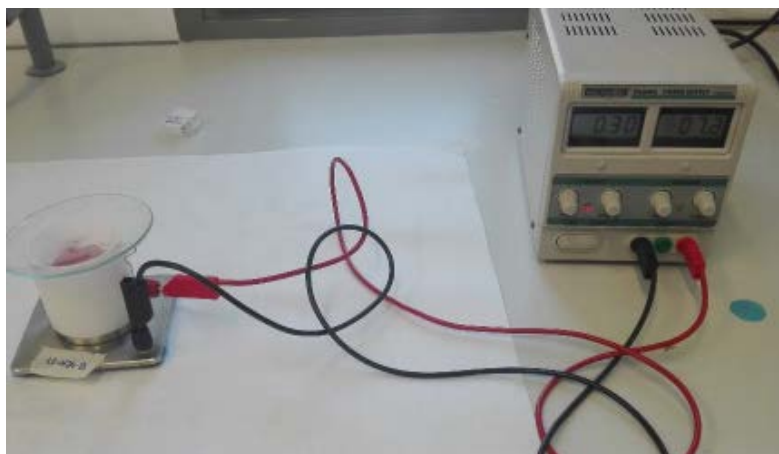


Figura 4.61 Celda de electrodeposición y fuente de poder

Etapa de medida. El sistema de espectrometría alfa se calibró en eficiencia y energía con una fuente triple certificada de ²³³U +²³⁹Pu +²⁴¹Am con una actividad alfa total de 78.3 ± 1.6 Bq.

El fondo de los detectores -utilizados para la cuantificación del uranio- se determinó contando cada una de las cámaras durante 300000 segundos, con un disco de acero limpio en su interior colocado a la misma altura que se sitúa la muestra.

Los discos que contienen el uranio de las muestras de suelo se cuentan en una cámara al vacío en el sistema de espectrometría alfa, durante 300000 segundos, a una distancia de 15 mm del detector. Los datos obtenidos en las medidas se utilizan para su cuantificación.

Etapa de cálculos. Primero calculamos la eficiencia (ϵ) de cada detector (ecuación (4.13):

$$\epsilon = \frac{(CT_{fc}) - (CF)}{(TC_{fc})} \quad (4.13)$$

Donde:

CT_{fc} = Cuentas totales de la fuente certificada
 CF = Cuentas de fondo en los picos de la fuente certificada
 TC_{fc} = Tiempo de conteo de la fuente certificada
 A_{fc} = Actividad certificada de la fuente

La incertidumbre asociada a esta eficiencia (u_{ε}) es como sigue (ecuación (4.14):

$$u_{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{CT_{fc}}}{CT_{fc}}\right)^2 + (\varepsilon) \left(\frac{u_{fc}}{A_{fc}}\right)^2} \quad (4.14)$$

u_{ε} = Incertidumbre de la eficiencia
 u_{fc} = Incertidumbre de la fuente certificada
 A_{fc} = Actividad de la fuente certificada

El rendimiento químico (Rq_t) en tanto por uno del proceso analítico se cuantifica de la siguiente manera (4.15):

$$Rq_t = \frac{C_t - CF_t}{\varepsilon \cdot T_m \cdot A_t \cdot V_t} \quad (4.15)$$

C_t = Cuentas en el pico del trazador (Bq)
 CF_t = Cuentas de fondo del pico del trazador (Bq)
 T_m = tiempo de conteo en s de la muestra
 A_t = Actividad añadida de trazador Bq
 V_t = Cantidad añadida de trazador en ml
 ε = Eficiencia

La incertidumbre asociada a este rendimiento químico (u_{Rq}) se calcula con la ecuación (4.16):

$$u_{Rq} = Rq \sqrt{\frac{(C_t + CF_t)}{(C_t - CF_t)} + \frac{1}{C_{FC}} + (u_t)^2 + \left(\frac{u_{FC}}{A_{FC}}\right) + \left(\frac{u_{At}}{A_T}\right)^2} \quad (4.16)$$

u_{Rq} = Incertidumbre del rendimiento químico
 C_t = Cuentas del trazador
 CF_t = Cuentas fondo del trazador
 C_{FC} = Cuentas de la fuente calibrada
 u_t = incertidumbre del trazador añadido
 u_{FC} = incertidumbre de la fuente calibrada
 A_{FC} = Actividad de la fuente calibrada
 u_{At} = Incertidumbre de la actividad del trazador
 A_T = actividad del trazador

El cálculo de la *concentración de actividad* de cada uno de los isótopos de uranio con tiempos de recuento de fondo y muestras iguales, se calcula con la fórmula ((4.17)(ej. ^{238}U):

$$A_{238U} = \frac{CT_{238U} - CF_{238U}}{CT_{232U} - CF_{232U}} * (A_{232U}) * V_{232U} * \frac{1}{V_m} \quad (4.17)$$

Donde:

A_{238U} = Concentración de Actividad de U – 238
 CT_{238U} = Cuentas totales de U – 238
 CF_{238U} = Cuentas de fondo del U – 238
 CT_{232U} = Cuentas totales del trazador

$CF_{232U} = \text{Cuentas de fondo del trazador}$
 $A_{232U} = \text{Actividad a\u00f1adida de trazador } \frac{Bq}{mL}$
 $V_{232U} = \text{Volumen a\u00f1adido de trazador } mL$
 $V_m = \text{Volumen de muestra } mL$

Para el caso de tiempos de recuento de fondo y muestras diferentes, empleamos la ecuaci\u00f3n (4.18):

$$A_{238U} = \frac{CT_{238U} - \left(CF_{238U} * \frac{t}{t_0}\right)}{CT_{232U} - \left(CF_{232U} * \frac{t}{t_0}\right)} * (A_{232U}) * V_{232U} * \frac{1}{V_m} \quad (4.18)$$

$t = \text{T tiempo de conteo de la muestra}$
 $t_0 = \text{T tiempo de conteo del fondo}$

C\u00e1lculo de incertidumbre de la concentraci\u00f3n de actividad (A_{238U}) (ecuaci\u00f3n (4.19):

$$(A_{238U}) = A_{238U} \sqrt{\frac{C_{238U} + \left(\frac{t}{t_0}\right)^2 CF_{238U}}{\left(C_{238U} - CF_{238U} \left(\frac{t}{t_0}\right)\right)^2} + \left[\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_t)}{V_t}\right)^2 + \left(\frac{u(A_t)}{A_t}\right)^2 + \left(\frac{C_{232U} + \left(\frac{t}{t_0}\right)^2 CF_{232U}}{\left(C_{232U} - CF_{232U} \left(\frac{t}{t_0}\right)\right)^2}\right)^2 \right]} \quad (4.19)$$

$u(A_{238U}) = \text{incertidumbre de la actividad del } U - 238$
 $u(V) = \text{incertidumbre del volumen de la muestra}$
 $u(A_t) = \text{incertidumbre de la actividad del trazador}$

Los L\u00edmites Caracter\u00edsticos para cada is\u00f3topo se definen como:

- Umbral de decisi\u00f3n del mensurando, y^* , se define como el valor fijo del mensurando que si es excedido por el resultado de una medida real se decide que el efecto f\u00edsico est\u00e1 presente.
- L\u00edmite de detecci\u00f3n del mensurando, $y^\#$, valor m\u00e1s peque\u00f1o del mensurando, que es detectable por el m\u00e9todo de medida y en el que el 95% de la actividad medida se encuentra por encima del valor de fondo.

El umbral de decisi\u00f3n (y^*) se calcula mediante la ecuaci\u00f3n (4.20):

$$y^* = k_{1-\alpha}(w) \sqrt{x_2 f (1 + f^2)} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned}
k_{1-\alpha} &= 1.65 \\
w &= \frac{A_{232U} * V_{232U}}{C_{232U} - CF_{232U} * f} * \frac{1}{V_m} \\
f &= \frac{t}{t_0} = 1 \\
x_2 &= CF_{238U} \\
x_1 &= C_{238U} \\
y &= (x_1 - x_2 * f) * w
\end{aligned}$$

El l\u00edmite de detecci\u00f3n ($y^\#$) se cuantifica con la ecuaci\u00f3n (4.21):

$$y^\# = \frac{2k_{1-\alpha} * (y^*) + \left(\frac{A_{232U} * V_{232U}}{C_{232U} - CF_{232U} * f} * \frac{1}{V_m}\right) k_{1-\beta}^2}{1 - k_{1-\beta}^2 \left[\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_t)}{V_t}\right)^2 + \left(\frac{u(A_t)}{A_t}\right)^2 + \frac{C_{232U} + f * CF_{232U}}{\left(C_{232U} - f * CF_{232U}\right)^2} \right]} \quad (4.21)$$

La concentración de actividad calculada mediante espectrometría alfa tiene que ser comparada con los resultados de concentración másica de otras técnicas instrumentales. La transformación de la concentración de actividad a esta concentración másica se realiza transformando la actividad, A en masa, M , siguiendo la definición de actividad de un radionúclido (4.22) [57]:

$$A = n \cdot \lambda = \frac{N_A(\text{átomos/mol})}{AW(\text{g} \cdot \text{mol})} \cdot M(\text{g}) \cdot \frac{\text{Ln}(2)}{t_{1/2}(\text{s})} \quad (4.22)$$

Donde:

Donde:

n = número de átomos totales existentes en 1 g del isotopo que se desintegra

A = Actividad del radionúclido, Bq

N_A = Constante de Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol

AW = Peso atómico del radionúclido, g/mol

λ = constante de desintegración, $\frac{\text{desintegraciones}}{\text{átomo s}}$

$t_{1/2}$ = vida media del radionúclido, s

M = Masa del radionúclido, g

El resultado obtenido de la ecuación (4.22) proporciona unidades de actividad específica en $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. En el caso del isótopo de Uranio, ^{238}U , se transforma la expresión 4.22, considerando 1 gramo de masa (ecuación (4.23):

$$A = \frac{N_A}{AW} \cdot \frac{\text{Ln}(2)}{t_{1/2}} \cdot M = \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{238.02} \cdot \frac{0.6931}{4.468 \cdot 10^9 \cdot 365.25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} \cdot M \quad (4.23)$$

$$A = 12436.8 \cdot M$$

El factor de conversión para ^{238}U en concentración másica de la muestra de 1 kg:

$$12.346 \text{ Bq kg}^{-1} = 1 \text{ mg kg}^{-1}$$

El factor de conversión del ^{235}U siguiendo el mismo procedimiento es:

$$80.286 \text{ Bq kg}^{-1} = 1 \text{ mg kg}^{-1}$$

y para el ^{234}U , el factor de conversión es:

$$79950.61 \text{ Bq kg}^{-1} = 1 \text{ mg kg}^{-1}$$

El factor de conversión para el ^{232}Th se obtiene de la misma manera que la expresión 4.23 pero con sus constantes características (ecuación(4.24):

$$A = \frac{N_A}{AW} \cdot \frac{\text{Ln}(2)}{T_{1/2}} \cdot M = \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{232.038} \cdot \frac{0.6931}{1.40510^{10} \cdot 365.25 \cdot 24 \cdot 3600} \cdot M \quad (4.24)$$

El factor de conversión de actividad a masa para torio es:

$$A = 4023.133 \cdot M$$

Verificación del procedimiento. El procedimiento de análisis, resumido en el apartado 4.9.2., se aplicó a dos materiales de referencia certificados de suelos: el CRM IAEA-312 y el GSS-2, (**C**ertified **R**eference **M**aterial, CRM siglas en inglés). Estos materiales se utilizaron tanto para el análisis de U y Th por espectrometría alfa como para su determinación mediante las otras técnicas instrumentales de este trabajo. Los resultados obtenidos en estos materiales con las diferentes técnicas instrumentales se utilizan como control de calidad del trabajo analítico realizado en el laboratorio para todas ellas.

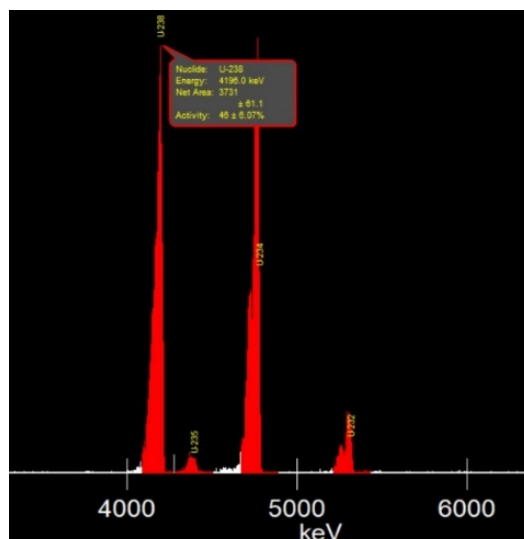


Figura 4.62 Espectro obtenido de la medición del CRM IAEA-312, mostrando los picos de los isotopos naturales de ^{nat}U y del ^{232}U utilizado como trazador

En la **Figura 4.62** y **Figura 4.63** se muestran los espectros obtenidos de uranio correspondientes a los CRM IAEA-312 y GSS-2, respectivamente.

Tabla 4.33 Resultados de los análisis de uranio y torio del CRM IAEA-312 por espectrometría alfa

Radionúclido	Resultados Laboratorio LTI		Resultados certificados	
	CRM IAEA-312		CRM IAEA-312	
	C_m ($mg \cdot Kg^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($mg \cdot Kg^{-1}$)	C_{CRM} ($mg \cdot Kg^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($mg \cdot Kg^{-1}$)
U	15.4	11.9 - 18.9	16.5	15.7 - 17.4
Th	100.5	80.9 - 120.1	91.4	81.3 - 101.5

Los certificados de este material de referencia, además de proporcionar el resultado en masa ($mg \cdot Kg^{-1}$) del isótopo a determinar con un intervalo de confianza del 95%, especifican la procedencia de la muestra, su pretratamiento (% de humedad, molienda, tamizado) y cómo han sido irradiadas para evitar la acción microbiana y conseguir la estabilidad del material a largo plazo.

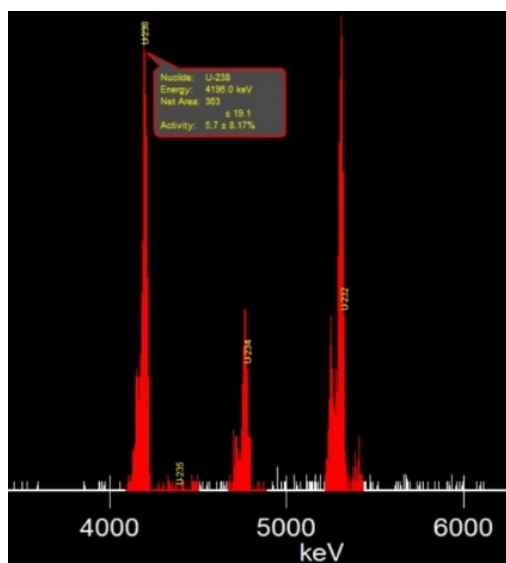


Figura 4.63 Espectro obtenido de la medición del CRM GSS-2, mostrando los picos de los isotopos naturales de uranio ^{nat}U y de ^{232}U utilizado como trazador

Las **Tabla 4.33** y **Tabla 4.34** muestran los valores obtenidos durante la medida de los CRM IAEA-312 y GSS-2, además de los valores certificados para uranio y torio.

Los valores obtenidos de los dos CRM en nuestros laboratorios están prácticamente dentro del intervalo de confianza en uranio y torio.

Tabla 4.34 Resultados de los análisis de uranio y torio del CRM GSS-2 por espectrometría alfa

Radionúclido	Resultados Laboratorio UVA		Resultados certificados	
	CRM GSS-2		CRM GSS-2	
	C_m ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	C_{CRM} ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	Intervalo de confianza del 95% ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)
U	1.8	1.3 – 2.3	1.4	1.1 – 1.7
Th	17.2	14.4 – 19.8	16.6	15.8 – 17.4

4.9.3 Torio.

Procedimiento analítico

Etapa de Digestión. La digestión húmeda de la muestras de suelo, se realiza con el mismo procedimiento de digestión que el uranio (4.9.2), una vez secas y calcinadas en mufla a 600 °C para eliminar materia orgánica.

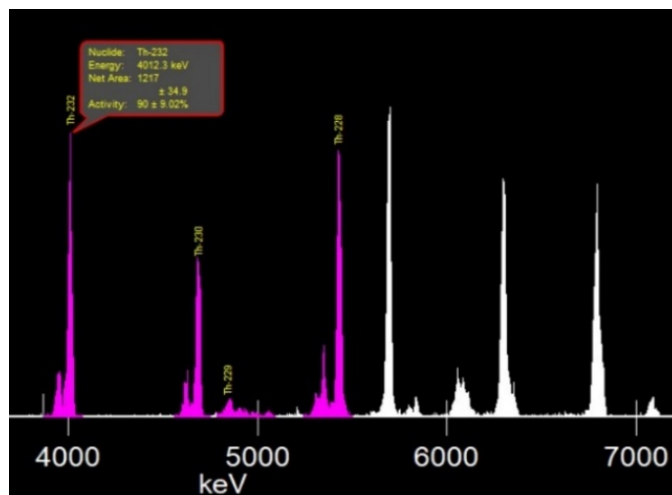


Figura 4.64 Espectro obtenido de la medición del CRM IAEA-312, mostrando los picos de los isotopos naturales de torio (^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th) y de ^{229}Th utilizado como trazador. También se observan los picos de los hijos del trazador en color blanco.

Etapa de separación. Se acondiciona la resina TEVA (10 g) contenida en el cartucho de separación con 5 ml de HNO_3 3M. Al contener gran cantidad de resina se debe utilizar vacío para lograr una velocidad de flujo adecuada (1-2 ml/min). Una vez acondicionada la resina en este medio nítrico, se transfiere la disolución (que contiene la muestra de suelo digerida) al depósito del cartucho TEVA. El Th en este medio se retiene en la resina. El lavado de la resina se realiza con 5 ml de 3M HNO_3 , eliminándose en esta etapa el uranio, americio y neptunio (V). Se corta el vacío y se desechan los efluentes.

Se agregan 30 ml de HNO_3 3M al cartucho TEVA. Luego, activar el vacío. Permitir que la solución pase completamente a través del cartucho de TEVA a 1-2 mL/min. Desactivar el vacío y desechar el eluido. Posteriormente se añade 15 ml de HCl 9M al cartucho TEVA para eluir el torio activando el vacío.

Etapa de electrodeposición. Se emplea la misma técnica y los mismos reactivos que la utilizada en el apartado 4.9.2 de electrodeposición de uranio. El disco obtenido se muestra en la **Figura 4.65**.



Figura 4.65 Disco de acero inoxidable con la muestra después del proceso de electrodeposición de torio.

Etapa de medida. La calibración y método de recuento es el mismo que el utilizado en el apartado 4.9.2.

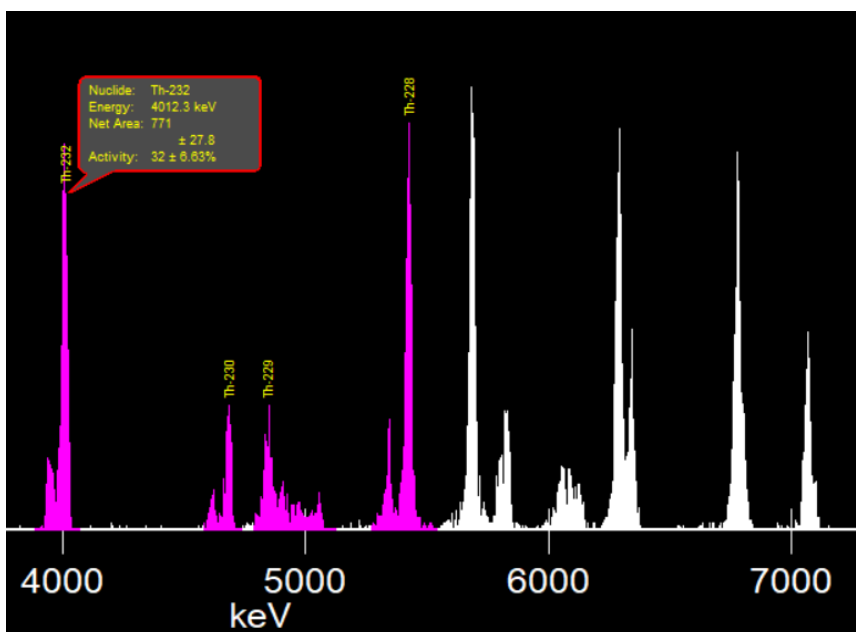


Figura 4.66 Espectro obtenido de la medición del CRM GSS-2, mostrando los picos de los isotopos naturales de torio $^{232,230,238}\text{Th}$ y de ^{229}Th utilizado como trazador. También se observan los picos de los hijos del trazador en color blanco.

Validación del procedimiento. Se aplicó el procedimiento experimental explicado en el apartado 4.9.2.

En la **Figura 4.64** y **Figura 4.66** se muestran los espectros obtenidos de torio correspondientes a los CRM IAEA-312 y GSS-2 empleados como material certificado de referencia.

Los valores obtenidos de torio en las medidas de los materiales certificados se muestran la **Tabla 4.33** y **Tabla 4.34** que también incluyen al valor certificado de cada uno de los materiales de referencia.

4.9.4 Técnicas de simulación de los límites característicos cuando se utiliza ^{229}Th como trazador.

En este apartado se describe de manera resumida las técnicas empleadas en este trabajo para calcular la sensibilidad del método de medida del torio, conociendo la contribución que el trazador utilizado ^{229}Th realiza en la región de medida del ^{230}Th . Los programas de uso comercial no introducen estas modificaciones para el cálculo del límite de detección

teniendo una tendencia a generar más falsos positivos. La observación del fenómeno de colas de baja energía “taildown” del ^{229}Th en la región del ^{230}Th se ha realizado con el software suma-alfa, capaz de adicionar espectros energía por energía. La visualización del límite de detección en varias condiciones (aumentando la concentración de trazador, variando el tiempo de medida de la muestra y del fondo del detector, infiriendo que en la zona del ^{230}Th aparezca un recuento bajo de cuentas) se realizó en VBA (Visual Basic for Applications) en Excel®. Los límites característicos: umbral de decisión y límite de detección se calculan con fórmulas matemáticas deducidas para cada caso posible y varias condiciones del denominado “taildown”.

a) Procedimiento de medida de isótopos de Torio por espectrometría alfa en muestras ambientales

El análisis de muestras ambientales de los isótopos por espectrometría alfa se ha realizado por el procedimiento analítico normalizado del CIEMAT utilizando trazador de ^{229}Th preparado por el departamento de Metrología del CIEMAT trazado al Sistema Internacional de Unidades (SI). Los espectros obtenidos de fondo en los detectores y del blanco realizado con el trazador de ^{229}Th se han tratado de dos maneras: a) integrando manualmente espectro a espectro en los canales correspondientes a las regiones de interés (ROI) de las energías de ^{230}Th y ^{229}Th y b) integrando con el ROI automático del programa GENIE que selecciona las regiones de interés espectro por espectro. Estos datos se comparan con los resultados que se obtienen adicionando todos los espectros de los fondos de los detectores y del blanco y aplicando al “espectro-suma” los mismos dos métodos de cálculo: i) manualmente seleccionando la zona los ROI por su energía y ii) con la programación GENIE seleccionando los ROI automáticamente.

a) Método de cuantificación de las emisiones de ^{229}Th que influyen en el ROI del ^{230}Th

- 1) una zona de poca influencia (tailing overlapping) donde una mala resolución (Resolución >110 KeV) puede influir en el fondo obtenido en el ROI del ^{230}Th con un máximo del 2.555 % de la actividad total del ^{229}Th y
- 2) un “taildown” donde existe al menos un 0.431 % de la actividad total del ^{229}Th que estaría en la zona de energía del ^{230}Th .

Conociendo este aspecto y aplicando la programación “suma-alfa” a medidas reales de fondos y blancos, se obtiene un porcentaje real de la cantidad del trazador que se introduce en la zona del ^{230}Th . Disponiendo de esta manera de un rango de contribución al fondo en el pico de emisión del ^{230}Th aplicable a la cuantificación de los límites característicos

a) Método de cálculo de los límites característicos para la determinación del ^{230}Th .

Los casos posibles que se han considerado -en este trabajo- para el cálculo de los límites característicos son cuatro.

Los casos A) y B) no consideran ninguna influencia del trazador en el fondo del ^{230}Th y que el fondo existente del ^{230}Th es del detector. El caso A) considera que el tiempo de medida de la muestra y del fondo del detector es el mismo y el Caso B) considera que estos tiempos son diferentes.

Los casos C) y D) consideran una posible influencia del trazador en el fondo del ^{230}Th , existiendo dos contribuciones a ese fondo: la del detector y la del porcentaje que se considere que contribuye el ^{229}Th al pico del ^{230}Th . El caso C) considera que el tiempo de medida de la muestra y del fondo del detector es el mismo y el Caso D) considera que estos tiempos son diferentes.

Los analistas cuando determinan la concentración de actividad y los límites de detección a través de software de tratamiento de espectros consideran sólo el caso A) y B) no teniendo en cuenta el efecto del trazador en la determinación del ^{230}Th y/o si el recuento del fondo se hace en el mismo tiempo o no de la muestra (C y D).

Tabla 4.35 Energía de partículas alfa para cada isótopo y porcentaje de intensidad.

Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)
^{230}Th		^{229}Th		^{232}Th		^{228}Th	
4687	76.3	5078	0.05	4012.3	78.2	5423.15	72.2
4620.5	23.4	5053	6.6	3947.2	21.7	5340.36	27.2
4479.8	0.12	5047	0.2	3811.1	0.069	5211	0.42
4438.4	0.03	5036	0.24			5173	0.227
4371.8	0.001	5023	0.009				
		5009	0.09				
		4978.5	3.17				
		4967.5	5.97				
		4930	0.16				
		4901	10.2				
		4865	0.03				
		4861	0.28				
		4852	0.03				
		4845.3	55.6				
		4838	5				
		4833	0.29				
		4814.6	9.3				
		4809	0.22				
		4797.8	1.5				
		4761	1				
		4754	0.05				
		4748	0.005				
		4737	0.01				
		4694	0.12				
		4690	0.23				
		4667	0.001				
		4608	0.05				
		4599	0.02				
		4484	0.03				
		4478	0.005				

Caso A)

Formulación de los límites característicos sin influencia del trazador con tiempos de medida iguales de la muestra y el fondo del detector.

$$A_{230\text{Th}} = \frac{A_{229\text{Th}} \cdot V_{229\text{Th}}}{m} \frac{C_{230\text{Th}} - CF_{230\text{Th}}}{C_{229\text{Th}} - CF_{229\text{Th}}} \quad (4.25)$$

Donde: A_{230Th} es la concentración de actividad del isótopo a medir expresada en $Bq \cdot L^{-1}$ o $Bq \cdot m^{-3}$ cuando se analizan muestras líquidas o aerosoles respectivamente o $Bq \cdot Kg^{-1}$ cuando se analizan sólidas; C_{230Th} = cuentas totales en el pico del isótopo a determinar emisor alfa en el tiempo de medida de la muestra; CF_{230Th} = cuentas totales de fondo en el pico del isótopo a determinar en el tiempo de medida de la muestra; CF_{229Th} = cuentas totales en el pico del trazador añadido emisor alfa en el tiempo de medida de la muestra; CF_{229Th} = cuentas en el pico del trazador de fondo en el tiempo de medida de la muestra; A_{229Th} = actividad del trazador añadido expresada en $Bq \cdot mL^{-1}$; V_{229Th} = volumen de trazador expresado en mL y m = cantidad de muestra analizada en Kg (masa de muestra sólida); L (liquido) y m^3 (aerosol); $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1.65$ cuartil de la distribución estándar para un 95% de probabilidad $\alpha = \beta = 0.05$; $u(m)$ = incertidumbre de la masa/volumen/ m^3 de la cantidad de muestra utilizada en el análisis; $u(V_{229Th})$ = incertidumbre del volumen de la cantidad de trazador añadida; $u(A_{229Th})$ = incertidumbre de la concentración de actividad del trazador ^{229}Th añadido.

Siendo el umbral de decisión para este caso A_{230Th}^* y el límite de detección $A_{230Th}^\#$:

$$A_{230Th}^* = k_{1-\alpha} \cdot w \sqrt{2 \cdot CF_{230Th}} \quad (4.26)$$

$$A_{230Th}^\# = \frac{2A_{230Th}^* + k_{1-\alpha}^2 w}{1 - k_{1-\beta}^2 \left(\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{229Th})}{V_{229Th}} \right)^2 + \left(\frac{u(A_{229Th})}{A_{229Th}} \right)^2 + \frac{(C_{229Th} + CF_{229Th})}{(C_{229Th} - CF_{229Th})^2} \right)} \quad (4.27)$$

y el valor de w :

$$w = \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \frac{1}{C_{229Th} - CF_{229Th}} \quad (4.28)$$

Caso B)

Formulación de los límites característicos sin influencia del trazador con tiempos de medida diferentes de la muestra y el fondo del detector.

$$A_{230Th} = \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \frac{C_{230Th}(t_m) - \left(CF_{230Th}(t_0) \cdot \frac{t_m}{t_0} \right)}{C_{229Th}(t_m) - \left(CF_{229Th}(t_0) \cdot \frac{t_m}{t_0} \right)} \quad (4.29)$$

Donde: t_m = tiempo de medida de la muestra; t_0 = tiempo de medida del fondo; f = relación entre el tiempo de medida de la muestra y el del fondo; $C_{230Th}(t_m)$ = cuentas totales de ^{230}Th en su ROI en el tiempo de medida de la muestra; $C_{229Th}(t_m)$ = cuentas totales de ^{229}Th en su ROI en el tiempo de medida de la muestra; $CF_{230Th}(t_0)$ = cuentas totales de fondo en el ROI del ^{230}Th el tiempo de medida del fondo t_0 ; $CF_{229Th}(t_0)$ = cuentas totales de fondo en el ROI del ^{229}Th el tiempo de medida del fondo t_0 .

Siendo el umbral de decisión para este caso A_{230Th}^* y el límite de detección $A_{230Th}^\#$:

$$f = \frac{t_m}{t_0} \quad (4.30)$$

$$A_{230Th}^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{CF_{230Th}(t_0)(f + f^2)} \quad (4.31)$$

y el valor de w :

$$w = \frac{1}{m} \cdot \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{C_{229Th}(t_m) - (CF_{229Th}(t_0)f)} \quad (4.32)$$

$$A_{230Th}^{\#} = \frac{2A_{230Th}^* + k^2_{1-\beta}w}{1 - k_{1-\beta}^2 \left(\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{229Th})}{V_{229Th}} \right)^2 + \left(\frac{u(A_{229Th})}{A_{229Th}} \right)^2 + \frac{(C_{229Th}(t_m) + CF_{229Th}(t_0)f^2)}{(C_{229Th}(t_m) - CF_{229Th}(t_0)f)^2} \right)} \quad (4.33)$$

Caso C)

Formulación de los límites característicos con influencia del trazador con tiempos de medida iguales de la muestra y el fondo del detector.

$$A_{230Th} = \frac{C_{230Th} - (C_{229Th} \cdot k + CF_{230Th})}{C_{229Th} - CF_{229Th}} \cdot \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \quad (4.34)$$

Donde: k = porcentaje de la emisión en tanto por uno del ^{229}Th que coincide con el ^{230}Th (puede tomar los valores deseados desde un mínimo 0.00431 a un máximo que establezcamos) de las cuentas totales en el ROI del ^{229}Th

Siendo el valor de w :

$$w = \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \quad (4.35)$$

El umbral de decisión para este caso A_{230Th}^* y el límite de detección $A_{230Th}^{\#}$ toman los valores:

$$A_{230Th}^* = k_{1-\alpha} \left(\frac{w}{(C_{229Th} - CF_{229Th})} \right) \sqrt{C_{229Th}(k^2 + k) + 2CF_{230Th}} \quad (4.36)$$

$$A_{230Th}^{\#} = \frac{2A_{230Th}^* + k_{1-\beta}^2 w \cdot \frac{C_{229Th}(1 + 2k) - CF_{229Th}}{(C_{229Th} - CF_{229Th})^2}}{1 - k_{1-\beta}^2 \left(\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{229Th})}{V_{229Th}} \right)^2 + \left(\frac{u(A_{229Th})}{A_{229Th}} \right)^2 + \frac{C_{229Th} + CF_{229Th}}{(C_{229Th} - CF_{229Th})^2} \right)} \quad (4.37)$$

Caso D)

Formulación de los límites característicos con influencia del trazador con tiempos de medida diferentes de la muestra y el fondo del detector.

Siendo el valor de la concentración de actividad:

$$A_{230Th} = \frac{C_{230Th}(t_m) - (C_{229Th}(t_m) \cdot k + CF_{230Th}(t_0) \cdot f)}{C_{229Th}(t_m) - CF_{229Th}(t_0) \cdot f} \cdot \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \quad (4.38)$$

Y considerando el valor de w :

$$w = \frac{A_{229Th} \cdot V_{229Th}}{m} \quad (4.39)$$

El umbral de decisión para este caso A_{230Th}^* y el límite de detección $A_{230Th}^\#$ toman los valores:

$$A_{230Th}^* = k_{1-\alpha} \left(\frac{w}{(C_{229Th}(t_m) - CF_{229Th}(t_0) \cdot f)} \right) \sqrt{C_{229Th}(t_m)(k^2 + k) + CF_{230Th}(t_0)(f^2 + f)} \quad (4.40)$$

El límite de detección:

$$A_{230Th}^\# = \frac{2 \cdot A_{230Th}^* + \left(w \cdot k_{1-\alpha}^2 \frac{C_{229Th}(t_m)(1+2k) - CF_{229Th}(t_0)f}{(C_{229Th}(t_m) - CF_{229Th}(t_0) \cdot f)^2} \right)}{\left(1 - \left(k_{1-\alpha}^2 \left(\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{229Th})}{V_{229Th}} \right)^2 + \left(\frac{u(A_{229Th})}{A_{229Th}} \right)^2 + \frac{C_{229Th}(t_m) + CF_{229Th}(t_0)f^2}{(C_{229Th}(t_m) - CF_{229Th}(t_0) \cdot f)^2} \right) \right) \right)}; f = \frac{t_m}{t_0}; k = 0,0041 \quad (4.41)$$

b) *Programación VBA en Excel[®] para la evaluación de límites característicos realistas*

La formulación de los límites característicos se ha descrito en el apartado anterior y el procedimiento, que permite ordenar los datos producidos y generar los gráficos correspondientes, se describe en la **Figura 4.67**.

Una muestra real se mide en unas condiciones definidas por el procedimiento:

- cantidad de trazador ^{229}Th conocida (1 ml de un disolución patrón de 0.059 Bq·ml⁻¹);
- tiempo de medida de la muestra y el fondo 700 000 s;
- empleo de un espectro de fondo del mismo detector de medida de la muestra y
- tamaño de la muestra 1 m³. La misma programación se podría emplear para muestras: sólidas, líquidas, etc.

El tratamiento de datos se hace de la siguiente manera:

- Se infiere -para la misma muestra- que al añadir diferentes cantidades de trazador (5802 Cuentas totales para 1 ml de trazador caso real) se obtendrían un número de cuentas proporcional al de la medida (p.e: 580.2 Cuentas totales para 0.1 ml de trazador en este caso).
- Se infiere que las cuentas obtenidas en otros tiempos de medida que no sean los establecidos (700 000 s) para el fondo del detector en los picos de interés son proporcionales a éstos. (p.e.: si se han obtenido para el ^{229}Th en ese tiempo de recuento 19 cuentas en el doble de tiempo se hubieran obtenido 38 cuentas). Es decir, las cuentas inferidas se multiplican por un factor de proporcionalidad. Esta simulación se hace para establecer el límite de detección dependiendo de la cantidad de trazador en la formulación para los cuatro casos [ver c) *Método de cálculo*]. **Figura 5.68** (casos A, B (sin tailing), casos C y D) con el menor “tailing”.

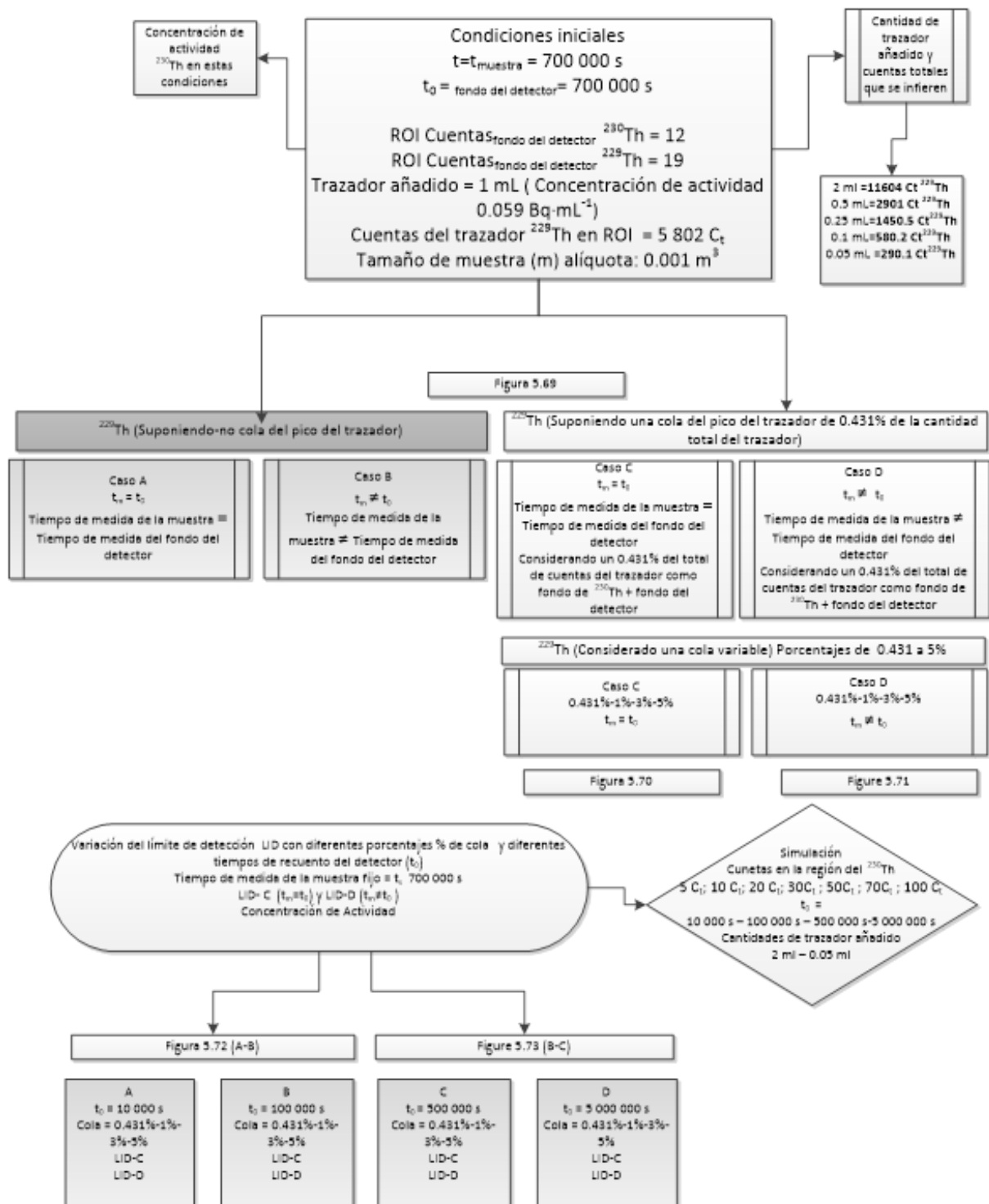


Figura 4.67 Procedimiento que permite ordenar los datos producidos y generar los gráficos.

- 1) La **Figura 5.69** y **Figura 5.70** corresponden al caso real de obtener diferentes “tailings” para los casos C) y D) para tiempos de recuento iguales y diferentes muestra/fondo.
- 2) Se infiere que en una muestra real existan concentraciones muy bajas de ^{230}Th que den lugar a recuentos totales crecientes de ^{230}Th (5, 10, 20, 30, 50, 70 y 100 CT) en un mismo tiempo de recuento, calculándose las concentraciones de actividad obtenida considerando la cantidad de trazador añadida y la sensibilidad para tiempo diferentes de medida de fondo (10 000 a 5 000 000) para varias situaciones de tailing (**Figura 5.71** y **Figura 5.72**).

4.10 Herramientas Quimiométricas

- Técnicas multivariantes

Los datos experimentales de naturaleza multivariante, en los que se determinan distintas variables (elementos químicos) sobre diferentes objetos (muestras de suelo) y que dan lugar a matrices bidimensionales (muestras x elementos) se pueden estudiar y visualizar de forma conjunta y sencilla por medio de técnicas estadísticas o quimiométricas multivariantes, que permiten visualizar conjuntamente la información presente en la matriz de datos, permitiendo extraer información no asequible a primera vista. En este trabajo, se han utilizado dos de los procedimientos más habituales; el Análisis en Componentes Principales (A.C.P.) y el Análisis de Conglomerados (A.C.) cuyo fundamento se resume brevemente a continuación [58][59][60].

4.10.1 Análisis en Componentes Principales

El Análisis en Componentes Principales (A.C.P.) es uno de los procedimientos más utilizados para reducir la dimensión de una tabla de datos, bien procedente de una técnica analítica multivariante, o bien de la combinación de una serie de análisis individuales llevados a cabo sobre muestras idénticas. Independientemente de su origen, una tabla de esas características siempre corresponde a la determinación de diferentes variables pertenecientes a distintos objetos y en nuestro caso, la determinación de una serie de elementos en diferentes muestras.

Objeto	Variable			
	1	2	...	p
1	X ₁₁	X ₁₂	...	X _{1p}
2	X ₂₁	X ₂₂	...	X _{2p}
...
n	X _{n1}	X _{n2}	...	X _{np}

En estos casos, la información puede ponerse en forma matricial. Cada uno de los n objetos está caracterizado por un vector línea: $\mathbf{x}_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}]$ formado por los elementos x_{ij} que son los valores de las p variables, los cuales se colocan uno debajo de otro para dar lugar a una matriz \mathbf{X} de dimensiones ($n \times p$). Cada uno de esos n objetos se puede visualizar como un punto en un espacio de p dimensiones, lo cual es muy complicado de representar y comprender. El objetivo del A.C.P. es reducir la dimensionalidad de \mathbf{X} de manera que al disminuir el número de variables hasta un número $F < p$, la visualización sea más fácil.

Partimos para ello de las siguientes hipótesis (1) no todas las p variables originales determinadas experimentalmente contienen información relevante sobre los objetos y (2) algunas de ellas están correlacionadas entre sí, por lo que su eliminación o combinación hasta un número F de nuevas variables no correlacionadas entre sí (ortogonales) no implica una pérdida significativa de información. El modelo matemático que se busca es (ecuación (4.42):

$$X_{ij} = \sum_{f=1}^F u_{if} b_{fj} + e_{ij} \quad (4.42)$$

siendo F es el número de factores o componentes ortogonales significativos del modelo, que debería ser tan pequeño como fuera posible (2 ó 3). u_{if} son las puntuaciones (o scores) que toman cada una de las nuevas F variables para cada uno de los n objetos. b_{fj}

son las cargas (o *loadings*) que muestran como participa cada una de las p variables originales en las F nuevas variables, y e_{ij} es el error, es decir la cantidad de información no explicada por el modelo. Los u_{if} se agrupan en una matriz U ($n \times F$) o matriz de scores, y los b_{fj} en una matriz B ($p \times F$), por lo que el modelo en forma matricial es $X = U^T B$.

Las puntuaciones, u_{if} , se suelen denominar componentes principales, factores o variables latentes y no coinciden con las variables determinadas experimentalmente, sino que son una combinación lineal de las mismas, participando éstas últimas en las nuevas, en una cuantía que depende del grado de información que realmente aportan al conjunto de datos original. Los nuevos F componentes son además ortogonales entre sí, lo que hace que no compartan información los unos con los otros. El algoritmo utilizado por nosotros se basa en la diagonalización de la matriz de correlación R ($p \times p$), lo que implica un autoescalado previo de todas las columnas a media cero y varianza unidad que evita sesgos indeseados causados por las diferentes magnitudes de las p variables originales. Ese proceso origina los vectores y valores propios de R , siendo muy importante la magnitud de los valores p valores propios λ_j (uno por cada p variable original), pues su cuantía nos indicará la cantidad de información de la tabla original X que se ha concentrado en el factor j .

Los resultados del A.C.P. se presentan mediante una serie de gráficas. La primera es el gráfico de Scree (o de sedimentación) que muestra la importancia decreciente de cada una de las nuevas variables en la descripción de la información contenida en la tabla X en función de su valor propio λ_j . Ese gráfico ayuda a elegir los F componentes más significativos y que explican por tanto una mayor cantidad de la información original. Los gráficos de cargas o *loadings* presentan los valores b_{fj} de cada componente F y muestran la participación de las p variables originales en las nuevas F variables. Por su parte, el gráfico de puntuaciones o *scores* muestra los valores, u_{if} , que toman cada una de las nuevas variables para cada uno de los objetos.

La interpretación del A.C.P. se hace visualizando por separado o conjuntamente, los gráficos de cargas y puntuaciones. En general, las variables originales que aparezcan cercanas entre sí en el gráfico de cargas estarán muy correlacionadas entre sí, mostrando una similitud de comportamiento. Asimismo, aquellos objetos que aparezcan cercanos entre sí en el gráfico de puntuaciones se parecerán entre sí. Por el contrario, las variables u objetos que aparezcan separadas en los gráficos antedichos se parecerán muy poco entre ellos. Habitualmente, y con el fin de facilitar la interpretación, se representan únicamente los 2 o 3 primeros componentes, lo cual suele bastar para explicar una cantidad significativamente importante de información.

Las cargas y puntuaciones se pueden representar conjuntamente, en lo que se denominan gráficas bivariadas, que permiten sacar conclusiones acerca del comportamiento conjunto de objetos y variables basándonos en los conceptos de cercanía o lejanía utilizados en las gráficas de cargas y puntuaciones. Hay que tener en cuenta que cada gráfica que se construya explicará una cantidad de información que será la suma de la explicada por cada uno de los componentes representados, ya que son ortogonales. En cualquier caso, y salvo excepciones, la cantidad de información representada es inferior al 100%.

En ocasiones se aplican a los resultados del A.C.P. lo que se conoce como rotaciones, entre las que la más conocida es la rotación Varimax. En ella se sacrifica la condición de ortogonalidad en aras de encontrar factores más “limpios”, lo que suele complicar la interpretación al aumentar el número de factores o componentes significativos, ya que contienen menos variables iniciales que los factores no rotados.

El A.C.P. se viene utilizando con profusión en aquellos campos científicos como el medioambiental, en que se conocen una gran cantidad de parámetros químicos correspondientes a muchas muestras [61][62][63][64][65][66][67].

4.10.2 Análisis de Conglomerados

Se trata de un método de Reconocimiento de Pautas (*Pattern Recognition*), un conjunto de herramientas de tipo matemático y estadístico que analizan datos multivariantes del tipo X ($n \times p$), y que permiten clasificar objetos y/o variables en clases diferentes de acuerdo con su similitud. Estos métodos suelen ser divididos en dos grandes grupos en función de si se conocen o no las clases de antemano. El Análisis de Conglomerados (A.C.) es un Método de Reconocimiento no Supervisado de Pautas, MRNSP (*Non-Supervised Pattern Recognition*), y su objetivo es precisamente el visualizar la existencia de clases, que puede estar escondida en la tabla original X y que tampoco es apreciable a primera vista. La salida (output) de estos métodos es un árbol jerarquizado o dendrograma, y por eso la forma actual de referirse a ellos es la de *hierarchical clustering*.

El procedimiento se basa en agrupar los objetos o las variables en función de su similitud, cuantificada por medio del concepto de distancia, que tiene que cumplir una serie de requisitos. Así, dados dos objetos (o variables) A y B , la distancia entre ellos, d_{AB} , debe ser tal que:

$$\begin{aligned} d_{AB} &\geq 0 \\ d_{AA} &= 0 \\ d_{AB} &= d_{BA} \\ \text{Si } d_{AB} &< d_{AC} \end{aligned}$$

es preferible agrupar A y B antes que A y C

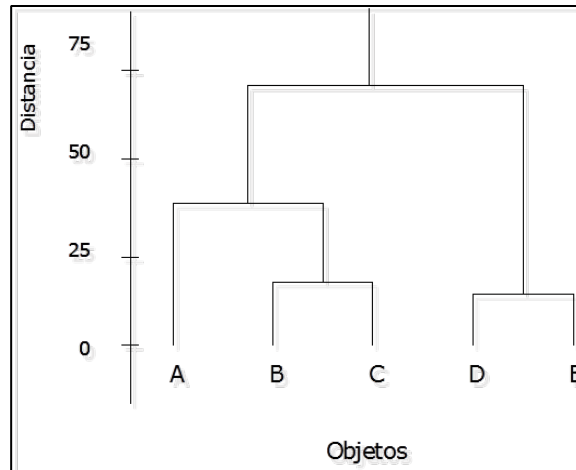
En el caso de los objetos, la más utilizada es la distancia euclídea (ecuación (4.43):

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (X_{Aj} - X_{Bj})^2} \quad (4.43)$$

En el caso de las variables la distancia se cuantifica en función del coeficiente de correlación, bajo la premisa de que dos variables que se comporten de forma similar estarán correlacionadas positivamente. Así, dadas dos variables i y j , la distancia entre ellas se puede cuantificar como (ecuación (4.44):

$$d_{ij} = 1 - r_{ij} \quad (4.44)$$

A partir de la matriz de distancias, se construye un dendrograma, diagrama en forma de árbol, en el cual los objetos o variables se van agrupando en función de su distancia. Existen diversos métodos de agrupamiento (*linkage methods*) para construir los dendrogramas [59][60], eligiéndose el que produzca los resultados más fáciles de interpretar, siendo el más útil el denominado método de Ward que produce unos dendrogramas más estilizados y sin entrecruzamiento.



Hay que resaltar el que, al contrario que en el A.C.P., la cantidad de información que se representa en un dendrograma de A.C. es siempre del 100%. La forma final del árbol dependerá del procedimiento de construcción (*linkage*), pero las conclusiones obtenidos suelen coincidir y apoyar las que se extraen a partir del A.C.P. Ambos métodos coinciden en su objetivo de presentar información multivariante de una forma visualmente comprensible, siendo la principal diferencia entre ambos el que el A.C.P. trata de buscar un modelo matemático para explicar los datos, mientras que el A.C. se limita a agruparlos en función de su similitud.

Los métodos A.C. se emplean de forma rutinaria en multitud de áreas científicas [68][69][70].

4.11 Índice de Geo-acumulación y Factor de Enriquecimiento

La contaminación del suelo por un determinado elemento tóxico puede evaluarse utilizando el Índice de Geoacumulación (I_{geo}) y Factor de Enriquecimiento (EF).

Por ejemplo, el I_{geo} de uranio en suelo superficial del estado de Zacatecas se ha calculado como (ecuación (4.45) [71][72][73]:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_U}{1.5 \times B_U} \right) \quad (4.45)$$

donde C_U es la concentración de ^{238}U en la muestra medido por espectrometría alfa, B_U es la concentración de fondo de uranio y el factor 1.5 se introduce para minimizar el efecto de las variaciones litológicas en los suelos que afectan localmente a la concentración de fondo. En este estudio, la concentración media de uranio en la corteza terrestre superior, $2.8 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$, se utilizó como valor de fondo [74][75][76] ya que la concentración promedio de uranio para el suelo del estado de Zacatecas aún no está disponible.

Según el índice de la geoacumulación calculado, el suelo se puede clasificar como [71]: <0 prácticamente no contaminado; $0-1$ no contaminado a moderadamente contaminado; $1-2$ moderadamente contaminados; $2-3$ moderadamente a fuertemente contaminado; $3-4$ fuertemente contaminados; $4-5$ fuertes a muy fuertemente contaminados; y >5 muy fuertemente contaminado.

Un índice alternativo para evaluar la contaminación del suelo por un metal es el uso del factor de enriquecimiento, que reduce el sesgo causado por el tamaño de grano y la mineralogía mediante el uso de datos normalizados [77][78][72]. El EF se calculó como (ecuación(4.46):

$$EF = \frac{\left(\frac{C_U}{C_R}\right)_{sample}}{\left(\frac{C_U}{C_R}\right)_{background}} \quad (4.46)$$

La relación de concentración de uranio y un elemento de referencia (normalización) se calculó en la muestra de suelo y se comparó con la proporción calculada a partir de las concentraciones de fondo. Los niveles de fondo de los elementos utilizados fueron estimaciones medias en la corteza continental superior [74][75][76]. Elementos conservadores como Al o Fe se han utilizado con frecuencia como elemento de referencia para la normalización geoquímica, ya que su variabilidad en la corteza superior es baja [79]. En este trabajo la variabilidad del Al (23% RSD) fue inferior a la de Fe (39%), por lo tanto, la concentración del Al se utilizó como elemento normalizador. La escala descrita por Sutherland (2000) [72] se utilizó para evaluar la contaminación del suelo por uranio: $EF < 2$, sin enriquecimiento a enriquecimiento mínimo (sin o contaminación mínima); $EF 2-5$, enriquecimiento moderado; $EF 5-20$, enriquecimiento significativo; $EF 20-40$, muy enriquecido; $EF > 40$, extremadamente alto enriquecimiento.

4.12 Costes analíticos

En esta sección se incluye la lista de precios de los costes aproximados de cada técnica analítica utilizada en este trabajo. La **Tabla 4.36** presenta los costes mínimos unitarios, estos pueden variar mucho entre laboratorios.

Tabla 4.36 Lista de precios mínimos de las técnicas empleadas en este trabajo para uranio y torio.

Elemento	XRD	XRF	ICP-OES	ICP-MS	ICP-SF-MS	a-Spec
Uranio	15 €	15 €	17 €	20 €	170 €	75 €
Torio	15 €	15 €	17 €	20 €	170 €	80 €

En la tabla anterior se observa que el coste analítico más caro es ICP-SF-MS y el más económico es XRF. Pero estos costes pueden variar mucho. Espectrometría alfa tiene un coste de 75 € para uranio, pero puede triplicarse en laboratorios acreditados. ICP-MS puede costar hasta 4 veces más el valor de esta tabla, no obstante, se pueden determinar hasta 4 elementos simultáneamente con pequeños incrementos en el precio, mismo caso para ICP-OES. Estos precios pertenecen a la determinación de uranio o torio en suelo e incluyen la preparación de la muestra desde la mineralización hasta el informe de resultados.

CAPITULO 5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen: los resultados obtenidos para cada una de las técnicas analíticas empleadas en este trabajo y las distintas pruebas estadísticas empleadas.

5.1 Simulación y optimización de los límites característicos cuando se utiliza ^{229}Th como trazador.

La espectrometría alfa, una de las técnicas analíticas empleadas en este trabajo, es considerada la más fiable para la medida de uranio y torio en suelo. Sin embargo, la determinación de los isótopos de torio resulta complicada por el inconveniente de emplear ^{229}Th como trazador, principalmente para la determinación del ^{230}Th .

En el apartado 4.9.4 se detallan las técnicas de simulación de los límites característicos para el ^{230}Th cuando las concentraciones de actividad son bajas y hay doble contribución en el fondo espectral: fondo del detector y fondo que introduce el porcentaje de cola de bajas energías en la región de interés (ROI Region of Interest) del ^{230}Th . En primer lugar, se comprueba esta contribución por integración de las cuentas en los picos de interés del ^{229}Th y del ^{230}Th de una muestra “blanco con trazador” medida en cada uno de los detectores y la integración de estos mismos picos en el espectro de cada uno de los fondos de los detectores. La integración en estas ROIs se ha realizado de dos maneras diferentes: (a) con un ROI manual y (b) con un ROI automático establecido con la programación del GENIE2K. Estas mismas secuencias (a) y (b) se han realizado para el análisis de los espectros suma de los blancos y de los fondos de los detectores. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.37**.

Tabla 5.37 Resultados del análisis de 8 espectros de una muestra negra y el fondo individual del detector y un espectro resultante después de agregar cada espectro con el software “suma-alfa”, ambos realizados mediante el ROI manual y el ROI compuesto.

	ROI Manual (a)				ROI Prefijado (b)			
	Muestra blanco		Fondo del detector		Muestra blanco		Fondo del detector	
Detectores	^{229}Th	^{230}Th	^{229}Th	^{230}Th	^{229}Th	^{230}Th	^{229}Th	^{230}Th
1A	5401	53	13	4	5091	55	7	4
1B	1932	41	20	13	1742	56	8	7
2A	5093	135	28	19	4206	25	16	7
3A	5307	111	34	17	4978	59	18	17
4A	1592	45	81	19	1534	40	30	12
5A	2482	24	5	3	2324	32	0	2
6A	3547	45	40	7	3556	39	7	16
6B	1925	41	17	6	1896	56	11	8
Total	27279	495	238	88	25327	362	97	73
Suma-alfa	24591	392	185	64	22189	434	118	73

Tabla 5.38 Porcentaje de ^{230}Th debido al uso del trazador ^{229}Th . Casos 1 y 2, sustracción de la media de las cuentas totales del fondo del detector a la media de las cuentas totales de la muestra del espectro blanco con

trazador de ^{229}Th (ROI manual y ROI prefijado) analizado espectro por espectro, y Casos 2 y 3 en los espectros suma obtenidos por medio del software suma-alfa (ROI manual y ROI prefijado).

Casos	^{230}Th	$^{230}\text{Th}(\text{Bk}^*)$	C_{Trazador}^{**}	% Trazador	% Bk^*	% Total ^{230}Th	% Cola ^{230}Th	% $^{230}\text{Th}(\text{Bk}^*)$
1	495	88	407	82	18	1.8	1.5	0.32
2	362	73	289	80	20	1.4	1.1	0.29
3	392	64	328	84	16	1.6	1.3	0.26
4	434	73	361	83	17	2.0	1.6	0.33
Media	421	75	346	82	18	1.7	1.4	0.30
u_{media}	10	4	9	5	2	0.7	0.6	0.27
u_{Ct}	21	9	19	9	4	1.3	1.2	0.55
Std-dv	58	10	50	2	2	0.2	0.2	0.03

*Bk = Fondo; C_{Trazador}^{**} = Cuentas de ^{230}Th debido a la presencia del trazador; u_{media} = incertidumbre de la media; u_{Ct} = incertidumbre de las cuentas totales; Std-dv = desviación estándar

Un ejemplo de espectro suma de varios detectores con un blanco y con el fondo de los detectores se muestra en la **Figura 5.68**.

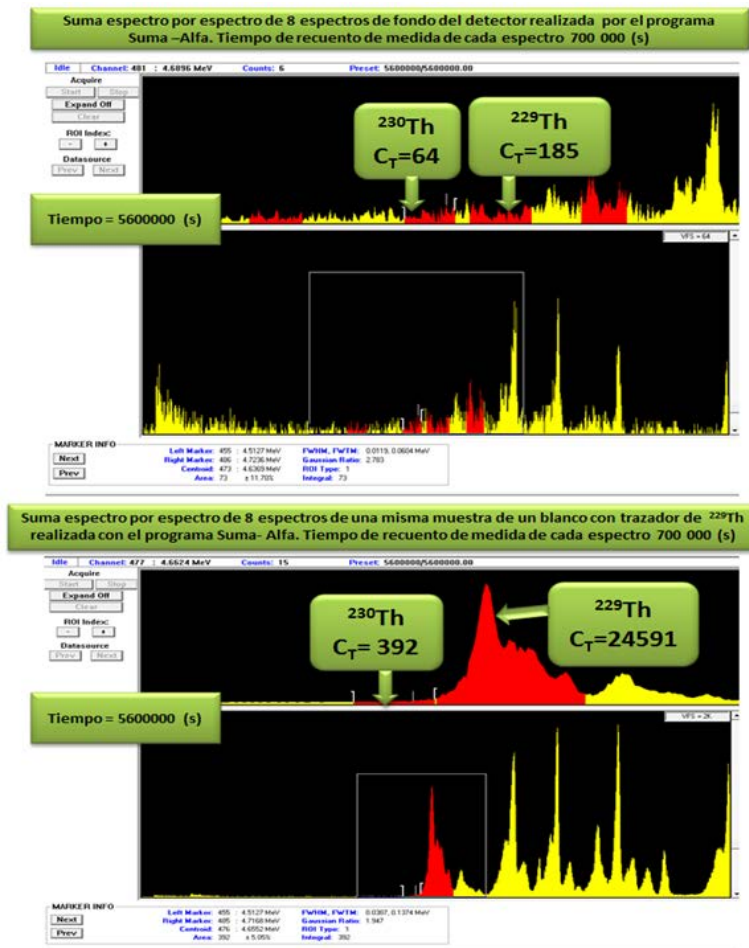


Figura 5.68 Espectro suma del fondo del detector y de una muestra de un blanco con trazador analizado mediante ROI manual

Se ha calculado el porcentaje de las cuentas del trazador que serían consideradas como ^{230}Th para cada uno de los procedimientos de cálculo descritos en la metodología. De las cuentas totales atribuibles a la presencia de ^{229}Th y su “taildown” un valor medio del $82 \pm 5\%$ son debidas al trazador y un $18 \pm 2\%$ debidas al fondo del detector. El porcentaje

medio de ^{230}Th existente con respecto a la cantidad total de trazador es del $1.4 \pm 0.6 \%$ y el porcentaje de la contribución media del fondo del detector sería del $0.30 \pm 0.27 \%$. Hay que tener en cuenta que este “*taildown*” puede variar y suponer un aumento de las cuentas de fondo del ^{230}Th afectando por tanto al resultado de los límites característicos. En este trabajo se ha considerado que este “*tail*” pueda estar comprendido entre un mínimo de un 0.431% y un máximo del 5% dependiendo de la cantidad de trazador y la resolución del espectro. La comparación del resultado del porcentaje de ^{230}Th obtenido (1.4%) debido a la presencia del ^{229}Th con el porcentaje de otros picos del ^{229}Th que emiten en la misma energía del ^{230}Th un 0.431% de “*taildown*” indica que no sólo estas energías sino una cantidad de “*overlapping*” puede aparecer en las zonas de baja energía de las emisiones del ^{229}Th . Se deduce por tanto que dependiendo de la cantidad de trazador o del tiempo de recuento de la muestra que contiene el trazador se producen en la zona de integración del ^{230}Th cuentas atribuibles no a la muestra sino al fondo, teniendo los límites característicos que contemplar estas cantidades como fondo.

a) *Límite de detección en función del tiempo de recuento del fondo*

La variación del límite de detección dependiendo de los cuatro casos A), B), C), y D) descritos en el apartado de *métodos de cálculo* en función del tiempo de medida del fondo se muestra en la **Figura 5.69**.

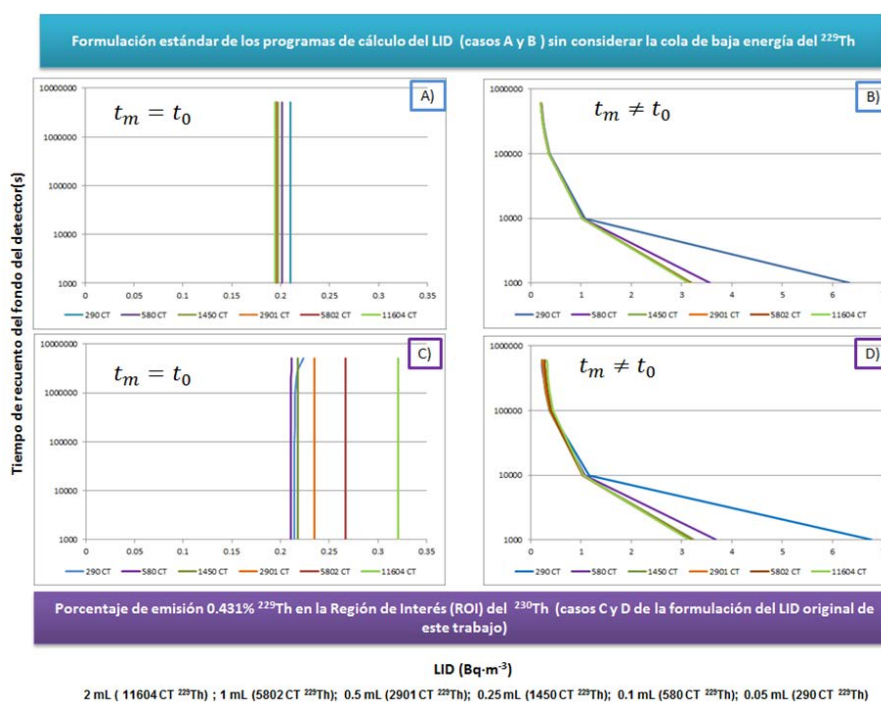


Figura 5.69 Diferentes formulaciones del LID para el ^{230}Th para los casos A y B sin tener en cuenta una posible “*cola*” y casos B y D con la “*cola mínima del 0.431%*”

En el caso A) cuando el tiempo de medida de la muestra y el fondo del detector es el mismo no hay cambio de la sensibilidad significativo LID ($\approx 0.20 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$). Las pequeñas variaciones que se observan se deben al ajuste de cifras significativas. No se incluye ninguna contribución en el cálculo del LID del “*taildown*”, método que se emplea en rutina. Si comparamos este caso con el C) en el que se tienen las mismas condiciones de medida, pero diferente cantidad de trazador, y se atribuye a éste un “*taildown*” de 0.431%, el límite de detección varía en función de la cantidad de trazador, para una cantidad mayor (11604 CT) mayor el LID y por tanto menor sensibilidad del método. Esto indica la

posibilidad de optimización en la adición de trazador recontando el mismo tiempo la muestra y el detector.

Si el tiempo de recuento del fondo con respecto al de la muestra varía, casos B) y D) la sensibilidad difiere para cada tiempo de medida del fondo.

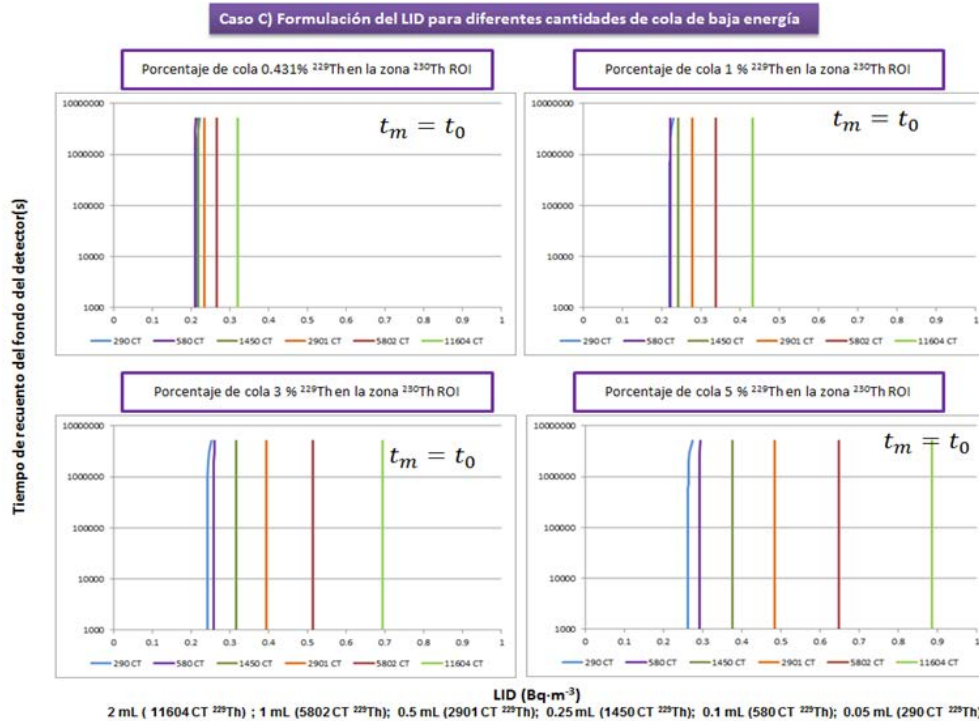


Figura 5.70 Limite de detección en función de la cantidad de trazador añadida para el caso C) con diferentes porcentajes de cola y tiempos de medida del fondo del detector y de la muestra iguales.

En el caso B) se obtiene peor sensibilidad ($3.03 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) a tiempos de recuento bajos del fondo del detector, mejorando a tiempos de recuento altos ($0.15 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) del orden de 200 veces. Cuando los tiempos de recuento de la muestra y del fondo del detector son iguales la fórmula es idéntica a la del caso A) y se obtiene la misma sensibilidad. La medida del fondo de detector a mayores tiempos que los de la medida de la muestra incrementa la sensibilidad con respecto al caso A) pero no muy significativamente ($0.19 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (700000 s) a $0.15 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (5000000 s)).

En el caso C) que considera mismo tiempo de medida de muestra y fondo del detector y tiene en cuenta la interferencia espectral de 0.431% debido al ^{229}Th , la sensibilidad empeora ($0.32 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) con respecto al caso A) ($0.19 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) cuando la cantidad de trazador es elevada (2 mL). Cuando la cantidad de trazador es menor (0.05 a 1 mL) la sensibilidad (0.21 a $0.27 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) no difiere significativamente con respecto al caso A) (0.20 a $0.21 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$). El bajo porcentaje de emisión en el pico del ^{230}Th no es significativo a la hora del cálculo. La escasa diferencia se debe a que al fondo del detector se suma una cantidad creciente de ^{230}Th procedente del ^{229}Th .

En el caso D) que considera distinto tiempo de medida de muestra y fondo del detector y tiene en cuenta la interferencia espectral de 0.431% debido al ^{229}Th , la sensibilidad ($3.03 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) a tiempos de recuento muy bajos del fondo del detector (1000 s) es del orden de 100 veces peor que la sensibilidad obtenida ($0.34 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) a un tiempo de recuento elevado del fondo del detector (500000 s). Hay que tener en cuenta que cuando el número de cuentas del fondo es muy bajo (1-10 Cuentas totales “CT”) debido a tiempos

de recuento bajo del fondo del detector, el método de cálculo tiende a disminuir la sensibilidad con una tendencia a falsos positivos.

Los casos B) y D) que contemplan tiempos diferentes de recuento del fondo del detector la sensibilidad está más acorde con la medida real, la contribución del trazador no sería muy significativa con ese porcentaje 0.431% de emisión del ^{229}Th en el ^{230}Th .

a) *Límite de detección en función del trazador añadido cuando se estima un “taildown” creciente en la ROI del ^{230}Th .*

En la **Figura 5.70** se representa el límite de detección en función del trazador añadido cuando se estima “taildown” crecientes para el caso C) del apartado de *métodos de cálculo*.

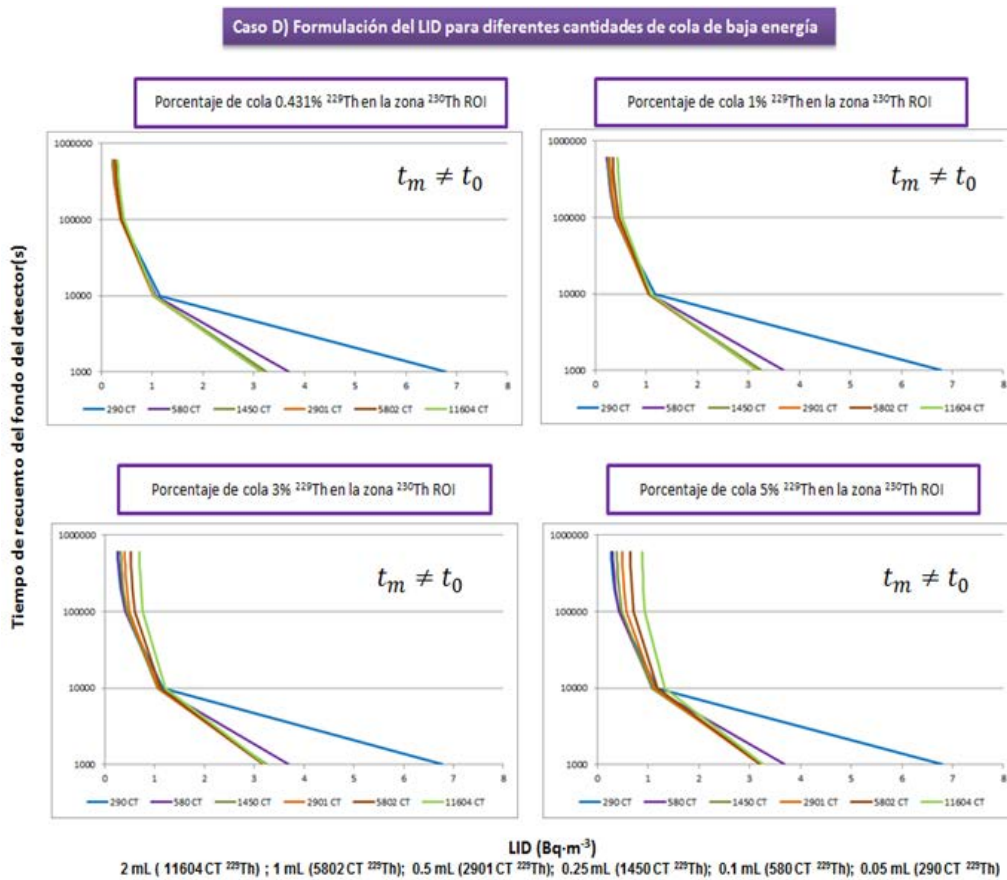


Figura 5.71 Límite de detección en función de la cantidad de trazador añadida para el caso D) con diferentes porcentajes de “cola” y tiempos de medida del fondo del detector y de la muestra diferentes.

En estos casos influye la cantidad de trazador añadida como era de esperar, aunque los tiempos de recuento del trazador y de la muestra se consideren iguales. En el caso de la adición de 2 mL la sensibilidad empeora del orden de tres veces de $0.31 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.431%) a $0.89 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ para el 5%. En el caso de adiciones menores de trazador sigue la misma tendencia no siendo muy significativamente diferente la sensibilidad para los casos de 0.05 y 0.1 mL que varía del $0.21 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ a $0.30 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. Esto se debe a que a bajo número de cuentas el contenido en la ROI del ^{230}Th es pequeño mientras que las cuentas adicionadas por este fenómeno son elevadas cuando la cantidad de trazador aumenta.

En el caso D) se tiene en cuenta además una diferencia también del tiempo de medida de fondo. La tendencia es la misma a tiempos de recuento bajos y baja concentración de

trazador (0.05-0.1 mL) la sensibilidad es prácticamente idéntica para ambos casos (3.8 a 6.8 Bq·m⁻³ independientemente del porcentaje del *taildown*, pero mejora con el mayor tiempo de recuento de fondo como para el resto de los casos.

Cuando se aproxima el tiempo de medida del fondo del detector al tiempo de medida de la muestra la sensibilidad mejora para el números de cuentas correspondientes a 0.05 mL y empeora para el caso de 2 mL, debido a que el fondo considerado aumenta con el porcentaje debido a la presencia de ²²⁹Th.

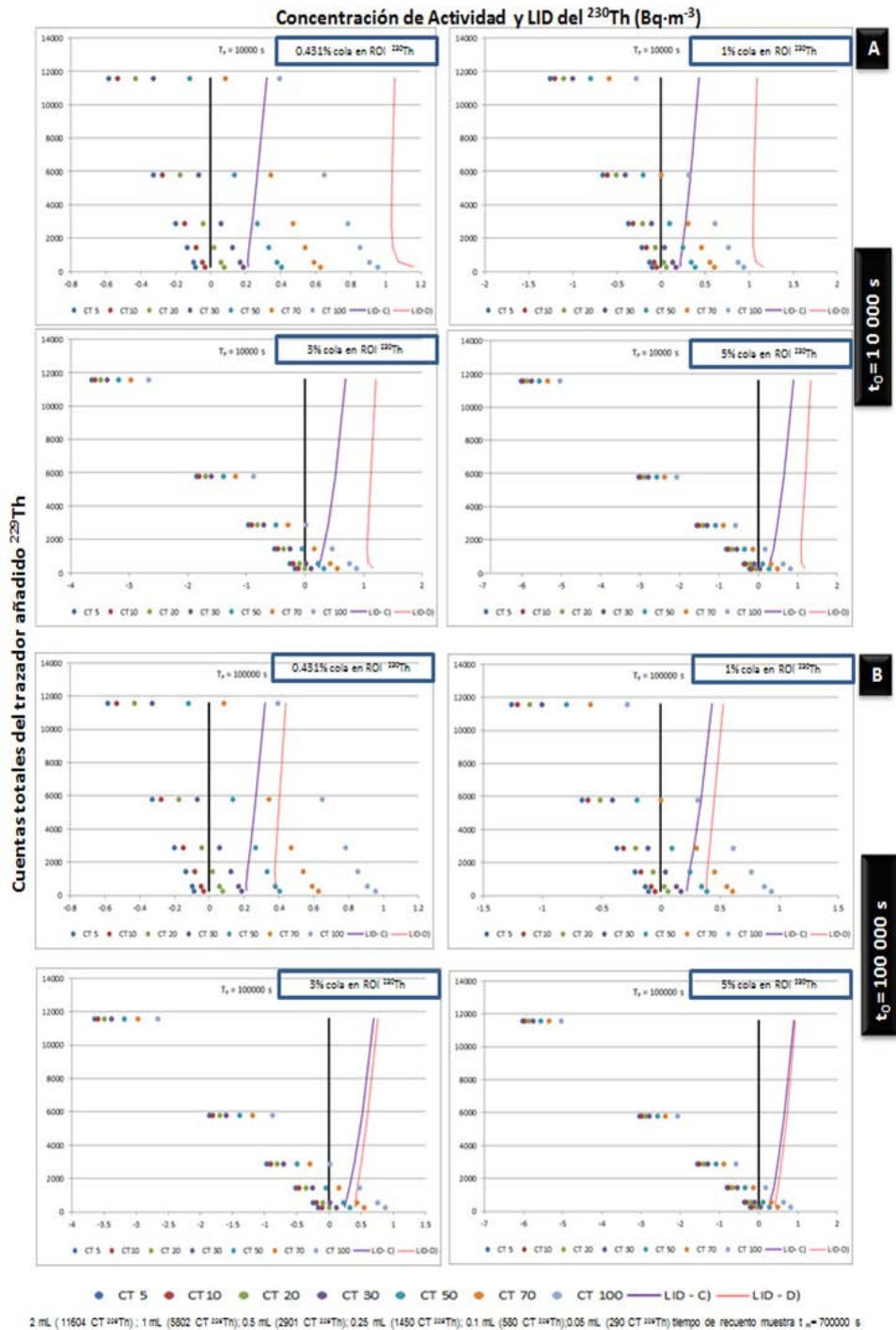


Figura 5.72 Variación del límite de detección para los casos C) y D) con diferentes concentraciones de trazador, de “cola” y de tiempos de recuento del fondo del detector bajo (10 000 a 100 000 s) y comparación con la concentración de actividad del ²³⁰Th de la muestra supuestas unas cuentas totales de medida en la ROI del ²³⁰Th de 5 a 100 CT.

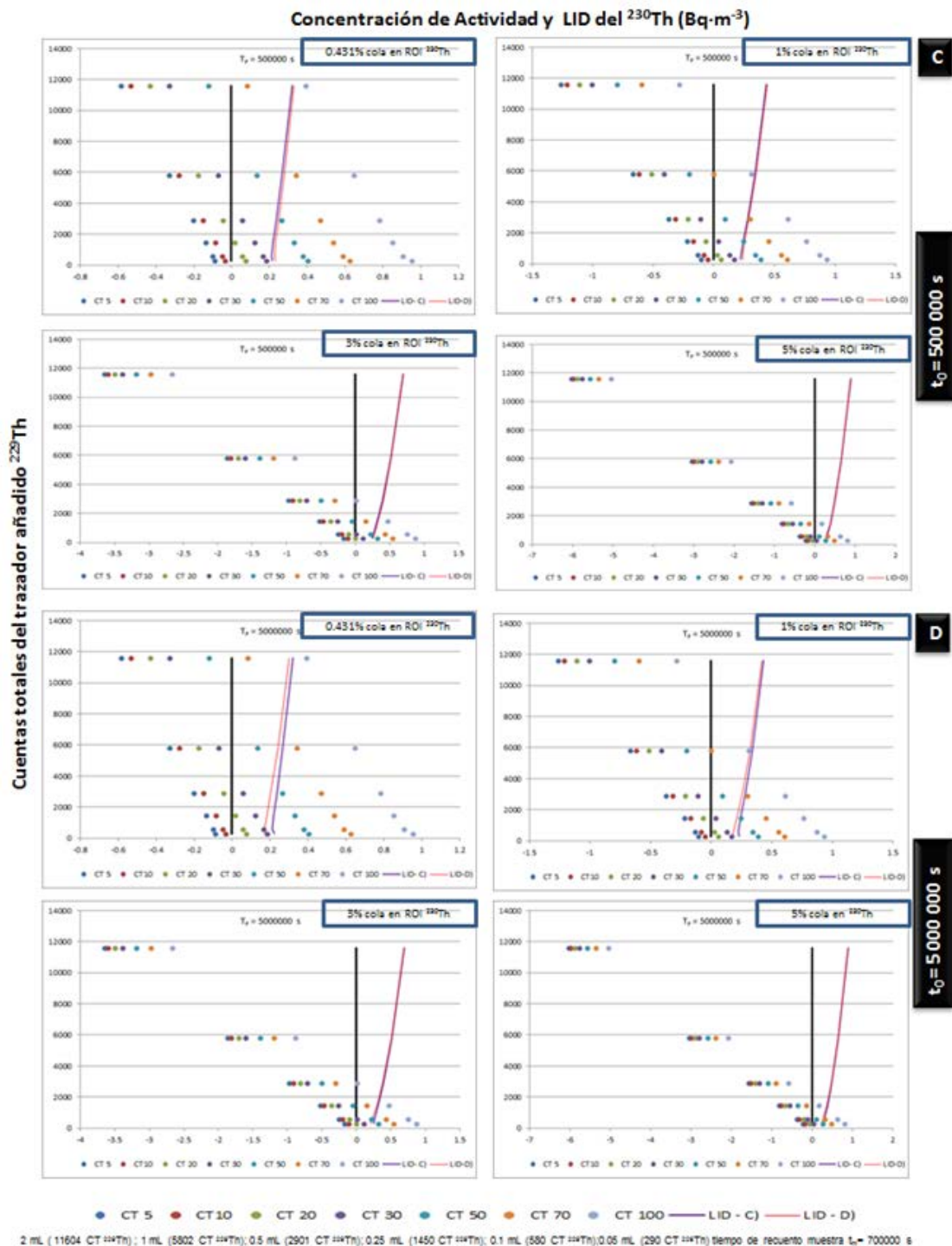


Figura 5.73 Variación del límite de detección para los casos C) y D) con diferentes concentraciones de trazador, de “cola” y de tiempos de recuento del fondo del detector alto (500 000 a 5 000 000 s) y comparación con la concentración de actividad del ^{230}Th de la muestra supuestas unas cuentas totales de medida en la ROI del ^{230}Th de 5 a 100 CT

a) Límite de detección para los caso C) y D) en un ROI con número de cuentas ^{230}Th simuladas de la muestra y una cantidad creciente de “taildown”.

En este caso se infiere una medida en el ROI del ^{230}Th de una cantidad de cuentas fijas y que se hubiera añadido una cantidad de trazador diferente.

En estos casos el valor de la actividad del ^{230}Th varía dependiendo de las condiciones de medida del trazador y del fondo del detector. El fondo del detector es diferente para cada tiempo de recuento y a un mismo número de cuentas de muestra (5, 10, etc.) se le sustraen cantidades crecientes de fondo dependiendo del “tail”.

Los resultados se muestran en la **Figura 5.72** y **Figura 5.73** para los diferentes tiempos de medida. Se observa que la concentración de actividad obtenida para un mismo número de cuentas p.e. 5 CT del ^{230}Th son diferentes según la cantidad de trazador añadido ya que el trazador introduce cuentas en la zona ROI del ^{230}Th que deben ser sustraídas de la cantidad total encontrada. El valor de los límites de detección (sensibilidad del método) para los casos C) y D) son diferentes. El tiempo de medida del fondo es variable y observamos frente a la concentración de actividad obtenida la variación del límite de detección para ambos casos. En el caso C) se ha contado la muestra y el fondo del detector el mismo tiempo) y en el D) (se ha contado la muestra y el fondo del detector a diferentes tiempos).

A tiempos muy bajos de medida del fondo del detector para el caso C) sería detectables con el 95% de confianza los valores de concentración de actividad que se situasen por encima de la línea morada LID-C) mientras que para el caso LID-D) no sería detectados ninguno de los valores de concentración de actividad obtenidos en ninguna de las medidas. Los valores de concentración de actividad están por debajo de la línea roja LID-D). Según varía el tiempo de medida de fondo del detector el LID-D) o sensibilidad del método va mejorando, desplazándose en las gráficas hacia un valor menor a medida que aumenta el tiempo de recuento del fondo.

Se observa que para un total de 100 CT en el ROI del ^{230}Th no hay detección, pero a medida que aumenta el tiempo de recuento del fondo (acercándose al tiempo de medida de la muestra) para este número de cuentas se empieza a ver detección fiable o sensibilidad suficiente. En el caso LID-C) se observa que el tiempo de recuento mayor del fondo del detector no influye como era de esperar por la formulación aplicada.

Cuando los tiempos de recuento muestra-detector se van igualando 500 000 s fondo y 700 000 s para la muestra con la formulación LID-D) (**Figura 5.73-C**) confluyen los límites (sensibilidad) de ambos casos C) y D), como era predecible.

A medida que el tiempo de recuento de fondo es mayor (5 000 000 s) que el de la muestra (700 000 s) se observa un fenómeno contrario: la sensibilidad es mejor para el caso LID-D) como era de esperar siendo la misma para el caso LID-C), aunque esta diferencia no es significativa.

Cuando el tiempo de medida del fondo del detector es 10 000 s, baja la cantidad de trazador añadido y alto el porcentaje de “tail” (5%) en la ROI del ^{230}Th (**Figura 5.72-A**), aunque se mide actividad por encima de la línea negra (valor de cero cuenta) no hay detección para ninguno de los valores (10 a 100CT) cuando se formula con el LID-D). Pero si se miden tiempos iguales (LID-C) solo hay detección para valores bajos de trazador y alto número de cuentas $> 50\text{CT}$ para la cantidad de ^{230}Th .

Si el tiempo de medida del fondo del detector aumenta 100 000 s (**Figura 5.72-B**), se mejora la sensibilidad para bajo porcentaje de “tail” (0.431%) y las muestras que no se detectaban en la (**Figura 5.72-A**) con el LID-D) empiezan a ser detectables para cantidades de trazador por debajo de las 6 000 CT del trazador y entre 50 – 100 CT de ^{230}Th . Lo mismo ocurre para el 1%. En el caso de tail 3%-5% son detectables según el

LID-D) los valores de actividad entre 70 – 100 CT de ^{230}Th con cuentas de trazador por debajo de 2 000 CT.

Al aumentar el tiempo de recuento 5 veces (**Figura 5.73-C**), la situación varía de manera que el límite de detección calculado según LID-D) mejora la detección en muestras de bajo “tail” aproximándose los LID C) y D). Hay detección de actividad para cuentas mayores de 70 CT y cantidad de trazador 0.5 ml (2900 CT).

Cuando se aumenta el tiempo de recuento a valores de 5 000 000 s no hay mejoras en la detección que se consideren significativas para ambos LID C) y D) (**Figura 5.73-D**).

La sensibilidad del método se podría optimizar o seleccionando la cantidad de trazador que se añade a la muestra o el tiempo de recuento del fondo. Si la programación permite determinar numéricamente el “*taildown*” del trazador, se puede aplicar la formulación LID-C y LID-D para estos casos y evitar una acumulación de falsos positivos.

Los actuales programas comerciales efectúan el cálculo del LID automáticamente teniendo en cuenta la medida del espectro del fondo y de la muestra sin ninguna corrección adicional. El valor obtenido de esta manera del LID (LID-A) da lugar a un mayor número de falsos positivos. Esta programación resulta insuficiente para la determinación del LID en dos casos: 1) muestras ambientales con bajo contenido de ^{230}Th o 2) en el caso de extracción o lixiviación del elemento de una matriz y la medida en el lixiviado del ^{230}Th donde se encuentra en concentraciones de actividad muy bajas.

El procedimiento presentado en este trabajo se puede aplicar a casos similares de la determinación de la concentración de actividad de isótopos emisores alfa en muestras ambientales en las que existe: a) una interferencia espectral debido al crecimiento de descendientes en la ROI del analito en el espectro de medida después de la separación química, b) interferencia conocida en un pico por la presencia de otro que tiene una emisión más baja en el ROI del pico de interés, c) empleo de trazadores con interferentes o cantidades conocidas del analito a medir y d) trazador con interferencia que crece a medida que envejece el trazador en la ROI del analito. En estos casos la determinación de la sensibilidad del método ajustada al caso particular eliminaría un gran porcentaje de falsos positivos de las determinaciones radioquímicas siguiendo este procedimiento.

5.2 Espectroscopia de Rayos X

Las muestras de suelo de Zacatecas se clasificaron en 2 lotes (ver *Zona de Estudio*, Capítulo 3) de las cuales se van a estudiar 60 muestras, las primeras 30 pertenecen al lote 1 y corresponden a 3 zonas diferentes del Estado de Zacatecas, las cuales fueron muestreadas por pares a 2 profundidades, a 0-10 cm y a 40-50 cm, están codificadas con números desde L1-M1 a L1-M30. Las muestras del lote 2, cada una procede de 30 sitios diferentes de la zona y estas están codificadas como L2-M1 a L2-M30 y todas fueron recogidas de la superficie del suelo a 0-10 cm (en inglés *topsoil*).

5.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

Es conveniente saber la composición mineralógica de los suelos muestreados. Para ello se caracterizaron todas las muestras mediante Difracción de Rayos X (XRD). Se encontró que todas las muestras tenían una composición mineralógica similar debido a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasa (Anortita, Albita). También se encontraron otros compuestos en concentraciones más bajas; como feldespatos de potasio, basanita, caolinita, calcita y yeso. La **Tabla 5.39** presenta los resultados de la caracterización de las muestras del lote 1.

Tabla 5.39 Resultados de la caracterización del suelo del Lote 1

Muestra L1-M1, L1-M9, L1-M10 Cuarzo SiO ₂ A Kaolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ B Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B*	Muestra L1-M2 Cuarzo SiO ₂ A Kaolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ B-M Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Magnetita Fe ₃ O ₄ I
Muestra L1-M19, L1-M25 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ M Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B-M Halita NaCl B	Muestra L1-M21, L1-M27 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ A Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B Halita NaCl B-M
Muestra L1-M22, L1-M26, L1-M30 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ B Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B Halita NaCl B Yeso CaSO ₄ .2H ₂ O I	Muestra L1-M20 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ B Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B Halita NaCl B
Muestra L1-M23 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ A Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B Halita NaCl B	Muestra L1-M24 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ M Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B Halita NaCl B Yeso CaSO ₄ .2H ₂ O I
Muestra L1-M28 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ B Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B	L1-M29 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ M Plagioclasas (Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Basanita CaSO ₄ .1/2H ₂ O B
Concentración estimada: A=Alta M=Media B= Baja I= Indicios	
*Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.	

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid en un instrumento de medición XRD G8 Discover de Bruker Corporation (USA). Este instrumento nos permite conocer las faces cristalinas presentes en las muestras de suelo estudiadas.

En las muestras L1-M19 a L1-M30 que se muestrearon en las cercanías de la localidad de Villa de Cos (26°16'40.06"N-102°20'57.73"O) se ha encontrado *halita* NaCl un compuesto que no suele presentarse en suelos, ya que es fácilmente soluble en agua, y que es síntoma de desertización de la zona.

En la **Tabla 5.40** se muestran los resultados de la caracterización del lote 2 que corresponden a 30 sitios diferentes del Estado de Zacatecas.

Tabla 5.40 Resultados de la caracterización del suelo del Lote 2

Muestra L2-M1 Cuarzo SiO ₂ A Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O B** Kaolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ B**	Muestra L2-M2 Cuarzo SiO ₂ A Calcita CaCO ₃ A Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈ B* Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈ B* Moscovita H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂ B
--	---

Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
Anfibol (Horblenda...) Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	B	Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Muestra L2-M3		Muestra L2-M4	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
Kaolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B**	Kaolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	B**
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematita Fe ₂ O ₃	I	Calcita CaCO ₃	I
Muestra L2-M5, M6, M7, M8, M12, M13, M30		Muestra L2-M9, M10, M11, M22	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Calcita CaCO ₃	I	Hematita Fe ₂ O ₃	I
Hematita Fe ₂ O ₃	I		
Muestra L2-14		Muestras L2-M15	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Calcita CaCO ₃	A	Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Plagioclasas (Albita, Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Moscovita H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**	Calcita CaCO ₃	B
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
Heulandita Ca(Si ₇ Al ₂)O ₁₈ . 6H ₂ O	B	Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematita Fe ₂ O ₃	I		
Muestra L2-M16		Muestra L2-M17	
Calcita CaCO ₃	A	Cuarzo SiO ₂	A
Cuarzo SiO ₂	A	Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	I*	Moscovita H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	I**	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
		Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
		Hematita Fe ₂ O ₃	I
Muestra L2-M18		Muestra L2-M19	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Calcita CaCO ₃	B
Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	I	Dolomita CaMgCO ₃	B
		Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
		Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Muestras L2-M20		Muestra L2-M21, M23	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Calcita CaCO ₃	B
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Plagioclasas (Albita, Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Moscovita H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Moscovita H ₂ KAl ₃ Si ₃ O ₁₂	B
Calcita CaCO ₃	I	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
		Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
		Heulandita Ca(Si ₇ Al ₂)O ₁₈ . 6H ₂ O	B
		Hematita Fe ₂ O ₃	I
Muestra L2-M24		Muestra L2-M25	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Plagioclasas (Albita....) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	M*	Calcita CaCO ₃	A
Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*	Plagioclasas (Albita, Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Dolomita CaMgCO ₃	B	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*
Clorita (Mg,Fe,Al)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	B**	Montmorillonita Ca(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . 4H ₂ O	B**
Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B	Piroxeno (augite...) (Ca,Fe,Mg)SiO ₃	B
Hematita Fe ₂ O ₃	B	Hematita Fe ₂ O ₃	I
Anfibol (Horblenda...) Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	I		
Muestra L2-M26		Muestra L2-M27	
Cuarzo SiO ₂	A	Cuarzo SiO ₂	A
Calcita CaCO ₃	M	Plagioclasas (Albita, Anortita) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*
Plagioclasas (Albita...) (CaNa)AlSi ₃ O ₈	B*	Feldespato de potasio KAlSi ₃ O ₈	B*

Feldespato de potasio $KAlSi_3O_8$	B*	Montmorillonita $Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B**
Moscovita $H_2KAl_3Si_3O_{12}$	B	Piroxeno (augite...) $(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B
Montmorillonita $Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B	Hematita Fe_2O_3	I
Piroxeno (augite...) $(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B		
Hematita Fe_2O_3	I		
Muestra L2-M28		Muestra L2-M29	
Cuarzo SiO_2	A	Calcita $CaCO_3$	A
Plagioclasas (Albita...) $(CaNa)AlSi_3O_8$	M*	Cuarzo SiO_2	A
Feldespato de potasio $KAlSi_3O_8$	B*	Plagioclasas (Albita...) $(CaNa)AlSi_3O_8$	B*
Piroxeno (augite...) $(Ca,Fe,Mg)SiO_3$	B	Feldespato de potasio $KAlSi_3O_8$	I*
Anfibol (Horblenda...) $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	B	Montmorillonita $Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	I**
Montmorillonita $Ca(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	B**	Hematita Fe_2O_3	I
Hematita Fe_2O_3	I		
Concentración estimada: A=Alta M=Media B= Baja I= Indicios			
*Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.			

En la **Figura 5.74** se muestra el difractograma de una muestra representativa que en este caso corresponde a la L1-M9 donde se observan las principales fases cristalinas mayoritarias como el cuarzo (SiO_2), caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), plagioclasas (anortita ($CaNa)AlSi_3O_8$) y feldespato de potasio ($KAlSi_3O_8$).

En la **Figura 5.75** se observa el difractograma de la muestra L1-M30 cogida de la zona de Villa de Cos en el cual se observa claramente la presencia de halita (cristales de $NaCl$) que indica que esta zona fue una salina. La presencia de halita no es muy alta ya que es muy soluble en agua y migra fácilmente.

El principal componente en todas las muestras del lote 1 (L1) es el SiO_2 también llamado sílice y que forma el cuarzo cuando se cristaliza.

El difractograma de la **Figura 5.76** pertenece a la muestra L2-M14 de la zona de Jerez y que muestra la presencia de cuarzo, calcita y albita entre otros.

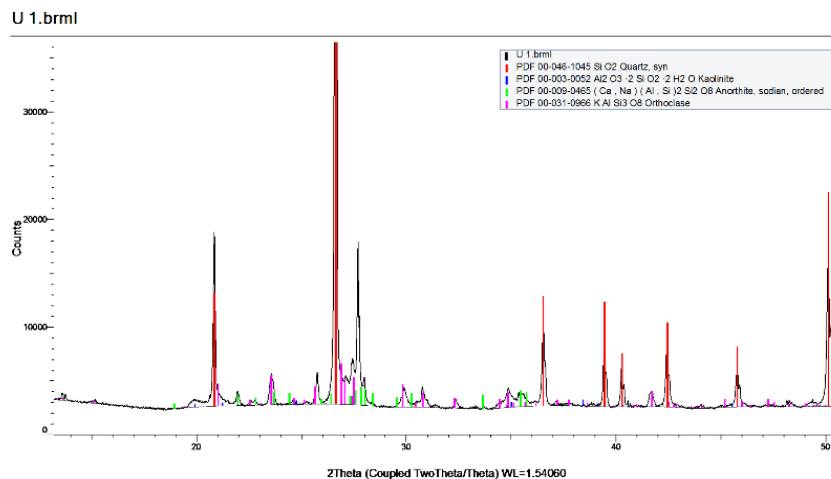


Figura 5.74 Difractograma correspondiente a la muestra L1-M9 (San Ramón).

U 30.brml

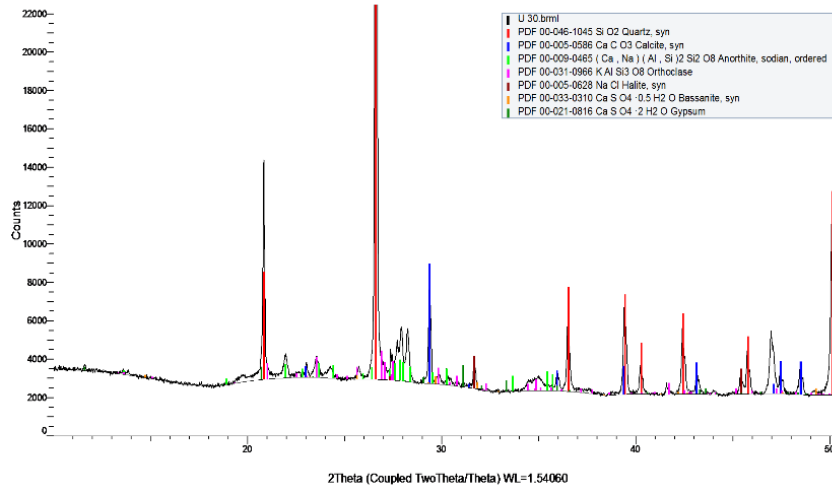


Figura 5.75 Difractograma correspondiente a la muestra L1-M30 (Villa de Cos).

(Coupled TwoTheta/Theta)

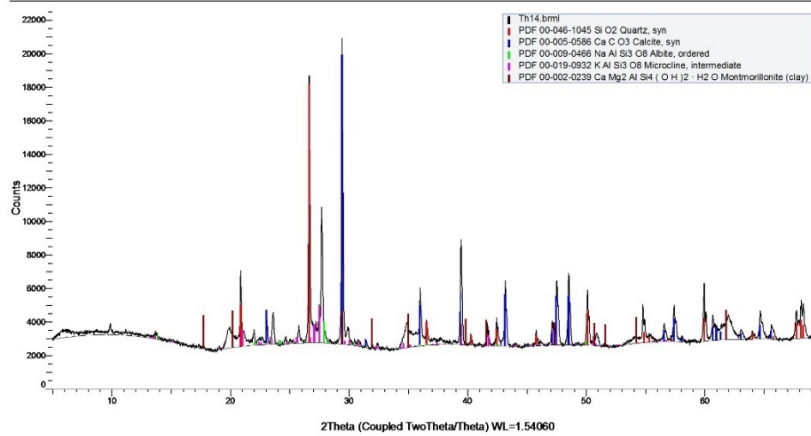


Figura 5.76 Difractograma de la muestra L2-M14 (Jerez)

En la muestra L2-M22 se encontraron principalmente las siguientes fases: cuarzo, albita, microclina y montmorillonita, ver **Figura 5.77**.

(Coupled TwoTheta/Theta)

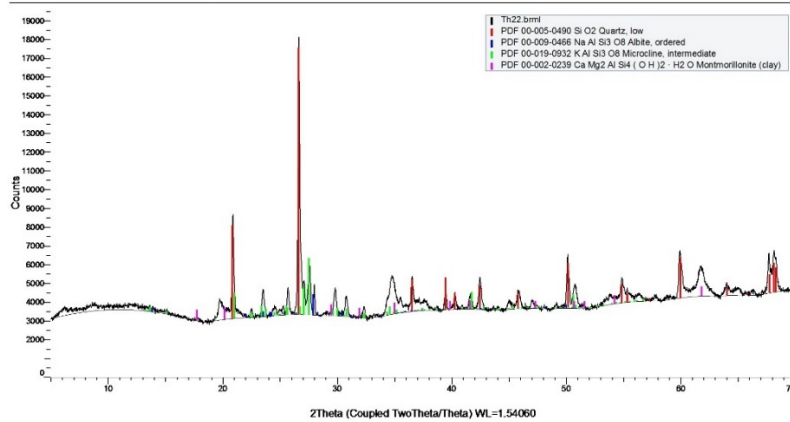


Figura 5.77 Difractograma de la muestra L2-M22 (Ingeniería-UAZ)

En la **Tabla 5.41** se muestran las principales fases cristalinas presentes en forma de óxidos en todas las muestras analizadas del lote 1 y 2.

Tabla 5.41 Tabla de las principales fases cristalinas en forma de óxidos de las muestras de suelo del lote 1 y 2

SiO ₂ - Sílice (cuarzo)	TiO ₂ - Óxido de titanio o dióxido de titanio
Al ₂ O ₃ - Óxido de aluminio – Alúmina	MgO - Óxido de Magnesio o magnesia
Fe ₂ O ₃ - Óxido de hierro	P ₂ O ₅ - Óxido de fósforo
K ₂ O - Óxido de potasio	SO ₃ - Óxido de azufre
Na ₂ O - Óxido de sodio	MnO - Óxido de manganeso
CaO - Óxido de Calcio – Cal	P ₂ O ₅ - Óxido de fósforo

Todas las muestras presentan algunas fases cristalinas en común, el cuarzo, SiO₂, con una concentración alta y plagioclasas, más concretamente la albita en una concentración baja. El cuarzo es el componente fundamental de muchos tipos de rocas, especialmente en rocas ígneas, de ahí que sea tan frecuente y abundante, pero también y en menor cantidad en rocas sedimentarias y metamórficas por ser al mismo tiempo muy resistente.

5.2.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La **Tabla 5.42** muestra los resultados procedentes de la caracterización mediante Fluorescencia de Rayos X de las muestras del lote 1. Se indican los componentes mayoritarios expresados como óxidos, con una estimación semicuantitativa de su contenido, siendo el SiO₂ el componente principal en la mayoría de las muestras, excepto en las muestras en que el CaO comparte esa posición predominante. Recordemos la asignación de las muestras del lote 1, las impares son superficiales, mientras las pares son profundas y el lote 2 todas las muestras son superficiales (0-10 cm).

Las muestras L1-M1 a L1-M8 pertenecen a San Ramón (22°35'00.2"N-102°15'12.2"W) mientras que las Muestras L1-M9 a L1-M18 corresponden a La Zacatecana (24°18'53.3"N-101°13'13.4"W). Las Muestras L1-M19 a L1-M30 proceden de Villa de Cos (26°16'40.06"N-102°20'57.73"O). Cabe destacar que en Villa de Cos se ha encontrado cloro en concentraciones significativas que puede deberse a que en esta zona hay presencia de halita (NaCl) según se confirmó en el difractograma de la **Figura 5.75**.

Tabla 5.42 Resultados obtenidos de componentes mayoritarios del lote 1

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	Cl	Perdida fuego
L1-M1	75.4%	11.9%	2.5%	3.1%	1.0%	0.6%	0.6%	0.4%	0.1%	0.05%	0.03%		4.2%
L1-M2	57.9%	22.9%	5.5%	2.0%	0.3%	0.8%	0.6%	1.2%	0.0%	0.05%	0.02%		8.6%
L1-M3	74.4%	13.7%	2.7%	3.0%	0.9%	0.6%	0.6%	0.5%	0.1%	0.03%	0.04%		3.3%
L1-M4	58.5%	22.4%	5.2%	2.1%	0.4%	0.8%	0.6%	1.4%	0.1%	0.05%	0.04%		8.5%
L1-M5	76.3%	12.5%	2.5%	3.0%	1.0%	0.6%	0.6%	0.5%	0.1%	0.03%	0.04%		2.8%
L1-M6	64.5%	18.9%	4.6%	2.3%	0.5%	0.6%	0.5%	1.0%	0.1%	0.04%	0.03%		7.0%
L1-M7	74.8%	13.4%	2.6%	3.0%	0.9%	0.6%	0.6%	0.5%	0.1%	0.04%	0.04%		3.2%
L1-M8	62.8%	20.0%	4.8%	2.3%	0.5%	0.7%	0.5%	1.1%	0.1%	0.04%	0.04%		7.0%
L1-M9	69.8%	15.1%	3.3%	2.6%	1.2%	1.2%	0.5%	0.7%	0.1%	0.04%	0.10%		5.1%
L1-M10	64.9%	18.0%	4.4%	2.6%	0.5%	0.8%	0.6%	0.9%	0.1%	0.05%	0.07%		6.9%
L1-M11	69.1%	15.4%	3.4%	2.6%	1.0%	1.1%	0.5%	0.7%	0.1%	0.05%	0.09%		5.6%
L1-M12	56.3%	22.9%	5.9%	2.0%	0.3%	0.9%	0.5%	1.4%	0.1%	0.06%	0%		9.6%
L1-M13	69.9%	15.3%	3.5%	2.5%	0.9%	1.2%	0.6%	0.7%	0.1%	0.03%	0.10%		5.0%
L1-M14	65.1%	17.5%	5.0%	2.6%	0.5%	0.8%	0.5%	1.0%	0.1%	0.07%	0.09%		6.6%
L1-M15	70.3%	14.9%	3.3%	2.5%	0.9%	1.3%	0.5%	0.7%	0.1%	0.03%	0.10%		5.1%
L1-M16	66.2%	17.0%	4.9%	2.7%	0.5%	0.8%	0.6%	0.8%	0.1%	0.06%	0.11%		6.1%
L1-M17	70.2%	15.1%	3.4%	2.5%	1.0%	1.3%	0.6%	0.7%	0.1%	0.07%	0.10%		4.8%

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	Cl	Perdida fuego
L1-M18	57.3%	22.5%	5.8%	2.1%	0.3%	1.0%	0.5%	1.3%	0.1%	0.04%	0.06%	5.1%	8.9%
L1-M19	47.7%	5.6%	2.0%	1.4%	2.0%	18.5%	0.3%	2.7%	0.2%	0.04%	0.03%	1.3%	11.6%
L1-M20	77.3%	4.5%	1.1%	1.4%	2.1%	5.7%	0.2%	1.8%	0.1%	0.4%	0.01%	1.0%	4.3%
L1-M21	41.4%	3.8%	1.0%	1.2%	6.4%	19.6%	0.2%	3.1%	0.1%	2.3%	0.02%	5.1%	15.4%
L1-M22	65.6%	3.9%	1.1%	1.2%	2.7%	11.4%	0.2%	2.9%	0.1%	0.4%	0.02%	1.6%	8.7%
L1-M23	38.3%	4.5%	1.4%	1.2%	3.6%	24.9%	0.2%	3.6%	0.1%	2.2%	0.03%	2.0%	17.7%
L1-M24	54.7%	3.7%	1.2%	1.2%	2.0%	18.5%	0.2%	2.7%	0.1%	0.7%	0.02%	0.9%	14.0%
L1-M25	46.5%	5.2%	1.6%	1.4%	1.6%	19.9%	0.3%	2.6%	0.2%	8.3%	0.03%	0.7%	11.3%
L1-M26	71.1%	3.9%	1.0%	1.3%	1.3%	10.0%	0.2%	2.4%	0.1%	0.3%	0.01%	0.2%	8.1%
L1-M27	33.8%	2.6%	0.8%	1.0%	6.0%	25.8%	0.1%	3.9%	0.1%	1.1%	0.02%	4.5%	19.8%
L1-M28	72.1%	3.9%	1.0%	1.3%	1.3%	10.1%	0.2%	2.4%	0.1%	0.3%	0.02%	0.2%	7.0%
L1-M29	50.5%	7.0%	2.5%	1.7%	1.1%	19.7%	0.4%	2.5%	0.2%	1.1%	0.04%	0.3%	12.8%
L1-M30	77.5%	4.4%	1.1%	1.4%	2.0%	5.3%	0.2%	2.3%	0.1%	0.6%	0.02%	0.8%	4.0%

Los resultados correspondientes a las muestras del lote 2 (L2-M1 a L2-M30) que corresponden a 30 sitios diferentes del Estado de Zacatecas y alrededores (Ver Anexo A – Geolocalización de los sitios de muestreo), muestreadas de forma superficial (0-10 cm) se presentan en la **Tabla 5.43**.

A diferencia de la zona de Villa de Cos, en el resto de las zonas muestreadas del lote 1 y 2 no se detectó presencia de halita ya que no es común en esta zona de México.

Tabla 5.43 Resultados obtenidos de componentes mayoritarios del lote 2

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	Perdida fuego
L2-M1	67.4%	16.2%	3.0%	1.2%	2.0%	0.6%	0.5%	0.08%	0.13%	0.16%	1.0%	7.6%
L2-M2	37.0%	9.5%	3.0%	22.7%	1.9%	1.5%	0.4%	0.08%	0.25%	0.17%	0.4%	23.0%
L2-M3	58.1%	17.7%	7.0%	2.8%	2.8%	1.5%	1.0%	0.17%	0.22%	0.11%	0.7%	9.5%
L2-M4	59.7%	20.1%	4.2%	2.2%	2.2%	1.2%	0.5%	0.06%	0.08%	0.08%	0.4%	9.1%
L2-M5	62.9%	16.9%	3.9%	1.7%	2.6%	1.5%	0.6%	0.06%	0.10%	0.09%	0.5%	9.0%
L2-M6	62.7%	15.6%	4.1%	1.7%	2.7%	1.1%	0.6%	0.09%	0.22%	0.17%	0.5%	10.3%
L2-M7	60.7%	16.5%	4.9%	2.0%	2.4%	1.3%	0.7%	0.11%	0.17%	0.13%	0.5%	10.3%
L2-M8	59.7%	19.8%	4.7%	1.8%	3.0%	1.3%	0.7%	0.04%	0.08%	0.04%	0.4%	8.2%
L2-M9	64.3%	12.6%	2.5%	1.1%	2.1%	0.4%	0.4%	0.11%	0.28%	0.22%	1.0%	15.0%
L2-M10	61.7%	11.3%	3.1%	1.6%	3.0%	0.6%	0.4%	0.08%	0.06%	0.9%	1.1%	15.9%
L2-M11	69.1%	15.4%	3.4%	1.4%	2.7%	1.3%	0.6%	0.06%	0.09%	0.05%	0.6%	5.2%
L2-M12	66.2%	13.7%	4.1%	2.7%	2.5%	2.5%	0.6%	0.06%	0.08%	0.05%	0.7%	6.8%
L2-M13	63.9%	16.3%	4.9%	1.4%	2.5%	1.2%	0.7%	0.11%	0.13%	0.07%	0.7%	7.9%
L2-M14	49.6%	13.4%	3.4%	13.3%	2.1%	1.3%	0.4%	0.04%	0.11%	0.21%	0.3%	15.3%
L2-M15	62.0%	14.7%	5.5%	4.0%	2.6%	2.0%	0.7%	0.11%	0.15%	0.14%	0.4%	7.3%
L2-M16	21.9%	5.1%	1.6%	36.9%	0.9%	1.3%	0.2%	0.03%	0.10%	0.14%	0.3%	31.2%
L2-M17	64.7%	17.6%	4.6%	1.3%	1.3%	0.8%	0.7%	0.09%	0.10%	0.09%	0.8%	7.0%
L2-M18	72.7%	14.6%	2.2%	0.7%	2.7%	0.4%	0.5%	0.4%	0.12%	0.07%	1.3%	4.6%
L2-M19	52.3%	16.4%	8.3%	5.8%	2.1%	3.4%	0.9%	0.26%	0.22%	0.13%	0.6%	9.3%
L2-M20	73.3%	13.8%	2.5%	1.4%	3.6%	0.8%	0.5%	0.07%	0.15%	0.08%	0.9%	2.8%
L2-M21	59.8%	13.5%	3.5%	4.1%	2.7%	1.2%	0.5%	0.08%	0.49%	0.8%	0.7%	12.7%
L2-M22	52.2%	15.1%	6.4%	2.1%	4.2%	1.8%	0.6%	0.12%	0.32%	0.4%	0.1%	16.3%
L2-M23	62.0%	14.4%	3.6%	5.1%	2.5%	1.1%	0.5%	0.08%	0.14%	0.11%	1.1%	9.3%

Muestra	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	K2O	MgO	TiO2	MnO	P2O5	SO3	Na2O	Perdida fuego
L2-M24	55.1%	15.0%	8.3%	7.3%	0.6%	6.8%	0.8%	0.13%	0.10%	0.04%	1.6%	4.1%
L2-M25	55.0%	9.7%	2.9%	14.7%	2.7%	1.6%	0.4%	0.06%	0.14%	0.09%	0.8%	11.8%
L2-M26	62.1%	10.1%	3.1%	10.7%	2.1%	1.4%	0.5%	0.06%	0.31%	0.16%	0.7%	8.7%
L2-M27	60.3%	15.1%	3.5%	1.1%	3.4%	0.6%	0.4%	0.05%	1.7%	0.26%	0.8%	12.6%
L2-M28	64.9%	15.1%	4.9%	3.8%	2.2%	2.2%	0.6%	0.11%	0.36%	0.07%	2.4%	3.4%
L2-M29	25.9%	7.3%	4.3%	32.4%	1.2%	1.3%	0.3%	0.21%	0.22%	0.3%	0.3%	25.9%
L2-M30	64.4%	15.5%	4.0%	2.1%	2.7%	1.3%	0.6%	0.10%	0.31%	0.16%	0.7%	8.1%

5.2.3 Componentes minoritarios

La **Tabla 5.44** muestra los resultados analíticos correspondientes a los denominados componentes minoritarios, que podrían introducir un elemento diferenciador en las muestras estudiadas, excepto los correspondientes a Th y U que se describen más adelante por separado.

La **Tabla 5.44** muestra que el elemento más abundante dentro de los minoritarios del lote 1 y 2 es el bario, seguido del circonio y el rubidio. La zona de Villa de Cos presenta una alta concentración de estroncio, pero las zonas de Jerez, Cd. Cuauhtémoc y Campus de Ingeniería de la U.A.Z. arrojan resultados altos de bario superior al promedio de las áreas muestreadas.

Tabla 5.44 Tabla de resultados de componentes minoritarios del lote 1 y 2 efectuados por fluorescencia de rayos X. La concentración es en mg·Kg⁻¹.

Muestra	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pb
L1-M1	6	51	45	30	15	15	48	16	21	152	99	22	519	21	0	3	8	24	526	14	36	22
L1-M2	17	75	49	5	36	17	104	31	17	216	82	24	313	25	2	6	11	69	272	16	53	20
L1-M3	7	53	44	17	19	16	51	17	17	155	101	24	560	23	1	2	10	26	502	8	47	21
L1-M4	16	74	46	13	40	18	99	30	16	217	87	40	319	25	1	5	11	73	259	26	171	21
L1-M5	8	54	51	9	16	16	45	16	16	147	101	21	551	22	1	3	8	20	514	13	38	20
L1-M6	13	76	43	11	25	17	75	24	21	187	67	23	262	21	1	4	11	54	322	15	54	23
L1-M7	5	52	42	22	18	15	50	18	17	161	103	23	552	23	1	4	8	27	497	10	40	21
L1-M8	15	76	42	14	30	15	87	27	20	208	78	25	293	22	2	3	10	59	303	24	79	25
L1-M9	9	53	47	20	31	26	86	21	18	154	186	42	404	27	1	3	8	20	754	35	81	35
L1-M10	15	72	72	15	42	30	89	24	22	204	85	50	417	29	1	4	9	39	601	44	82	28
L1-M11	8	53	47	23	33	27	98	23	16	162	168	45	395	27	1	4	7	24	740	42	85	39
L1-M12	17	76	85	11	76	31	132	34	19	237	68	81	314	27	1	5	8	57	344	90	109	24
L1-M13	10	54	52	6	34	25	90	22	15	158	176	44	403	27	1	4	8	27	755	38	91	34
L1-M14	13	88	81	16	50	32	92	24	26	205	72	55	339	24	1	3	10	41	568	45	115	29
L1-M15	8	51	42	5	31	22	88	22	15	155	188	42	405	27	1	2	6	21	770	41	82	33
L1-M16	13	92	74	20	45	30	87	23	29	204	74	54	361	26	1	7	12	39	631	43	131	35
L1-M17	8	53	52	5	30	23	88	22	14	154	191	42	383	27	1	4	7	18	745	42	90	33
L1-M18	18	75	76	14	67	32	124	33	20	234	70	62	322	28	1	5	8	58	444	58	123	25
L1-M19	1	83	45	1	15	19	43	9	32	66	970	13	174	8	13	0	16	10	446	13	16	16
L1-M20	4	107	19	50	10	12	23	9	35	57	407	15	105	8	1	0	11	2	913	2	8	6
L1-M21	2	91	14	0	11	15	28	8	64	72	1190	3	104	6	19	0	5	6	334	0	4	4
L1-M22	1	138	28	36	9	13	25	8	61	55	598	12	105	8	3	0	7	0	545	9	16	6
L1-M23	0	168	42	2	16	20	39	8	56	59	1030	10	123	6	5	0	13	17	434	13	7	14
L1-M24	3	191	25	32	12	14	30	8	63	53	862	12	82	7	5	0	12	11	468	9	14	13
L1-M25	3	79	48	0	15	19	43	10	29	65	1002	14	184	9	7	0	15	11	453	7	16	17

Muestra	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pb
L1-M26	2	200	20	34	10	10	24	8	83	53	509	15	95	8	3	0	9	3	621	11	16	6
L1-M27	0	136	11	10	8	15	29	5	67	61	1257	3	80	5	11	0	3	2	253	3	9	5
L1-M28	3	128	30	25	8	12	22	8	49	54	494	14	110	8	2	0	8	2	703	3	8	5
L1-M29	5	101	72	3	22	26	46	10	46	77	686	15	180	10	4	0	32	24	490	14	29	18
L1-M30	3	126	19	10	9	9	24	9	30	55	386	14	114	8	2	0	10	9	763	5	11	6
L2-M1	8	47	26	12	20	32	130	25	26	143	218	30	335	30	3	6	6	25	571	30	72	119
L2-M2	5	137	35	6	37	55	190	12	38	88	304	23	141	11	4	0	13	7	371	21	40	71
L2-M3	30	196	34	19	45	73	189	21	70	140	146	60	223	12	2	2	11	25	827	29	80	79
L2-M4	14	54	26	5	30	18	95	31	5	225	105	83	334	31	1	4	4	14	554	62	91	25
L2-M5	13	53	23	4	22	21	119	25	7	173	158	50	375	25	1	5	5	20	875	50	95	24
L2-M6	14	75	33	9	31	38	180	25	17	212	197	44	359	29	1	5	9	35	927	50	91	85
L2-M7	18	100	87	11	52	41	132	23	22	158	185	37	296	21	2	4	8	26	793	24	69	39
L2-M8	20	88	23	3	20	29	92	25	19	166	109	45	537	21	1	5	4	30	925	43	97	30
L2-M9	8	38	10	5	13	33	143	20	9	128	174	42	372	27	2	3	6	7	705	52	118	93
L2-M10	6	62	21	4	20	52	266	20	8	178	174	40	391	24	3	8	7	17	698	45	89	58
L2-M11	11	53	25	5	23	18	79	24	10	169	162	47	400	23	0	4	6	9	829	45	83	25
L2-M12	15	83	20	2	20	19	100	23	15	137	242	33	327	22	2	2	4	6	625	25	69	33
L2-M13	18	96	83	10	53	45	229	25	30	178	125	53	368	33	1	4	8	23	505	34	92	77
L2-M14	8	55	25	2	24	17	125	22	11	159	219	47	321	21	1	1	1	7	2011	43	63	44
L2-M15	22	152	142	15	75	70	481	17	58	162	120	28	227	13	2	2	13	15	718	1	47	203
L2-M16	0	67	12	1	22	22	56	8	21	46	562	13	107	7	3	0	3	4	420	24	16	13
L2-M17	16	99	52	7	38	33	195	24	29	141	138	41	353	27	1	2	5	12	641	24	71	79
L2-M18	7	34	13	0	11	12	54	24	9	203	91	33	394	42	1	23	6	8	444	19	58	21
L2-M19	39	279	96	27	86	89	296	22	32	161	161	37	180	10	2	1	8	45	419	1	34	93
L2-M20	8	45	36	4	16	20	54	17	11	210	349	25	272	15	1	2	5	9	1791	32	50	40
L2-M21	12	83	50	6	32	41	187	21	16	168	215	40	285	23	2	5	8	29	617	35	72	84
L2-M22	25	259	125	26	76	58	214	20	189	458	129	27	165	9	3	0	13	45	1919	14	38	46
L2-M23	11	67	31	4	24	27	116	22	15	139	419	38	318	24	2	1	7	15	826	32	78	33
L2-M24	48	287	370	36	167	105	92	20	3	16	358	36	90	3	1	0	4	3	149	0	8	13
L2-M25	7	68	64	4	40	40	86	14	12	194	192	23	176	11	2	0	10	24	938	11	19	32
L2-M26	11	79	80	5	37	34	125	13	19	109	161	23	176	12	1	2	9	13	603	16	34	57
L2-M27	11	55	41	4	22	34	169	22	73	271	130	25	259	20	2	4	21	29	759	25	58	176
L2-M28	18	132	5	13	19	1296	245	28	137	117	512	34	265	19	7	1	34	8	534	27	73	150
L2-M29	2	87	18	8	30	945	665	12	221	78	239	23	138	8	8	5	69	7	269	16	43	538
L2-M30	13	72	70	9	38	34	149	23	14	169	168	39	366	25	1	4	9	28	668	26	75	79

Tabla 5.45 Resumen de los parámetros estadísticos de componentes minoritarios de suelo

Elemento	Promedio	Mediana	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)	Mínimo	Máximo	Rango	Sesgo	Curtosis
Sc	11.2	9.5	79.8	8.9	79.8	0.0	48.0	48.0	1.8	4.9
V	95.5	76.0	3223.4	56.8	59.5	34.0	287.0	253.0	1.9	3.4
Cr	50.7	42.0	2525.5	50.3	99.2	5.0	370.0	370.0	4.6	27.8
Co	12.1	9.0	117.2	10.8	89.6	0.0	50.0	50.0	1.4	1.7
Ni	32.1	24.5	647.5	25.4	79.3	8.0	167.0	159.0	3.0	12.8

Elemento	Promedio	Mediana	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)	Mínimo	Máximo	Rango	Sesgo	Curtosis
Cu	65.7	25.5	40413.2	201.0	306.0	9.0	1296.0	1287.0	5.5	30.0
Zn	119.4	92.0	11673.3	108.0	90.5	22.0	665.0	643.0	3.0	11.8
Ga	19.3	21.5	53.5	7.3	38.0	5.0	34.0	29.0	-0.2	-0.8
As	35.0	20.5	1583.0	39.8	113.7	3.0	221.0	218.0	3.1	11.0
Rb	148.9	156.5	5199.0	72.1	48.4	16.0	458.0	442.0	1.1	4.4
Sr	297.5	175.0	86950.0	294.9	99.1	67.0	1257.0	1190.0	1.9	2.8
Y	33.0	33.0	291.4	17.1	51.8	3.0	83.0	80.0	0.7	0.6
Zr	285.3	313.5	17321.2	131.6	46.1	80.0	560.0	480.0	0.2	-0.7
Nb	19.0	21.5	80.1	9.0	47.1	3.0	42.0	39.0	-0.1	-0.9
Mo	2.6	1.5	10.5	3.2	124.1	0.0	19.0	19.0	3.2	12.1
Sn	2.9	3.0	11.5	3.4	115.7	0.0	23.0	23.0	3.6	20.1
Sb	10.3	8.0	91.0	9.5	92.8	1.0	69.0	68.0	4.5	25.1
Cs	22.3	20.0	305.9	17.5	78.4	0.0	73.0	73.0	1.1	0.8
Ba	648.4	602.0	122130.0	349.5	53.9	149.0	2011.0	1862.0	2.3	6.9
La	25.8	24.0	335.9	18.3	71.0	0.0	90.0	90.0	0.8	1.1
Ce	59.7	60.5	1372.8	37.1	62.0	4.0	171.0	167.0	0.4	0.0
Pb	51.1	29.5	5746.2	75.8	148.5	4.0	538.0	538.0	4.9	29.3

La **Tabla 5.45** presenta un resumen de los parámetros estadísticos de todos los elementos determinados por FRX, mientras que la **Figura 5.78** presenta los correspondientes diagramas de caja y bigotes (box-plots). A la vista de ambas puede observarse una serie de características sobresalientes: la existencia de algunos elementos como Sr, Zr y Ba, presentes en un rango de concentraciones un orden superior al resto, la enorme dispersión de los resultados en general, que se traduce en coeficientes de variación muy elevados e incluso superiores al 100% para algunos elementos, y la existencia de un número relativamente alto de valores anómalos, representados mediante asteriscos en los diagramas de caja y bigotes.

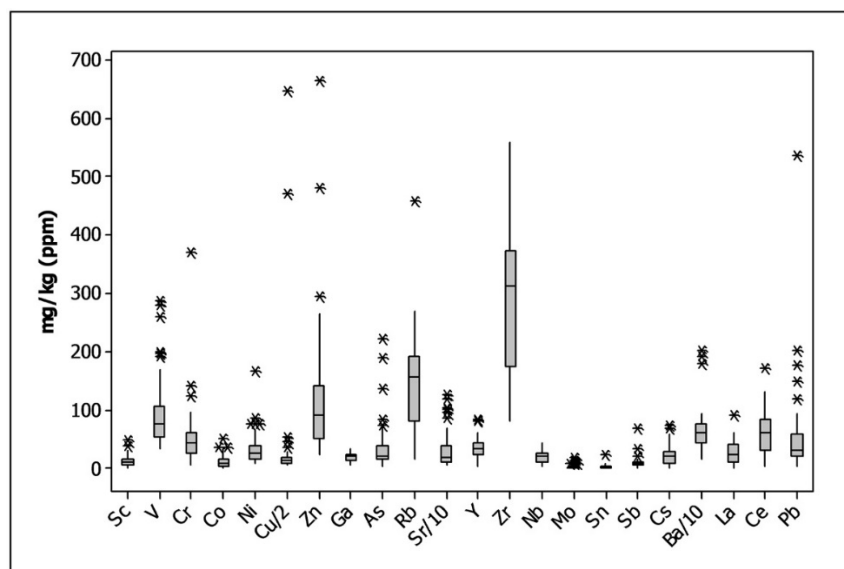


Figura 5.78 Grafico de box-plots de componentes minoritarios de las muestras de suelo

Dado que este estudio es elemento por elemento, de su utilización no puede extraerse ninguna característica correspondiente al comportamiento de las muestras individuales. Parar ello debe llevarse a cabo el estudio multivariante correspondiente.

5.2.4 Contenidos de U y Th

Dado que, U y Th son el objeto de nuestro trabajo, en esta sección se presentarán y discutirán de forma más detallada los resultados correspondientes a ambos elementos determinados mediante XRF.

En la **Tabla 5.46** se muestran los resultados obtenidos de lote 1 y 2 para uranio y torio por la técnica analítica elemental de fluorescencia de rayos X (XRF).

Tabla 5.46 Resultados de uranio y torio en mg·Kg⁻¹ correspondientes al Lote 1 y 2 por de XRF

Muestra	Lote 1		Muestra	Lote 2	
	U (mg·Kg ⁻¹)	Th (mg·Kg ⁻¹)		U (mg·Kg ⁻¹)	Th (mg·Kg ⁻¹)
L1-M1	4	13	L2-M1	4	19
L1-M2	2	14	L2-M2	6	9
L1-M3	3	12	L2-M3	3	7
L1-M4	3	16	L2-M4	3	25
L1-M5	4	12	L2-M5	3	18
L1-M6	3	13	L2-M6	2	15
L1-M7	4	13	L2-M7	3	14
L1-M8	3	16	L2-M8	6	26
L1-M9	3	14	L2-M9	4	18
L1-M10	5	19	L2-M10	4	17
L1-M11	4	15	L2-M11	5	16
L1-M12	2	16	L2-M12	4	16
L1-M13	4	15	L2-M13	3	17
L1-M14	4	17	L2-M14	4	16
L1-M15	4	14	L2-M15	3	8
L1-M16	4	19	L2-M16	6	7
L1-M17	3	14	L2-M17	3	13
L1-M18	3	18	L2-M18	4	20
L1-M19	15	7	L2-M19	3	6
L1-M20	30	6	L2-M20	3	10
L1-M21	23	11	L2-M21	3	16
L1-M22	39	6	L2-M22	2	5
L1-M23	17	7	L2-M23	4	15
L1-M24	28	6	L2-M24	3	3
L1-M25	11	7	L2-M25	4	7
L1-M26	43	5	L2-M26	3	7
L1-M27	19	11	L2-M27	4	15
L1-M28	35	5	L2-M28	7	19
L1-M29	8	6	L2-M29	6	35
L1-M30	33	6	L2-M30	4	14

Ambas técnicas, fluorescencia y difracción de Rayos X se tendrán en cuenta para realizar pruebas estadísticas de las muestras que se efectuarán más adelante.

Se muestran en primer lugar los resúmenes estadísticos de los resultados obtenidos en el caso de uranio para las muestras del lote 1 (**Figura 5.79**) y del lote 2 (**Figura 5.80**)

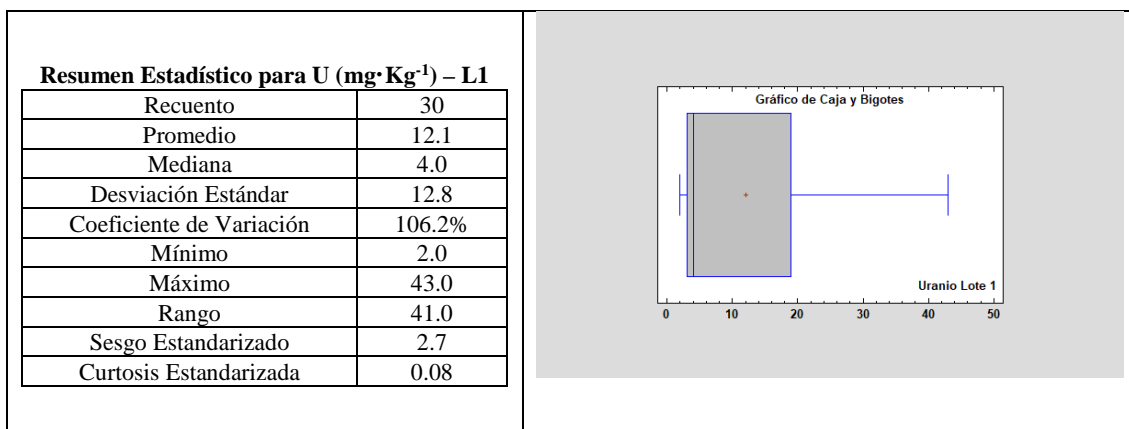


Figura 5.79 Resumen estadístico y gráfico de caja y bigotes del resultado analítico de uranio por XRF correspondiente al lote 1

El resumen estadístico para uranio del lote 1 por XRF indican un sesgo positivo debido al número de valores superiores a la media, que se observan en la **Figura 5.79**, la curtosis, cuyo el valor ideal sería cero, es levemente positiva.

El *coeficiente de variación* $C_V = (\sigma/|\bar{x}|) * 100$ nos indica la relación entre el tamaño de la media y la variabilidad de la variable. A mayor valor del coeficiente de variación mayor *heterogeneidad* de los valores de la variable; y a menor C.V., mayor *homogeneidad* en los valores de la variable.

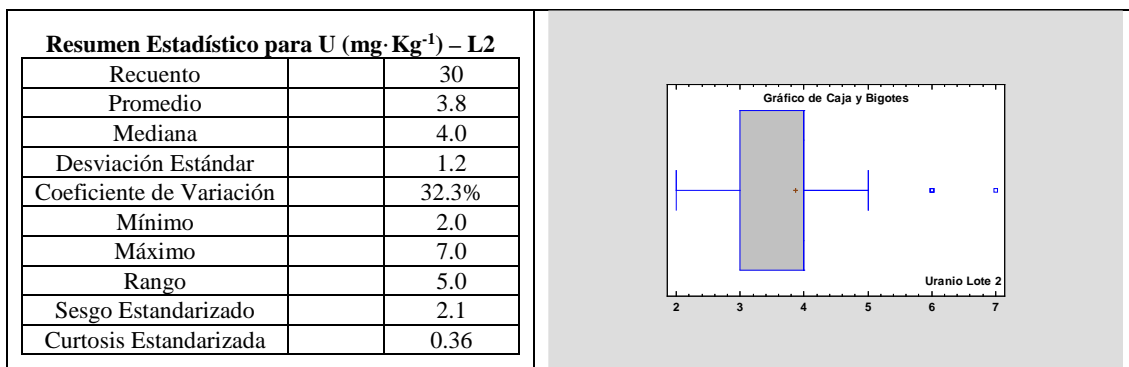


Figura 5.80 Resumen y gráfico de caja y bigotes del resultado analítico de uranio por XRF correspondiente al lote 2

El resumen estadístico para uranio del lote 2 por XRF nos indica también un sesgo positivo debido al número de valores superiores a la media, esto se observa claramente en la **Figura 5.80** donde se ven 2 muestras anómalas. La curtosis es positiva.

Estudios análogos para el caso del Torio se muestran en la **Figura 5.81**. (lote 1) y la **Figura 5.82** (lote 2)

El resumen estadístico para torio del lote 1 por XRF nos indica un sesgo negativo debido al número de valores inferiores a la media, esto se observa claramente en la **Figura 5.82**. La curtosis es negativa.

Por su parte, el resumen estadístico para torio del lote 2 por XRF indica un sesgo positivo debido al número de valores superiores a la media, esto lo podemos observar en la **Figura 5.82**. La curtosis es positiva.

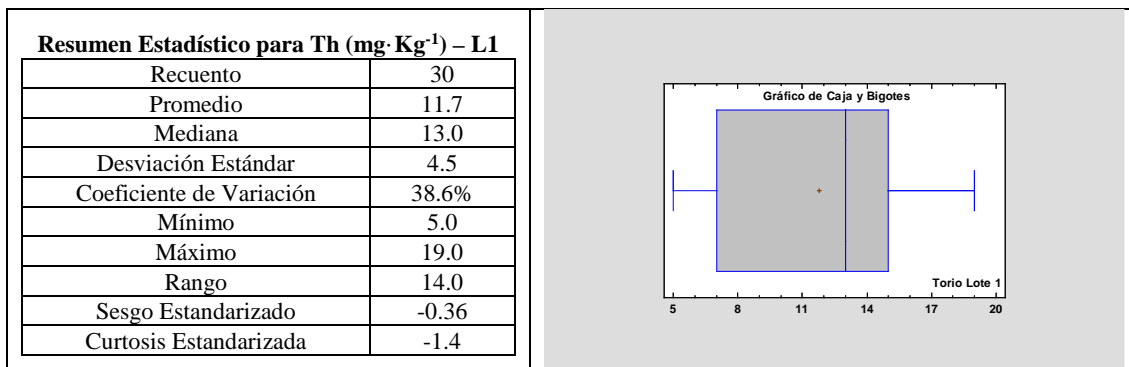


Figura 5.81 Gráfico de caja y bigotes del resultado analítico de torio por XRF correspondiente al lote 1

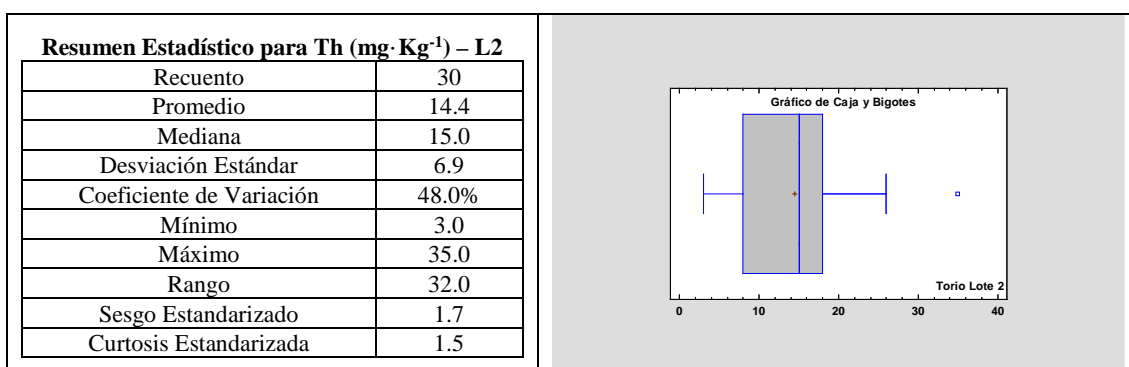


Figura 5.82 Resumen y gráfico de caja y bigotes del resultado analítico de torio por XRF correspondiente al lote 2

En los gráficos anteriores se aprecian a simple vista el sesgo positivo en 3 de ellas, o sea la mayoría de las concentraciones son superiores a la media, y en una el sesgo es negativo.

Las medianas de torio son parecidas en ambos lotes, mientras que el en el caso de uranio las medidas de uranio son más diferentes.

5.2.5 Efecto de la profundidad del muestreo

Las muestras correspondientes al lote 1 que fueron muestreadas en primer lugar, se tomaron pensando que la profundidad podría tener algún efecto sobre los contenidos en U y Th. Recordemos que las impares son superficiales (0-10 cm) y las pares se tomaron a (40-50 cm).

Dado que el factor profundidad se estudia a dos niveles, la herramienta estadística más adecuada para ver si ese factor tiene efecto sobre los resultados resulta ser la comparación de muestras emparejadas o pareadas, con objeto de buscar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de U y Th a las dos profundidades muestreadas, Los gráficos y las pruebas estadísticas se efectuaron en Statgraphics® ver. 18.0

a) Estudio del uranio

En primer lugar, se estudiaron las diferencias entre los valores superficiales (S) y profundos (P) del uranio en las diferentes muestras del lote 1, con objeto de ver si seguían una distribución normal y poder elegir así entre pruebas paramétricas o no paramétricas.

Figura 5.83.

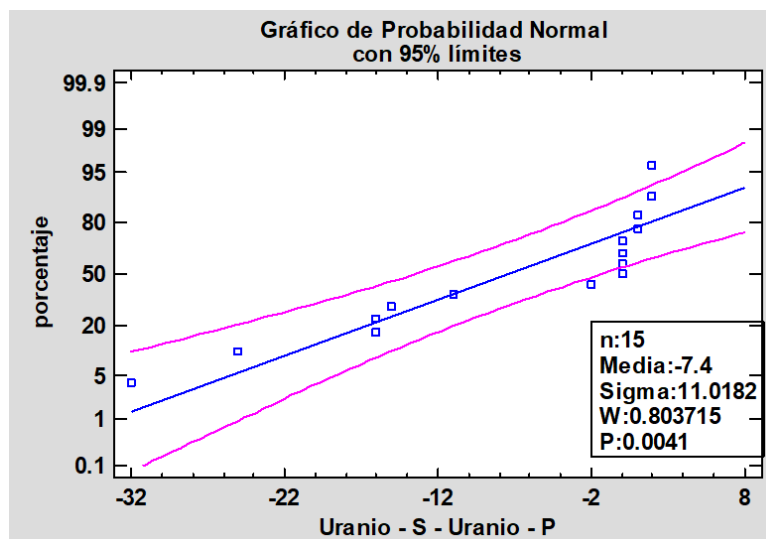


Figura 5.83 Gráfico de probabilidad normal del resultado analítico de uranio por XRF correspondiente al lote 1 de muestras pareadas superficie y profundidad.

El resumen estadístico de muestras pareadas indica que la distribución de las diferencias no es normal ($p < 0.05$) y debido a esto únicamente podremos realizar pruebas no paramétricas. Las pruebas de hipótesis no-paramétricas, que se muestran a continuación, dicen que **no hay diferencias significativas** en la concentración de uranio entre superficie y profundidad:

Pruebas No paramétricas para Uranio - S - Uranio - P

Prueba de los signos
 Hipótesis Nula: mediana = 0
 Alternativa: no igual
 Número de valores menores a la mediana hipotética: 7
 Número de valores mayores a la mediana hipotética: 4
 Estadístico para Grandes Muestras = 0.603023 (aplicada la corrección por continuidad)
 Valor-P = 0.546491
 No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Prueba de rangos con signo
 Hipótesis Nula: mediana = 0
 Alternativa: no igual
 Rango medio de valores menores a la mediana hipotética: 7.85714
 Rango medio de valores mayores a la mediana hipotética: 2.75
 Estadístico para Grandes Muestras = 1.91728 (aplicada la corrección por continuidad)
 Valor-P = 0.0552027
 No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

b) Estudio del torio

La **Figura 5.84** muestra el estudio de las diferencias entre los valores en superficie (S) y en profundidad (P).

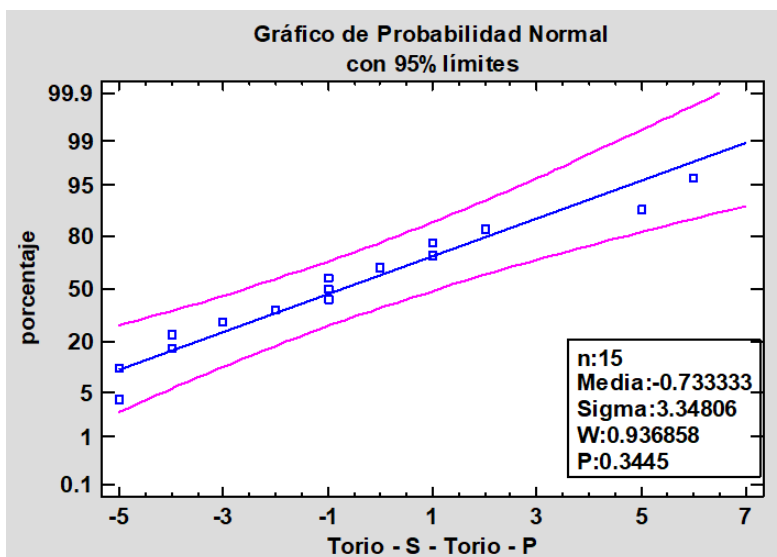


Figura 5.84 Gráfico de probabilidad normal del resultado analítico de torio por XRF correspondiente al lote 1 de muestras pareadas superficie y profundidad.

En este caso, la distribución de las diferencias es normal ($p = 0.3445$) y pueden emplearse pruebas paramétricas y no paramétricas las cuales demuestran que **no hay diferencias significativas** entre la concentración superficial y profunda para el torio, es decir que el valor que se obtiene en las dos profundidades es prácticamente el mismo:

Prueba de Hipótesis para Torio - S - Torio - P
 Media Muestral = -0.733333
 Mediana Muestral = -1.0
 Desviación Estándar de la Muestra = 3.34806

Prueba t
 Hipótesis Nula: media = 0
 Alternativa: no igual
 Estadístico t = -0.848308
 Valor-P = **0.410537**
 No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Prueba de los signos
 Hipótesis Nula: mediana = 0
 Alternativa: no igual
 Número de valores menores a la mediana hipotética: 9
 Número de valores mayores a la mediana hipotética: 5
 Estadístico para Grandes Muestras = 0.801784 (aplicada la corrección por continuidad)
 Valor-P = **0.422676**
 No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Prueba de rangos con signo
 Hipótesis Nula: mediana = 0
 Alternativa: no igual
 Rango medio de valores menores a la mediana hipotética: 7.38889
 Rango medio de valores mayores a la mediana hipotética: 7.7
 Estadístico para Grandes Muestras = 0.852962 (aplicada la corrección por continuidad)
 Valor-P = **0.393678**
 No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Por consiguiente, se puede considerar que los resultados de U y Th **no dependen de la profundidad del muestreo**, lo cual deja únicamente la zona de muestreo como factor a tomar en consideración. De manera que las muestras del lote 1 quedan reducidas a tres, ya que en dicho muestreo preliminar se tomaron muestras de únicamente tres zonas (Tabla 4.14).

Tabla 5.47 Resumen de resultados de uranio en suelo superficial obtenidos por XRF

Muestra	U (mg·Kg ⁻¹)
L1-M5	4
L1-M9	3
L1-M21	23
L2-M1	4
L2-M2	6
L2-M3	3
L2-M4	3
L2-M5	3
L2-M6	2
L2-M7	3
L2-M8	6
L2-M9	4
L2-M10	4
L2-M11	5
L2-M12	4
L2-M13	3
L2-M14	4
L2-M15	3
L2-M16	6
L2-M17	3
L2-M18	4
L2-M19	3
L2-M20	3
L2-M21	3
L2-M22	2
L2-M23	4
L2-M24	3
L2-M25	4
L2-M26	3
L2-M27	4
L2-M28	7
L2-M29	6
L2-M30	4

Recuento	33
Promedio	4.4
Mediana	4.0
Desviación Estándar	3.5
Coefficiente de Variación	80.1%
Mínimo	2.0
Máximo	23.0
Rango	21.0
Sesgo Estandarizado	11.1
Curtosis Estandarizada	29.5

En la **Tabla 5.47** se muestran los resultados obtenidos en los lotes 1 y 2 en suelo superficial para uranio por XRF en las diferentes zonas muestreadas. Como ya se ha indicado se incluyen 3 muestras del lote 1, y todas las muestras del lote 2 ya que, en este caso, cada una de ellas pertenece a una zona diferente.

Tabla 5.48 Resumen Estadístico para U mg·Kg⁻¹ sin L1-M21

Recuento	32
Promedio	3.8
Mediana	4.0
Desviación Estándar	1.2

Coefficiente de Variación	31.7%
Mínimo	2.0
Máximo	7.0
Rango	5.0
Sesgo Estandarizado	2.3
Curtosis Estandarizada	0.6

La concentración máxima encontrada de uranio es de 23 mg·Kg⁻¹, esto se ve claramente en el resumen estadístico. Esta concentración corresponde a la muestra L1-M21 de la localidad de Villa de Cos. Los gráficos de probabilidad normal y de caja y bigotes demuestran visiblemente esa anomalía y la probabilidad no es normal. El coeficiente de variación es de 80.11%.

Si se prescinde la muestra anómala L1-M21, se obtiene el resumen estadístico de la **Tabla 5.48** en el que y el coeficiente de variación desciende a 31.7% y la media ahora es de 3.8 mg·Kg⁻¹, siendo este valor más cercano a la concentración promedio de uranio en la corteza terrestre [1].

Por su parte, en la **Tabla 5.49** se muestran los resultados obtenidos de Th en los lotes 1 y 2 en suelo superficial para torio por XRF, que incluye como antes, 3 muestras del lote 1, ya que este lote lo conforman 3 zonas diferentes.

La concentración máxima encontrada es de 35 mg·Kg⁻¹ y corresponde a la muestra L2-M29 de la localidad minera de Concepción del Oro. Los gráficos de dispersión y de caja y bigotes muestran la dispersión y la muestra anómala. El coeficiente de variación es de 46.6%.

Si se prescinde de la muestra anómala L2-M29, se obtienen los resultados de la **Tabla 5.50** en la que se observa que el coeficiente de variación es de 41.1 % y la media es de 13.5 mg·Kg⁻¹, acercándose más al promedio de torio en la corteza terrestre [1].

Tabla 5.49 Resumen Estadístico para Th mg·Kg⁻¹, sin L2-M29.

Recuento	32
Promedio	13.5
Mediana	14.5
Desviación Estándar	5.5
Coefficiente de Variación	41.1%
Mínimo	3.0
Máximo	26.0
Rango	23.0
Sesgo Estandarizado	0.24
Curtosis Estandarizada	-0.31

Tabla 5.50 Resumen de resultados de torio en suelo superficial obtenidos por XRF

Muestra	Th (mg·Kg ⁻¹)
L1-M5	12
L1-M9	14
L1-M21	11
L2-M1	19
L2-M2	9
L2-M3	7
L2-M4	25
L2-M5	18
L2-M6	15
L2-M7	14
L2-M8	26
L2-M9	18
L2-M10	17
L2-M11	16
L2-M12	16
L2-M13	17
L2-M14	16
L2-M15	8
L2-M16	7
L2-M17	13
L2-M18	20
L2-M19	6
L2-M20	10
L2-M21	16
L2-M22	5
L2-M23	15
L2-M24	3
L2-M25	7
L2-M26	7
L2-M27	15
L2-M28	19
L2-M29	35
L2-M30	14

Recuento	33
Promedio	14.2
Mediana	15.0
Desviación Estándar	6.6
Coefficiente de Variación	46.6%
Mínimo	3.0
Máximo	35.0
Rango	32.0
Sesgo Estandarizado	2.0
Curtosis Estandarizada	2.1

Por consiguiente, una vez eliminadas las muestras anómalas la homogeneidad de la concentración en suelo superficial tanto de uranio como de torio es alta.

5.2.7 Estudio multivariante de los resultados de FRX

a) Análisis en Componentes Principales

Con objeto de comprobar la homogeneidad de los resultados en las diferentes zonas muestreadas, los valores de los componentes minoritarios (más U y Th) se sometieron a un tratamiento mediante Análisis en Componentes Principales (A.C.P.). Para ello se

seleccionaron todas las muestras del lote 2 y 6 muestras correspondientes al lote 1, representativas de las 3 zonas y las dos profundidades muestreadas en dicho lote. Como ya se indicó en el apartado 4.9 del capítulo 4, el A.C.P. permite concentrar la información de una tabla de datos, en la que se presentan varias variables (contenidos de los diferentes elementos químicos determinados por XRF) medidas sobre objetos diferentes (muestras de suelos). Eso permite obtener, unas nuevas variables (factores o componentes principales), cuya representación gráfica permite obtener información no disponible a primera vista. Eso se lleva a cabo mediante la diagonalización de la matriz de correlación de las variables, que se muestra en la **Tabla 5.51**, con los valores significativos en negrita.

Tabla 5.51 Matriz de correlación de los contenidos totales

	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pb	Th	U	
Sc	1.000																								
V	0.792	1.000																							
Cr	0.741	0.673	1.000																						
Co	0.594	0.769	0.621	1.000																					
Ni	0.840	0.799	0.950	0.644	1.000																				
Cu	0.012	0.130	0.105	0.074	0.028	1.000																			
Zn	0.145	0.269	0.076	0.098	0.229	0.552	1.000																		
Ga	0.400	0.094	0.008	0.061	0.056	0.046	0.040	1.000																	
As	0.011	0.364	0.036	0.255	0.061	0.677	0.632	0.218	1.000																
Rb	0.112	0.013	0.070	0.041	0.027	0.194	0.014	0.430	0.200	1.000															
Sr	0.274	0.068	0.098	0.007	0.146	0.168	0.208	0.563	0.157	0.483	1.000														
Y	0.357	0.058	0.004	0.032	0.109	0.087	0.021	0.776	0.277	0.255	0.538	1.000													
Zr	0.097	0.533	0.315	0.354	0.372	0.190	0.211	0.619	0.413	0.278	0.522	0.503	1.000												
Nb	0.188	0.597	0.363	0.386	0.392	0.180	0.191	0.713	0.413	0.307	0.482	0.559	0.799	1.000											
Mo	0.266	0.072	0.189	0.118	0.172	0.360	0.152	0.464	0.460	0.281	0.819	0.487	0.446	0.410	1.000										
Sn	0.173	0.387	0.233	0.310	0.270	0.060	0.011	0.349	0.164	0.192	0.355	0.191	0.452	0.673	0.192	1.000									
Sb	0.120	0.070	0.109	0.043	0.032	0.812	0.755	0.152	0.807	0.071	0.001	0.193	0.262	0.244	0.335	0.010	1.000								
Cs	0.339	0.194	0.072	0.188	0.159	0.191	0.049	0.393	0.044	0.616	0.473	0.172	0.211	0.164	0.256	0.043	0.046	1.000							
Ba	0.030	0.055	0.112	0.098	0.108	0.187	0.108	0.130	0.068	0.605	0.173	0.142	0.146	0.016	0.242	0.148	0.209	0.128	1.000						
La	0.228	0.553	0.452	0.417	0.421	0.101	0.163	0.567	0.320	0.238	0.340	0.723	0.619	0.643	0.364	0.224	0.188	0.027	0.289	1.000					
Ce	0.008	0.418	0.374	0.305	0.317	0.021	0.048	0.742	0.238	0.283	0.509	0.750	0.746	0.761	0.401	0.330	0.097	0.198	0.164	0.850	1.000				
Pb	0.080	0.035	0.077	0.017	0.016	0.646	0.889	0.109	0.687	0.083	0.115	0.104	0.203	0.162	0.236	0.046	0.906	0.060	0.166	0.131	0.011	1.000			
Th	0.323	0.534	0.472	0.457	0.444	0.393	0.312	0.417	0.173	0.037	0.218	0.379	0.498	0.534	0.067	0.468	0.460	0.047	0.113	0.554	0.580	0.486	1.000		
U	0.346	0.051	0.175	0.287	0.265	0.021	0.221	0.536	0.157	0.379	0.671	0.451	0.360	0.342	0.488	0.196	0.004	0.360	0.189	0.299	0.413	0.118	0.155	1.000	

$r_{\text{crítico}} (\alpha = 0.05 \text{ y } 34 \text{ g.d.l.}) = 0.329$

El valor de $r_{\text{crítico}}$ con $\alpha = 0.05$ y $36-2 = 34$ g.d.l. es 0.329 [80]. Cualquier pareja de elementos cuyo coeficiente de correlación en valor absoluto sea mayor de ese valor estará significativamente correlacionada, positivamente si ese valor es positivo o negativamente si el valor es negativo. La misma información se presenta codificada con colores en función del valor del coeficiente de correlación ver la **Figura 5.85**, que permite apreciar más rápidamente la existencia de parejas de elementos que están significativamente correlacionados.

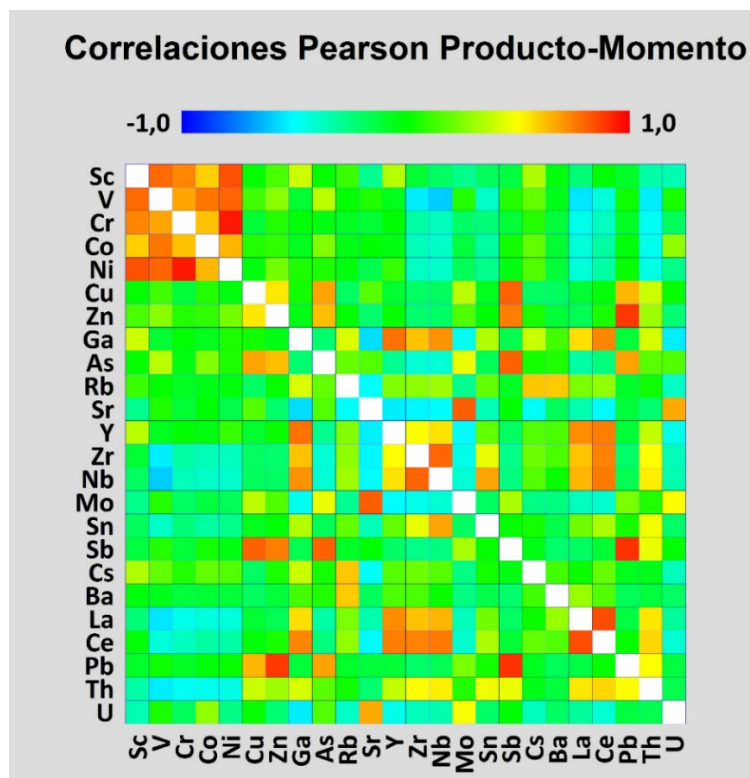


Figura 5.85 Matriz de correlación de los contenidos totales con códigos de colores

El siguiente paso es la extracción de los valores propios, λ_i , de la matriz de correlación. El interés radica en que a partir de ellos se conoce la cantidad de varianza o información que explicará cada una de las nuevas variables, factores o componentes. Dichos valores aparecen en la **Tabla 5.52** presentando en negrita aquellos superiores a la unidad, que explican más información que una sola de las variables originales y que por tanto se consideran significativos desde el punto de vista de la concentración de información. Se aprecia que hay hasta 6 factores significativos, que explican un 84.95 % de la varianza contenida en la **Tabla 5.51**, aunque simplemente con los 3 primeros ya se explica un 67.35 % de la información. La **Figura 5.86** muestra el gráfico de Scree o de sedimentación, donde se representan los valores propios, λ_i en función del número de factor y que es simplemente la visualización gráfica de la información anterior. Resumiendo, la mayor parte de la información (un 63.75%) presente en la tabla de contenidos totales por XRF va a poder ser concentrada en 3 factores y visualizada en solo tres dimensiones, frente a las 24 variables originales.

Tabla 5.52 Valores propios y varianza explicada

Factor	Valor propio	Varianza explicada (%)	Varianza acumulada (%)
1	7.213	30.05	30.05
2	4.801	20.01	50.06
3	4.151	17.30	67.35
4	1.824	7.60	74.95
5	1.305	5.44	80.39
6	1.094	4.56	84.95
7	0.785	3.27	88.22
8	0.683	2.85	91.06
9	0.494	2.06	93.12

Factor	Valor propio	Varianza explicada (%)	Varianza acumulada (%)
10	0.360	1.50	94.62
11	0.320	1.33	95.95
12	0.219	0.91	96.86
13	0.183	0.76	97.63
14	0.167	0.70	98.32
15	0.103	0.43	98.75
16	0.087	0.36	99.12
17	0.066	0.28	99.39
18	0.044	0.18	99.58
19	0.036	0.15	99.73
20	0.021	0.09	99.82
21	0.020	0.08	99.90
22	0.015	0.06	99.96
23	0.005	0.02	99.98
24	0.004	0.02	100.00

El siguiente paso consiste en la obtención de las cargas o *loadings*, que son los coeficientes de la combinación lineal de las variables originales que permite calcular el valor de cada uno de los componentes para cada una de las muestras. Dichos valores aparecen en la **Tabla 5.53**, en la que, por razones de claridad, únicamente se presentan los valores correspondientes a los 6 primeros factores estadísticamente significativos y en la que se muestran también los valores propios y los porcentajes de varianza o información explicada, individuales y acumulados.

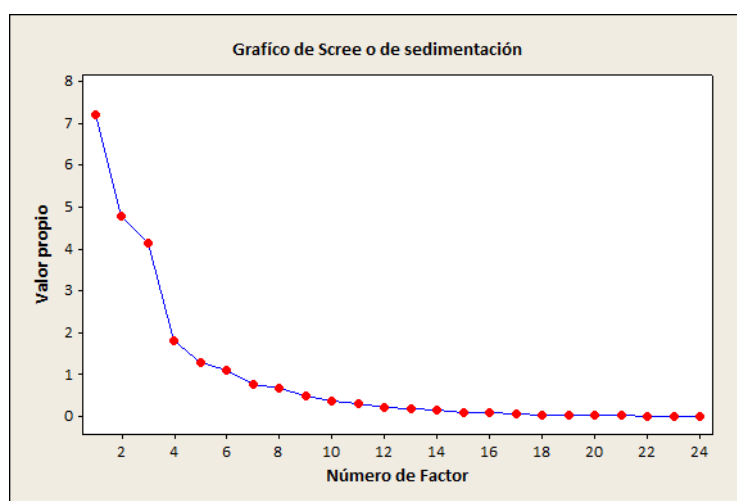


Figura 5.86 Gráfico de Scree o de sedimentación

En la **Tabla 5.53** de cargas, se han resaltado en **negrita** los valores máximos correspondientes a cada uno de los elementos, lo que nos indica en qué factor se concentra preferentemente la información de ese elemento. Se parecía que casi todos aparecen concentrados en los tres primeros factores, a excepción de Rb, Cs y Ba, que se concentran en el cuarto factor. Dado que solo se van a representar gráficamente los tres primeros factores, se muestra en *cursiva* en cuál de los tres primeros aparecen con más fuerza Rb, Cs y Ba.

Tabla 5.53 Cargas de los factores o componentes

Elemento	Factor o componente					
	1	2	3	4	5	6
Sc	0.1698	-0.8384	0.3330	0.1959	-0.1494	-0.1005
V	0.6320	-0.6243	0.2789	-0.0045	-0.1656	-0.1593
Cr	0.4291	-0.7466	0.1233	0.2546	0.1052	0.1031
Co	0.4994	-0.5701	0.1749	0.0779	-0.1683	-0.3176
Ni	0.4335	-0.7810	0.2741	0.2252	0.0277	0.1060
Cu	0.2635	0.4087	0.6692	0.1480	-0.2422	-0.0701
Zn	0.2246	0.1587	0.8451	0.0056	0.0991	0.2011
Ga	-0.7285	-0.3553	0.3373	0.1313	-0.2082	-0.2371
As	0.4714	0.2930	0.6675	-0.3586	-0.1287	-0.1764
Rb	<i>-0.4031</i>	-0.2934	0.2319	-0.7452	0.0606	-0.2056
Sr	0.6001	0.4328	-0.4164	0.0857	-0.3459	-0.1736
Y	-0.6766	-0.3519	0.2700	0.2353	-0.4058	0.0502
Zr	-0.8586	-0.0077	-0.0028	0.0785	0.0400	-0.1104
Nb	-0.8975	0.0582	0.0163	0.1666	0.1224	-0.2315
Mo	0.5426	0.5597	-0.0236	-0.0171	-0.1975	-0.2935
Sn	-0.5293	0.1686	0.1102	0.1965	0.5119	-0.3291
Sb	0.3031	0.4735	0.7884	-0.0184	0.0720	0.0149
Cs	-0.2362	<i>-0.4436</i>	0.2568	-0.4413	0.2126	-0.3951
Ba	<i>-0.2406</i>	-0.1633	-0.0537	-0.7426	-0.3030	0.2883
La	-0.8284	0.1228	0.0208	0.0245	-0.4169	0.1537
Ce	-0.8585	0.0112	0.2489	0.1028	-0.2872	-0.0118
Pb	0.2120	0.4136	0.8140	0.0286	0.1406	0.1809
Th	-0.5367	0.5409	0.4749	0.2101	-0.0684	-0.0962
U	0.4800	0.3785	-0.4075	0.0495	-0.2412	-0.4034
Valor propio	7.213	4.801	4.151	1.824	1.305	1.094
% Varianza	30.05	20.01	17.30	7.60	5.44	4.56
%Var.acum.	30.05	50.06	67.35	74.95	80.39	84.95

La **Tabla 5.53** suele presentarse en forma de gráficos bidimensionales de cargas, que se presentan en la **Figura 5.87-A** (factor 1 vs. factor 2) y **Figura 5.87-B** (factor 1 vs. factor 3) lo que permite visualizar las primeras agrupaciones de elementos, ya que los que aparezcan cercanos en dichas gráfica se comportarán de forma similar (correlacionadas positivamente) y los que aparezcan en zonas lejanas (idealmente opuestas) estarán correlacionados negativamente.

Por su parte, la **Figura 5.88** muestra una representación tridimensional de las cargas de los 3 primeros factores. Esa gráfica contiene un 67.35 % de la información del comportamiento de los elementos, contenida en la tabla de datos original.

En las gráficas anteriores se aprecian algunas agrupaciones interesantes, como la formada por Sc, V, Cr, Ni y Co, la formada por Cu, As, Zn, Sb, Pb, Sr, Mo y U o la constituida por La, Ce, Nb, Zr y Th. El U se agrupa con el Sr, mientras que el Th aparece con Sn o Sc.

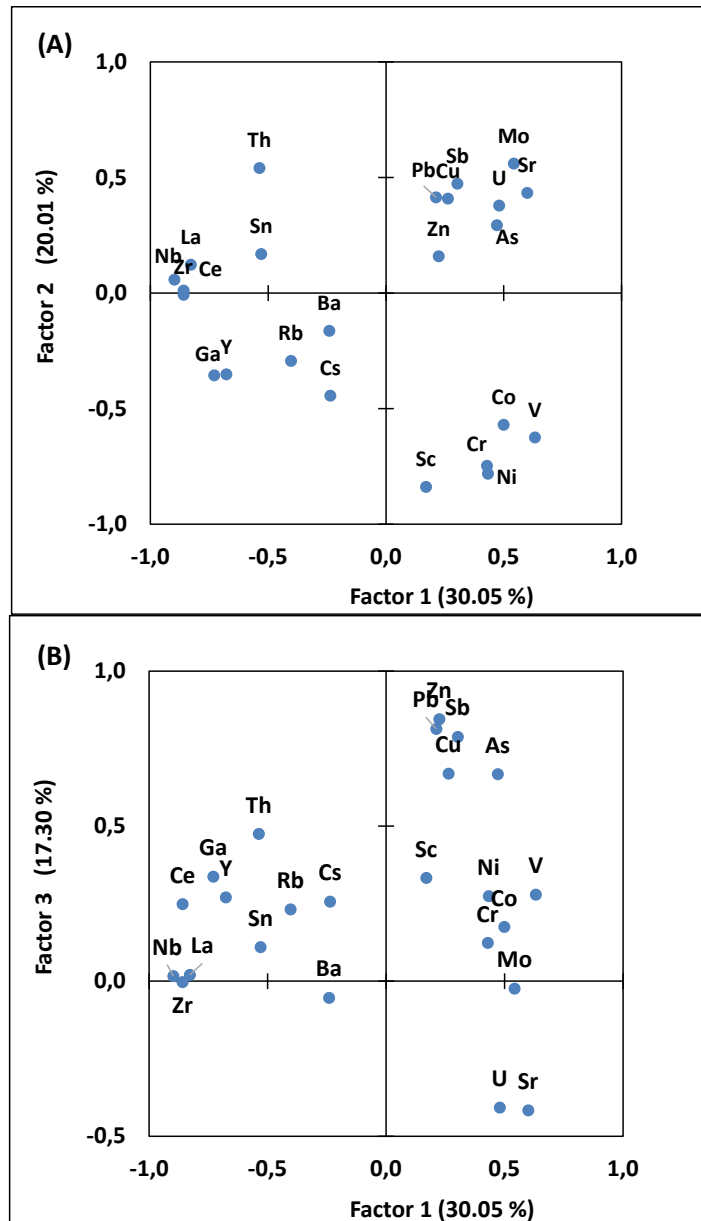


Figura 5.87 Cargas de los factores. (A) 1 vs. 2 y (B) 1 vs. 3

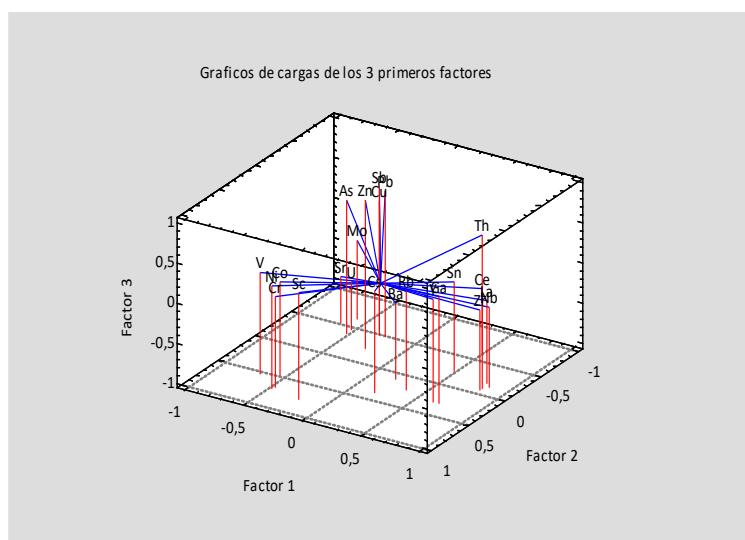


Figura 5.88 Cargas de los factores 1 vs. 2 vs. 3.

En las gráficas anteriores se aprecian algunas agrupaciones interesantes, como la formada por Sc, V, Cr, Ni y Co, la formada por Cu, As, Zn, Sb, Pb, Sr, Mo y U o la constituida por La, Ce, Nb, Zr y Th. El U se agrupa con el Sr, mientras que el Th aparece con Sn o Sc.

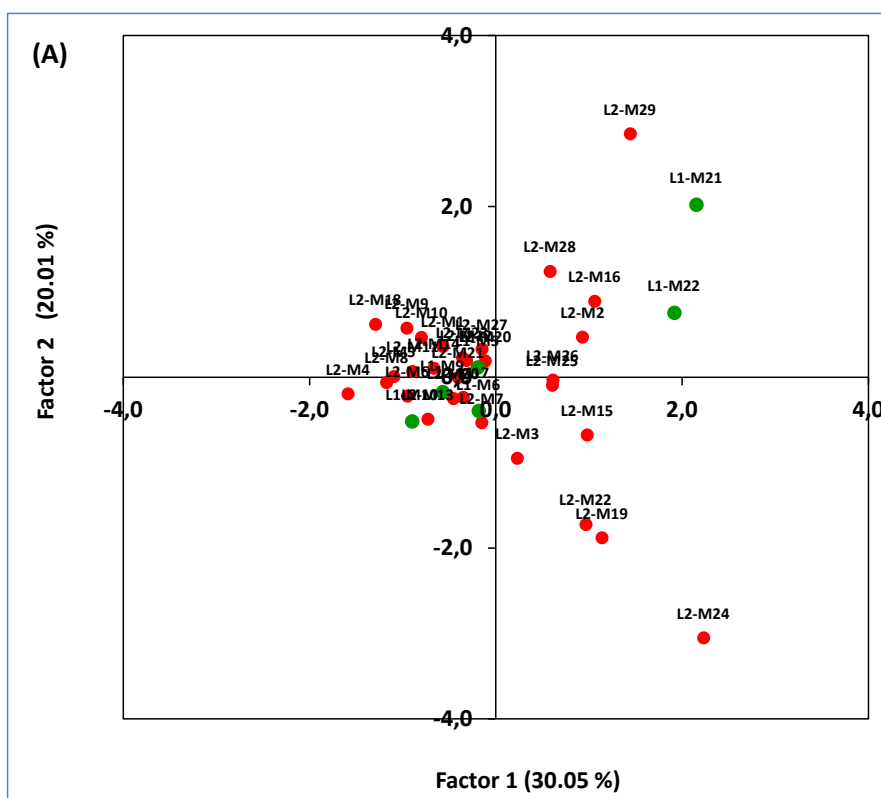
Una vez conocidas las cargas (*loadings*) de las antiguas variables en las nuevas, puede pasarse a estudiar el valor que esas nuevas variables toman para cada una de las muestras analizadas, es decir las tablas y gráficos de puntuaciones (*scores*). La **Tabla 5.54** muestra los valores correspondientes a los seis primeros componentes significativos.

Tabla 5.54 Puntuaciones de las muestras

Muestra	Factor o componente					
	1	2	3	4	5	6
L1-M5	-0.1943	0.1152	-0.7090	-0.0432	1.4732	-0.109
L1-M6	-0.1849	-0.3935	-0.0878	-0.5635	1.5602	-1.393
L1-M9	-0.5719	-0.1741	-0.2352	0.1950	-0.2274	-0.183
L1-M10	-0.8977	-0.5164	0.1980	0.0914	-0.1692	-1.060
L1-M21	2.1536	2.0205	-2.0069	-0.0909	-0.9001	-1.888
L1-M22	1.9170	0.7553	-1.7661	0.1117	-1.0032	-1.743
L2-M1	-0.5695	0.3596	0.0068	0.2966	0.5458	-0.799
L2-M2	0.9310	0.4680	-0.4468	0.2257	0.3103	1.113
L2-M3	0.2302	-0.9479	0.5841	-0.0603	-1.2348	-0.013
L2-M4	-1.5866	-0.1941	0.2317	0.8383	-1.6393	-0.123
L2-M5	-1.0965	0.0089	-0.1316	0.1405	-0.6419	0.196
L2-M6	-0.9492	-0.2204	0.2942	-0.4077	-0.2758	-0.316
L2-M7	-0.1514	-0.5328	0.0294	0.1195	0.1636	-0.158
L2-M8	-1.1740	-0.0636	0.0854	0.0790	-0.5872	-0.575
L2-M9	-0.9559	0.5743	-0.1772	0.5710	-0.7816	0.840
L2-M10	-0.7983	0.4655	0.0250	0.1618	0.2556	0.137
L2-M11	-0.8923	0.0681	-0.3588	0.2571	-0.5897	0.492
L2-M12	-0.3167	0.1973	-0.4674	0.4168	-0.1641	0.416
L2-M13	-0.7299	-0.4894	0.5382	0.7270	-0.1267	-0.294
L2-M14	-0.6655	0.1045	-0.5177	-1.0510	-1.3667	1.884
L2-M15	0.9821	-0.6770	1.0328	0.0491	1.1129	1.190
L2-M16	1.0608	0.8887	-1.5686	0.1180	0.4405	1.556
L2-M17	-0.3498	-0.2367	0.0604	0.4765	0.0197	0.425
L2-M18	-1.2928	0.6177	-0.3599	0.8887	2.8912	-1.857
L2-M19	1.1397	-1.8792	0.8401	0.0889	0.3507	-1.043
L2-M20	-0.1128	0.1894	-0.8821	-1.5808	-0.3568	1.575
L2-M21	-0.4046	-0.0020	0.0924	0.0630	0.3277	-0.048
L2-M22	0.9663	-1.7240	1.1576	-4.0007	-0.5473	-1.049
L2-M23	-0.3587	0.2296	-0.4548	0.1175	-0.6662	0.387
L2-M24	2.2308	-3.0507	0.0812	2.9020	-0.2049	0.604
L2-M25	0.6079	-0.0934	-0.7133	-1.1247	1.0107	1.058
L2-M26	0.6120	-0.0341	-0.5855	0.0045	1.1191	1.422
L2-M27	-0.1499	0.3282	0.5704	-1.2125	0.9847	-0.140

Muestra	Factor o componente					
	1	2	3	4	5	6
L2-M28	0.5825	1.2388	1.7737	0.6513	-2.2713	-1.214
L2-M29	1.4434	2.8497	3.8175	0.4216	0.7594	0.897
L2-M30	-0.4543	-0.2498	0.0496	0.1226	0.4287	-0.186
Valor propio	7.213	4.801	4.151	1.824	1.305	1.094
% Varianza	30.05	20.01	17.30	7.60	5.44	4.56
% Var. acum.	30.05	50.06	67.35	74.95	80.39	84.95

Las **Figura 5.89-A** y **Figura 5.89-B** muestran respectivamente las gráficas bidimensionales de puntuaciones factor 1 vs. factor 2 y factor 1 vs. factor 3, con las muestras correspondientes al primer muestreo en color verde. Se observa que la mayor de las muestras aparece localizada cerca del origen o a la izquierda de este, lo que indica que las muestras son en general bastante homogéneas. Únicamente se aprecian comportamientos diferenciados en las muestras situadas a la derecha del Factor 1, que están en general más dispersas. Destacan las muestras L1-M21 y L1-M22 ambas corresponden a la zona de Villa de Cos cogidas a superficie y profundidad respectivamente, y las muestras L2-M29 correspondiente a Concepción del Oro y L2-M24 a Vetagrande, amabas zonas cercanas a minas de plata, oro y zinc.



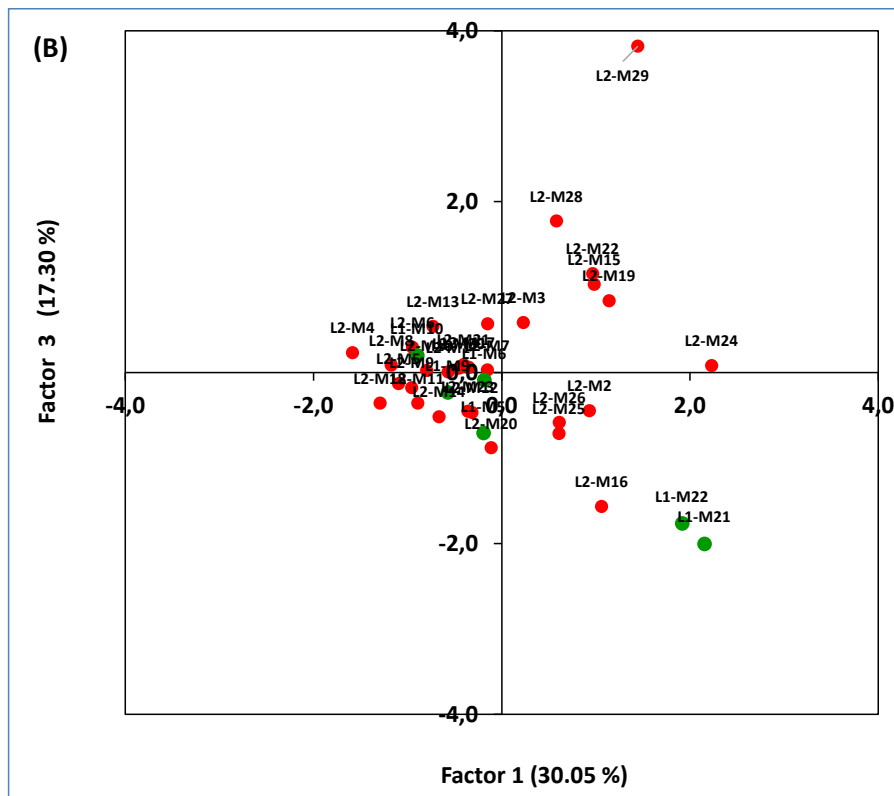
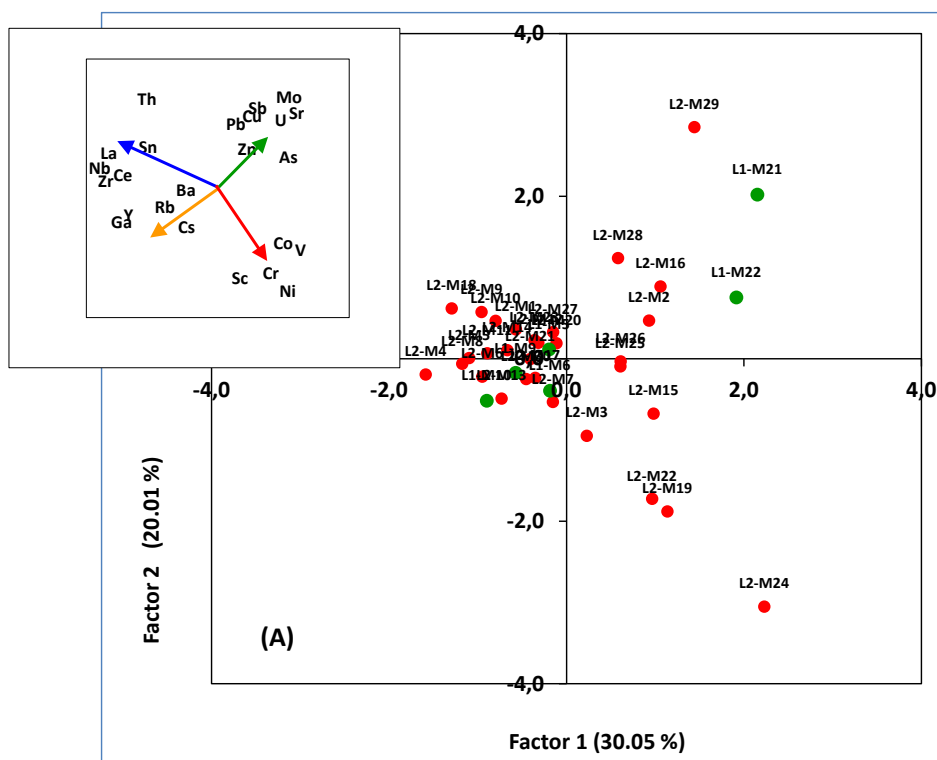


Figura 5.89 Puntuaciones de los factores. (A) 1 vs. 2 y (B) 1 vs. 3



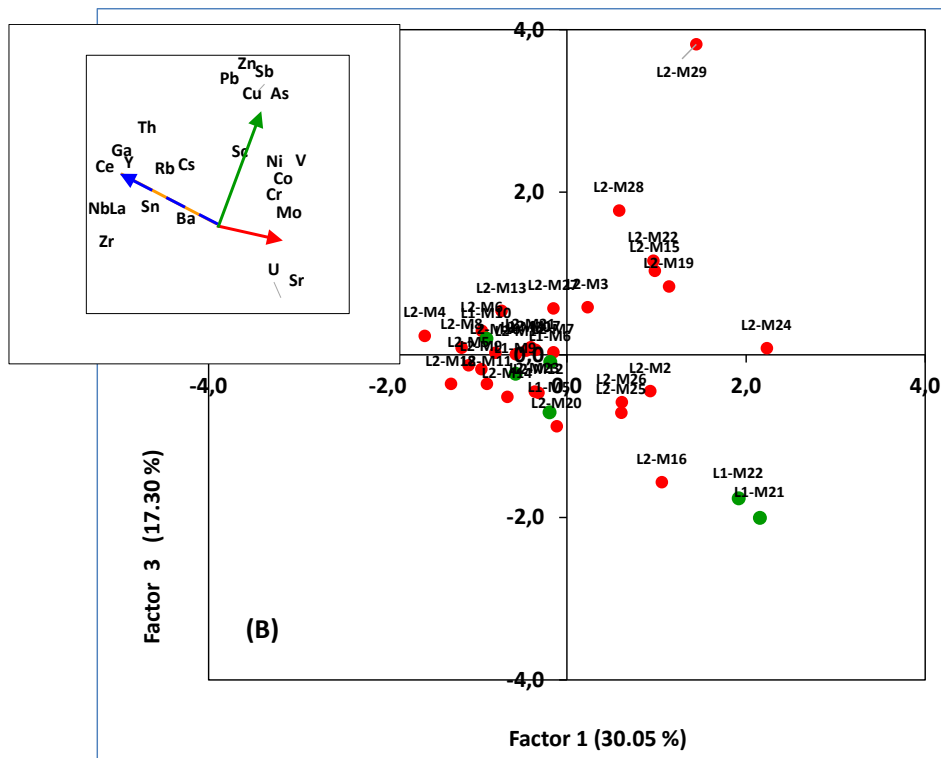


Figura 5.90 Gráficas bivariadas de los factores. (A) 1 vs. 2 y (B) 1 vs. 3

Una información más completa de las relaciones entre muestras y elementos la proporciona el denominado gráfico bivariado, en el que se representan, de manera conjunta y en un mismo espacio abstracto, las cargas de variables (elementos químicos) y las puntuaciones de las muestras (suelos). La interpretación de este gráfico se realiza de forma idéntica que en los dos casos anteriores. Así, las muestras que aparezcan en la misma zona del espacio abstracto que algunos elementos, tendrán en general valores elevados en esos elementos. Dichas gráficas aparecen en las **Figura 5.90-A** y **Figura 5.90-B**. Con objeto de facilitar la visualización, las gráficas de cargas de y puntuaciones no se han solapado, sino que representan lado a lado. Asimismo, y debido a la complejidad de la matriz de cargas, sus gráficas se han “resumido” indicando con flechas coloreadas las regiones del espacio abstracto de los componentes en las que se encuentran los elementos. La interpretación se hace teniendo en cuenta que los orígenes de las gráficas de cargas y puntuaciones son comunes.

Se observa ahora que las muestras que aparecían dispersas en el primer cuadrante del gráfico de puntuaciones están más cercanas a Cu, As, Zn, Sb, Pb, Sr, Mo, Sc, V, Cr, Ni y Co, indicando, en general, que esas muestras presentan contenidos más grandes en dichos elementos. Las muestras L1-M21, L1-M22, L2-M24 y L2-M29, parecen presentar un comportamiento diferencial al resto en el sentido de que parecen tener contenidos más grandes en los elementos indicados más arriba, también se pueden observar estas anomalías en la **Tabla 5.47** y **Tabla 5.49**. Todas estas conclusiones deben ser matizadas por el hecho de que no se utiliza toda la información sino la presente en los primeros tres factores (alrededor del 63%). Asimismo, se aprecia que las muestras “duplicadas” del lote 1 que corresponden a tres zonas muestreadas diferentes profundidades, aparecen muy cercanas entre sí, lo cual confirma el que la profundidad de muestreo no tiene efecto sobre los resultados.

Por último, hay que indicar que la rotación Varimax de los factores que, en teoría permite “limpiarlos” y permite obtener factores más puros, no aporta mejora alguna a la interpretación, por lo que sus resultados no se muestran en la presente memoria.

b) Análisis de Conglomerados

Al contrario que en el A.C.P., los métodos de Análisis de Conglomerados (A.C.) no tratan de buscar un modelo matemático para concentrar la información, sino que simplemente tratan de presentarla en forma de dendrograma, o diagrama en forma de árbol, en el que las variables (metales analizados) o los objetos (muestras de suelos) aparecen situados en función de su similitud, siendo la interpretación rápida e intuitiva. Los principales puntos para determinar antes de hacer el análisis son: la magnitud que se va a utilizar para cuantificar la distancia o similitud entre elementos o suelos y el procedimiento de construcción del dendrograma (*linkage method*).

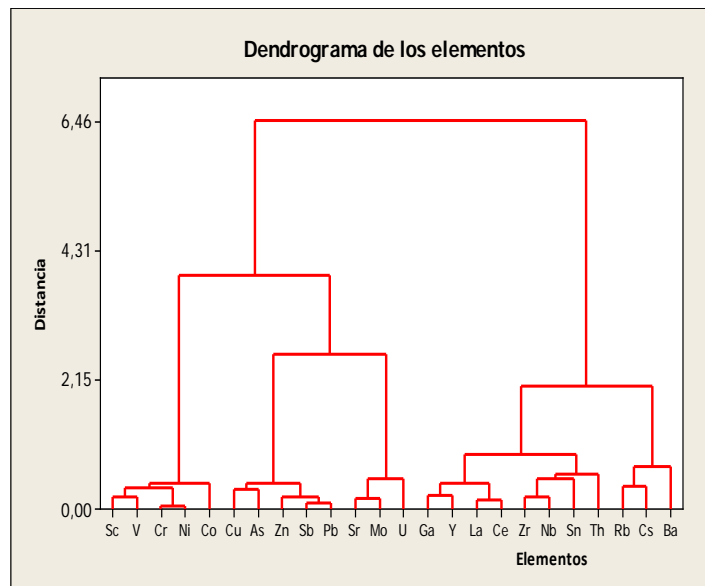


Figura 5.91 Dendrograma de elementos

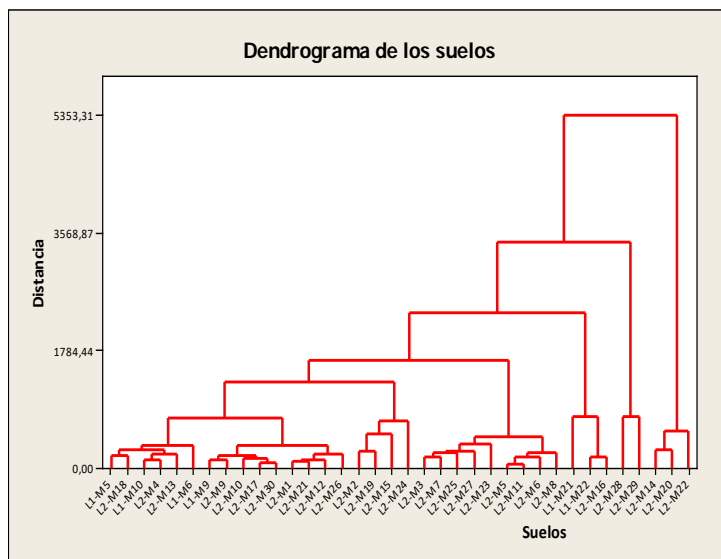


Figura 5.92 Dendrograma de los suelos

En nuestro caso, se ha utilizado como distancia entre dos elementos químicos *i* y *j* el valor $d_{ij}=(1-r_{ij})$, siendo r_{ij} el coeficiente de correlación entre *i* y *j*, lo que autoescala

automáticamente las variables a media cero y varianza unidad. Para construir el dendrograma se ha preferido el método de Ward, que origina los mejores resultados visuales (Smolinski et al, 2002) [69], ya que minimiza la separación entre variables que se parecen mucho, a la vez que maximiza las diferencias entre las que se parecen poco. La **Figura 5.91** muestra el dendrograma de elementos. De la observación de dicha ilustración, se confirma los comportamientos diferenciales de algunos elementos que se pusieron de manifiesto en los gráficos de cargas (**Figura 5.87**) sobre todo en la representación del factor 1 vs. factor 2, que contiene la mayor cantidad de información (50.06 %) y con la que el dendrograma coincide casi exactamente. Así, a la izquierda del dendrograma se agrupan por un lado Sc, V, Cr, Ni y Co, que en el gráfico de cargas aparecen en el cuarto cuadrante, y por otro Cu, As, Zn, Sb, Pb, Sr, Mo y U, que en el gráfico de cargas aparecen en el primer cuadrante. Asimismo, el resto de los elementos que en el gráfico de cargas aparecen en los cuadrantes segundo y tercero, se muestran en el dendrograma agrupados en un clúster que aparece a la derecha. Los agrupamientos del dendrograma tiene su correlato también en la representación del factor 1 vs. factor 3, donde se aprecian perfectamente la mayor parte de las agrupaciones indicadas.

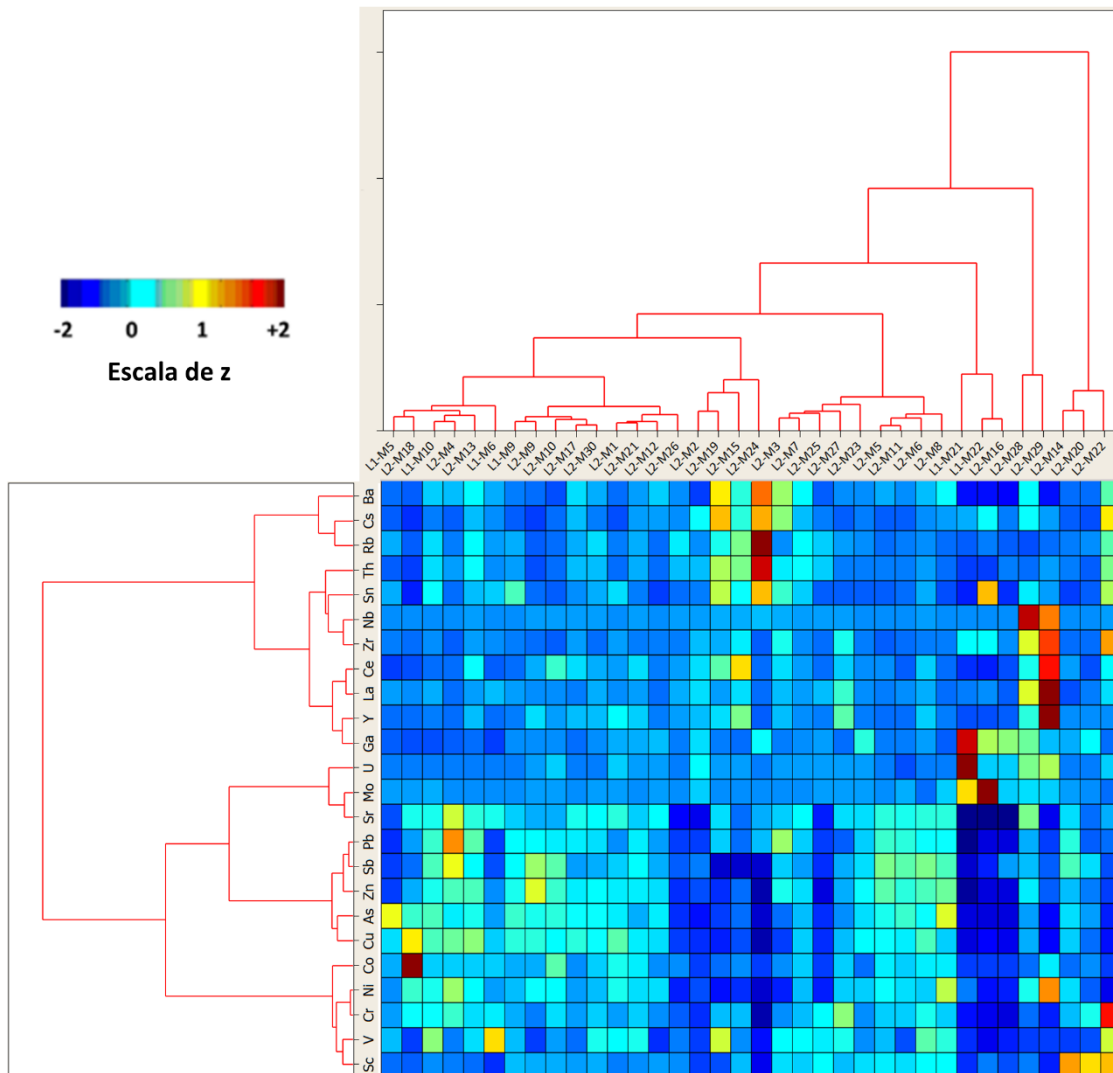


Figura 5.93 Mapa de temperaturas (heat map) de los resultados de XRF

La **Figura 5.92** presenta el dendrograma correspondiente a las muestras de suelos. En este caso, se ha cuantificado la similitud entre dos muestras A y B por medio de la distancia euclídea y el procedimiento de construcción del árbol (*linkage*) ha sido también el método de Ward. De la observación de dicha figura, la existencia de diversas agrupaciones de muestras, como pueden ser la formada por las muestras L2-M14, L2-M20 y L2-M22 o la formada por L1-M21, L1-M22 y L2-M16. Sin embargo, es difícil sacar conclusiones generales.

Una forma de tratar de visualizar cual es la causa de las agrupaciones de las muestras de suelos es la visualización conjunta de los dendrogramas correspondientes a elementos químicos y muestras, la cual puede hacerse por medio del método descrito por Smolinski (2002), que consiste en reordenar las filas y columnas de la matriz de datos, previamente autoescalada a media cero y varianza unidad, y aplicar un código de colores por medio de la instrucción ‘*pcol*’ de MATLAB, generando así un *heat map* o mapa de temperatura de los datos. La **Figura 5.93** presenta los resultados obtenidos. En esa ilustración se localizan fácilmente las muestras con valores elevados de los elementos estudiados (coloreadas de naranja a rojo oscuro), pudiéndose detectar con facilidad la existencia de niveles *anómalos* elevados de algunos de ellos en las muestras L2-M24, L2-M29, L1-M21 y L1-M22 que aparecían a la derecha y separadas del resto en las **Figura 5.89** e **Figura 5.90**. Esto además vuelve a confirmar que la profundidad de muestreo no tiene efecto, lo que se demuestra muy claramente por la cercanía de las muestras L1-M21 y L1-M22 y con menor claridad con el resto de las muestras del lote 1, aunque todas aparecen en la misma zona del dendrograma y el heat-map.

Asimismo, se aprecia que algunas de las agrupaciones más características encontradas en el A.C.P. y confirmadas por el A.C. se presentan en niveles de concentración muy pequeños, que en el mapa de temperaturas se muestran en tonos azul oscuro. Es el caso de Sc, V, Cr, Ni y Co, y la formada por Cu, As, Zn, Sb y Pb. Se confirma y visualiza así la homogeneidad general del conjunto de muestras estudiado, que únicamente presenta algunos casos que podrían calificarse de anómalos, con contenidos más elevados de los elementos examinados por XRF.

En general, el A.C. confirma todas las conclusiones extraídas del A.C.P., lo que pone de manifiesto su complementariedad: mientras el A.C.P. trata de buscar un modelo matemático basado en unos factores ortogonales entre sí (que no comparten información), concentrando la mayor cantidad de información de la tabla de datos original, el A.C. representa toda la información, a partir del parecido entre objetos o variables en una única salida gráfica.

5.3 Resultados de espectrometría de emisión óptica por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-OES)

Dado que la profundidad de muestreo no tenía efecto sobre los contenidos de U y Th como se demostró en el apartado 5.15, a partir de este momento se utilizarán únicamente tres muestras superficiales del lote 1, representativas de las tres zonas muestreadas en ese lote. Se trata de las muestras L1-M5, L1-M9 y L1-M21 (**Tabla 5.55**).

Tabla 5.55 Muestras analizadas por todas las técnicas correspondientes al lote 1.

	Lote 1		
	San Ramon	La Zacatecana	Villa de Cos
Superficie 0-10 cm	L1-M5	L1-M9	L1-M21

En el caso del lote 2, serán analizadas las 30 muestras superficiales que corresponden a “30 sitios diferentes” por todas las técnicas analíticas.

Para esta técnica se usaron longitudes de onda seleccionadas en función de la mayor respuesta obtenida y la menor interferencia espectral posible de otros elementos como el hierro y calcio. El software del instrumento utilizado *VARIAN 725-ES* muestra diversas longitudes de onda de cada elemento con sus respectivas intensidades sugiriendo la más óptima, tomando en cuenta las posibles interferencias con emisiones de otros elementos presentes en la matriz de la muestra.

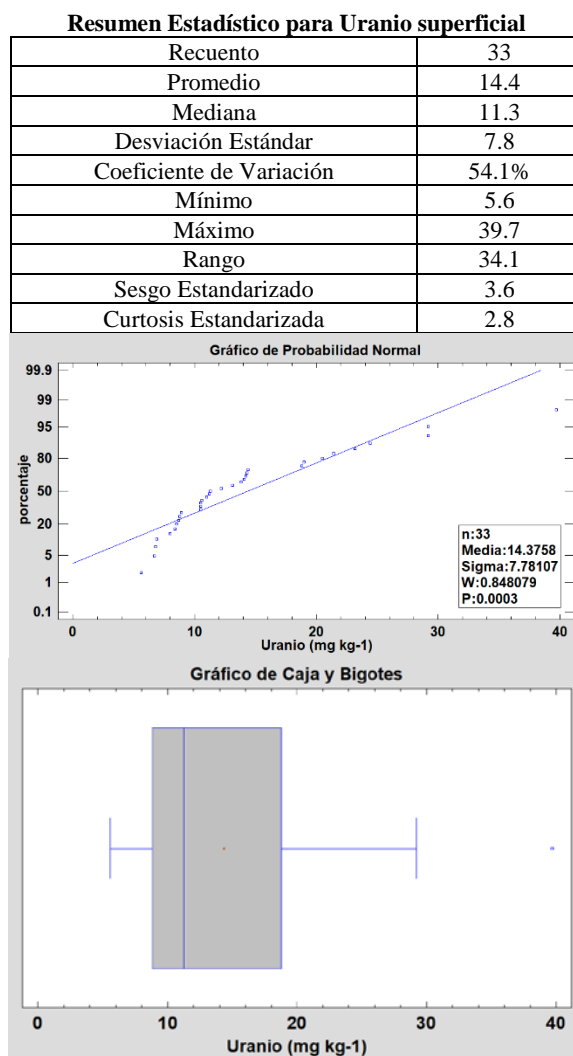
Es importante señalar que para esta técnica y para ICP-MS y ICP-SF-MS, las muestras fueron digeridas en horno de microondas antes de la medición, ya que se tiene una alta homogeneidad, aun cuando su coste es mayor que la digestión ácida en Parrilla en la cual se corre el riesgo de pérdida de analito.

5.3.1 Uranio

La **Tabla 5.56** presenta los resultados del U junto con el correspondiente estudio estadístico descriptivo. Se observan en general resultados muy altos para al tratarse de suelos, probablemente debido a las fuertes interferencias espectrales del hierro y el calcio presentes en la matriz de la muestra y que incrementan la respuesta (cps) de todas las muestras en las longitudes de onda seleccionadas.

Tabla 5.56 Resumen de resultados de uranio en suelo superficial obtenidos por ICP-OES

Muestra	Uranio 409.013	
	C _{muestra} mg·Kg ⁻¹	Incertidumbre mg·Kg ⁻¹
L1-M5	6.9	1.1
L1-M9	8.5	1.1
L1-M21	39.7	1.2
L2-M1	10.5	1.1
L2-M2	24.4	1.1
L2-M3	13.1	1.1
L2-M4	8.4	1.1
L2-M5	8	1.1
L2-M6	5.6	1.1
L2-M7	11	1.1
L2-M8	8.7	1.1
L2-M9	8.8	1.1
L2-M10	11.2	1.1
L2-M11	10.5	1.1
L2-M12	14.4	1.1
L2-M13	11.3	1.1
L2-M14	18.8	1.1
L2-M15	12.2	1.1
L2-M16	29.2	1.1
L2-M17	10.6	1.1
L2-M18	6.7	1.1
L2-M19	13.8	1.1
L2-M20	6.8	1.1
L2-M21	14.1	1.1



L2-M22	8.9	1.1
L2-M23	14.2	1.1
L2-M24	21.4	1.1
L2-M25	23.2	1.1
L2-M26	19	1
L2-M27	14.3	1.1
L2-M28	20.5	1.1
L2-M29	29.2	1.1
L2-M30	10.5	1.1

En el gráfico de probabilidad se muestra una distribución no normal. No obstante, vemos como la muestra L1-M21 presenta un resultado muy superior al promedio.

Si eliminamos la muestra L1-M21 que tiene la concentración de uranio más alta, el coeficiente de variación disminuye a 47.2% y el promedio es ahora de 13.5 mg·Kg⁻¹. El resumen estadístico se presenta a continuación:

Recuento	32
Promedio	13.6
Mediana	11.2
Desviación Estándar	6.4
Coficiente de Variación	47.2%
Mínimo	5.6
Máximo	29.2
Rango	23.6
Sesgo Estandarizado	2.5
Curtosis Estandarizada	0.53

5.3.2 Torio

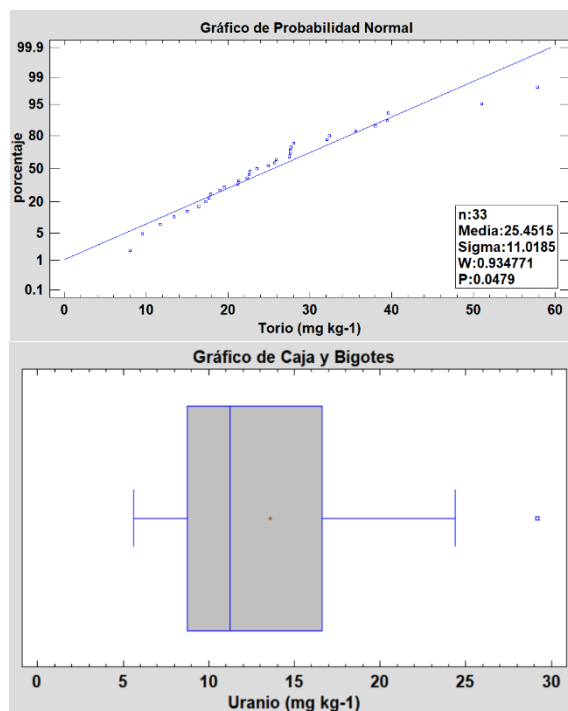
En la **Tabla 5.57** se muestran los resultados para el Torio obtenidos por la técnica de ICP-OES en suelo superficial de las muestras del lote 1 y 2 y se observa un promedio de 25.45 mg·Kg⁻¹ de torio con un máximo de 58.8 y un mínimo de 8 mg·Kg⁻¹ un coeficiente de variación de 43.2 %. El grafico de probabilidad da una distribución casi normal. Tenemos 2 muestras anómalas que corresponden a las muestras L2-M3 de la zona minera de San José del Palmar en los límites de los Estados de Zacatecas y Nuevo León y la L2-M8 de Potrero de los López en el Estado de Aguascalientes.

Tabla 5.57 Resumen de resultados de torio en suelo superficial por ICP-OES

Muestra	Torio 283.730	
	C _{muestra} mg·Kg ⁻¹	Incertidumbre mg·Kg ⁻¹
L1-M5	13.4	0.5
L1-M9	17.3	0.5
L1-M21	8	0.5
L2-M1	19	0.5
L2-M2	22.6	0.5
L2-M3	57.8	0.5
L2-M4	32.1	0.5
L2-M5	25.9	0.5
L2-M6	17.7	0.5
L2-M7	27.6	0.5
L2-M8	51	0.5

Recuento	33
Promedio	25.4
Mediana	23.5
Desviación Estándar	11.0
Coficiente de Variación	43.3%
Mínimo	8.0
Máximo	57.8
Rango	49.8
Sesgo Estandarizado	2.4
Curtosis Estandarizada	1.8

L2-M9	32.4	0.5
L2-M10	21.2	0.5
L2-M11	21.3	0.5
L2-M12	27.5	0.5
L2-M13	28	0.5
L2-M14	27.7	0.5
L2-M15	27.6	0.5
L2-M16	9.5	0.5
L2-M17	25.7	0.5
L2-M18	15	0.5
L2-M19	38	0.5
L2-M20	11.7	0.5
L2-M21	23.5	0.5
L2-M22	39.5	0.5
L2-M23	22.7	0.5
L2-M24	39.6	0.5
L2-M25	17.9	0.5
L2-M26	16.4	0.4
L2-M27	19.5	0.5
L2-M28	35.6	0.5
L2-M29	24.9	0.5
L2-M30	22.3	0.5



Si eliminamos la muestra con la concentración más alta que en este caso corresponde a la L2-M3, se obtienen los siguientes datos:

Resumen Estadístico para Torio ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$)

Recuento	32
Promedio	24.4
Mediana	23.1
Desviación Estándar	9.5
Coficiente de Variación	38.9%
Mínimo	8.0
Máximo	51.0
Rango	43.0
Sesgo Estandarizado	1.5
Curtosis Estandarizada	0.82

El coeficiente de variación ha disminuido de 43.2 a 38.9% y el promedio es ahora de 24.4 $\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Se observa que ICP-OES presenta menos interferencias en la determinación de torio que con uranio.

5.4 Resultados por espectrometría de masas por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-MS)

Este análisis fue efectuado en un Espectrómetro de Masas ICP-MS Agilent 7500c con un sistema de celdas de reacción octopolar ubicado en el LTI.

5.4.1 Uranio

La **Tabla 5.58** y **Tabla 5.59** nos muestran los valores obtenidos de la concentración de uranio y torio respectivamente por la técnica de ICP-MS usando ^{103}Rh para uranio y ^{209}Bi para torio como estándares internos. Incluye 3 muestras del lote 1, una por cada zona muestreada.

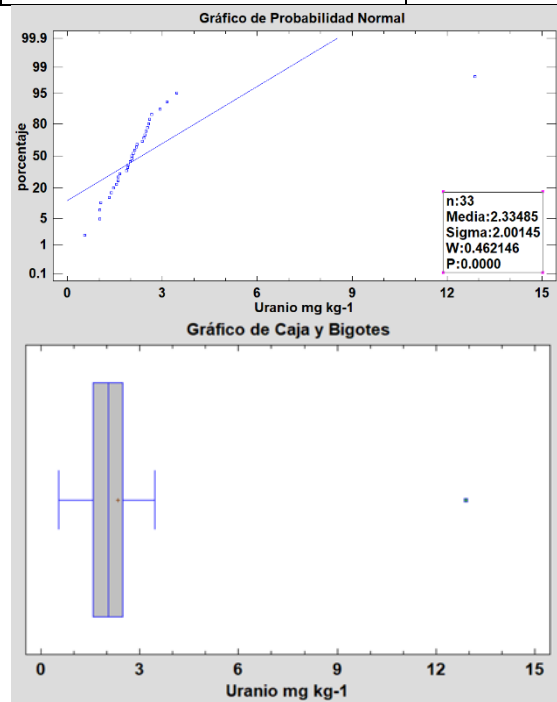
En la **Tabla 5.58** tenemos los resultados de la concentración de uranio en suelo únicamente superficial de los 33 lugares diferentes que fueron muestreados teniendo una concentración mínima de 0.54 mg·Kg⁻¹ y una máxima de 12.89 mg·Kg⁻¹, con un coeficiente de variación de 85.7%.

Tabla 5.58 Resultados de uranio en suelo superficial por ICP-MS

Muestra	Uranio	
	C _{suelo}	u C _{suelo}
	mg·Kg ⁻¹	mg·Kg ⁻¹
L1-M5	1.46	0.03
L1-M9	1.61	0.03
L1-M21	12.89	0.07
L2-M1	2.13	0.03
L2-M2	2.04	0.03
L2-M3	1.05	0.03
L2-M4	2.41	0.03
L2-M5	2.2	0.03
L2-M6	1.02	0.03
L2-M7	1.9	0.03
L2-M8	1.92	0.03
L2-M9	2.53	0.03
L2-M10	2.59	0.03
L2-M11	2.57	0.03
L2-M12	2.93	0.03
L2-M13	2.04	0.03
L2-M14	2.08	0.03
L2-M15	1.39	0.03
L2-M16	2.37	0.03
L2-M17	1.32	0.03
L2-M18	2.67	0.03
L2-M19	1.02	0.03
L2-M20	1.6	0.03
L2-M21	3.14	0.03
L2-M22	1.65	0.03
L2-M23	2.45	0.03
L2-M24	0.54	0.03
L2-M25	1.99	0.03
L2-M26	1.55	0.03
L2-M27	2.48	0.03
L2-M28	3.46	0.04
L2-M29	2.19	0.03
L2-M30	1.86	0.03

Resumen Estadístico para Uranio (mg·Kg⁻¹)

Recuento	33
Promedio	2.3
Mediana	2.0
Desviación Estándar	2.0
Coefficiente de Variación	85.7%
Mínimo	0.5
Máximo	12.9
Rango	12.3
Sesgo Estandarizado	11.2
Curtosis Estandarizada	30.4



La muestra con la concentración más alta pertenece a Villa de Cos. El resto de las muestras dan resultados muy homogéneos como lo demuestra el gráfico de caja y bigotes. La muestra L1-M21 presenta una concentración muy alta, pero al ser suprimida el coeficiente de variación pasa de 87.5 a 32.6% y el promedio de 2.3 a 2 mg·Kg⁻¹, indicado

así una alta homogeneidad en la concentración de uranio en suelo superficial de las zonas muestreadas exceptuando la anómala. El resumen estadístico se muestra enseguida:

Resumen Estadístico para Uranio mg·Kg⁻¹

Recuento	32
Promedio	2.0
Mediana	2.0
Desviación Estándar	0.6
Coficiente de Variación	32.6%
Mínimo	0.5
Máximo	3.4
Rango	2.9
Sesgo Estandarizado	-0.12
Curtosis Estandarizada	-0.04

Tabla 5.59 Resultados de torio en suelo superficial por ICP-MS

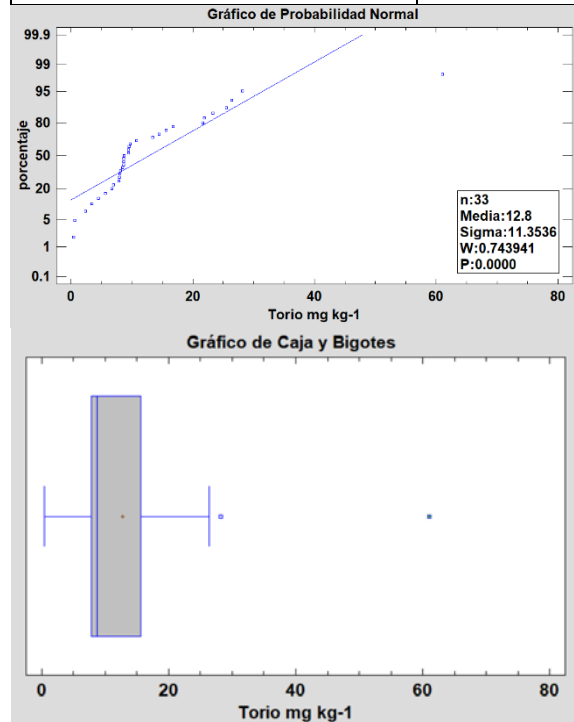
5.4.2 Torio

En la **Tabla 5.59** se presentan los resultados de torio en muestras de suelo superficial de los lotes 1 y 2 en los cuales podemos observar una concentración muy alta de 61 mg·Kg⁻¹ muestreada en las cercanías de Jerez, pero el coeficiente de variación es de 88.6 % indicando una alta heterogeneidad en la concentración de torio en las zonas consideradas.

Muestra	Torio	
	C _{suelo} mg·Kg ⁻¹	u C _{suelo} mg·Kg ⁻¹
L1-M5	8.7	0.02
L1-M9	8	0.02
L1-M21	7.8	0.02
L2-M1	9.4	0.02
L2-M2	26.4	0.03
L2-M3	3.4	0.02
L2-M4	25.5	0.03
L2-M5	15.6	0.02
L2-M6	6.7	0.02
L2-M7	9.4	0.02
L2-M8	9.5	0.02
L2-M9	7	0.02
L2-M10	9.7	0.02
L2-M11	10.8	0.02
L2-M12	14.5	0.02
L2-M13	8.6	0.02
L2-M14	61	0.06
L2-M15	13.4	0.02
L2-M16	0.4	0.02
L2-M17	5.6	0.02
L2-M18	16.8	0.02
L2-M19	7.9	0.02
L2-M20	8.1	0.02
L2-M21	28.2	0.03
L2-M22	4.5	0.02
L2-M23	21.9	0.03
L2-M24	2.4	0.02

Resumen Estadístico para Torio (mg·Kg⁻¹)

Recuento	33
Promedio	12.8
Mediana	8.7
Desviación Estándar	11.3
Coficiente de Variación	88.7%
Mínimo	0.4
Máximo	61.0
Rango	60.6
Sesgo Estandarizado	6.1
Curtosis Estandarizada	11.0



L2-M25	23.3	0.03
L2-M26	21.6	0.03
L2-M27	8.6	0.02
L2-M28	8.5	0.02
L2-M29	0.6	0.02
L2-M30	8.6	0.02

La **Tabla 5.59** de caja y bigotes nos muestra los resultados obtenidos para torio por ICP-MS en la cual se observa un punto alejado de la caja y corresponde a la muestra L2-M14 de la zona de Jerez. La distribución no es normal.

En el siguiente resumen estadístico se ha suprimido la muestra que presenta mayor concentración de torio L2-M14 y se obtienen los siguientes resultados:

Recuento	32
Promedio	11.3
Mediana	8.6
Desviación Estándar	7.4
Coefficiente de Variación	66.1%
Mínimo	0.4
Máximo	28.2
Rango	27.8
Sesgo Estandarizado	2.05
Curtosis Estandarizada	-0.009

El promedio se ajusta a 11.2 mg·Kg⁻¹ y el coeficiente de variación es ahora de 66.1%. La concentración de torio presente en las zonas muestreadas es heterogénea. Se encuentran concentraciones muy bajas de 0.4 mg·Kg⁻¹ hasta concentraciones de 28.2 mg·Kg⁻¹.

5.5 Resultados por espectrometría de masas con sector magnético por acoplamiento de un plasma inducido (ICP-SF-MS).

Este análisis fue efectuado en el CIEMAT (Madrid) en un instrumento ICP-SF-MS de Thermo Scientific modelo Element XR con una dilución adicional de 1:1000 partiendo de la disolución inicial (1:25 posterior a la digestión).

5.5.1 Uranio

a) ²³⁸U

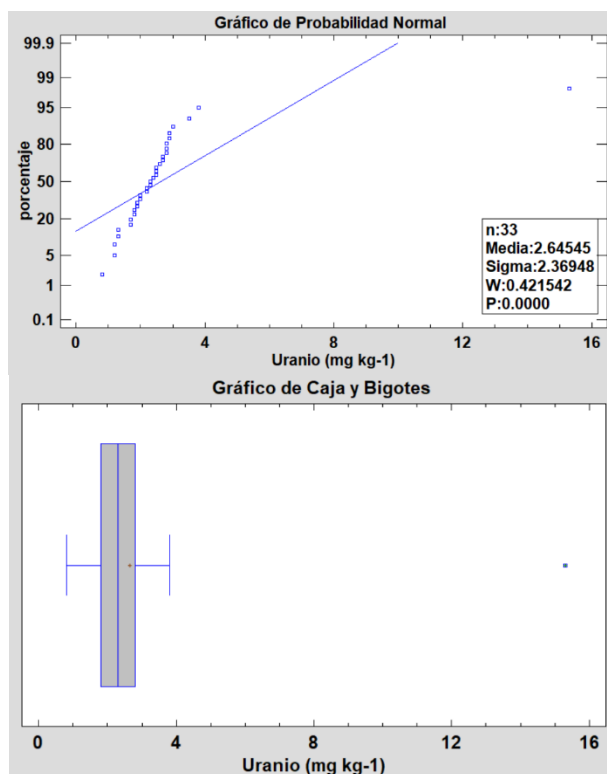
A continuación, se realiza un estudio estadístico tomando en cuenta exclusivamente los resultados obtenidos de la concentración de uranio en las muestras cogidas de la superficie. Los resultados se exponen en la **Tabla 5.60** en la cual vemos una concentración máxima de 15.3 y mínima de 0.8 mg·Kg⁻¹, con un coeficiente de variación de 89.5 % debido a la muestra “anómala” de Villa de Cos. Aun con esta muestra tenemos un promedio de 2.6 mg·Kg⁻¹ muy similar a la concentración promedio de uranio en la corteza terrestre.

Tabla 5.60 Resumen de resultados de la concentración de uranio superficial por ICP-SF-MS

Muestra	²³⁸ U		Resumen Estadístico para ²³⁸ U (mg·kg ⁻¹)	
	mg·Kg ⁻¹			
L1-M5	1.9	0.1	Recuento	33
L1-M9	2	0.1	Promedio	2.6
			Mediana	2.3
			Desviación Estándar	2.4
			Coefficiente de Variación	89.5%
			Mínimo	0.8
			Máximo	15.3

L1-M21	15.3	0.1
L2-M1	2.5	0.1
L2-M2	2.3	0.1
L2-M3	1.3	0.1
L2-M4	2.7	0.1
L2-M5	2.5	0.1
L2-M6	1.2	0.1
L2-M7	2.2	0.1
L2-M8	2.2	0.1
L2-M9	2.8	0.1
L2-M10	2.8	0.1
L2-M11	3	0.1
L2-M12	2.9	0.1
L2-M13	2.3	0.1
L2-M14	2.4	0.1
L2-M15	1.7	0.1
L2-M16	2.7	0.1
L2-M17	1.7	0.1
L2-M18	2.9	0.1
L2-M19	1.3	0.1
L2-M20	1.8	0.1
L2-M21	3.5	0.1
L2-M22	1.2	0.1
L2-M23	2.6	0.1
L2-M24	0.8	0.1
L2-M25	1.9	0.1
L2-M26	1.8	0.1
L2-M27	2.8	0.1
L2-M28	3.8	0.1
L2-M29	2.5	0.1
L2-M30	2	0.1

Rango	14.5
Sesgo Estandarizado	11.7697
Curtosis Estandarizada	32.1383



La muestra L1-M21 está fuera de la caja y bigotes en la **Tabla 5.60** lo que nos indica una alta concentración de uranio en la zona de Villa de Cos, en concordancia en otras técnicas analíticas y por encima del promedio encontrado en el resto de las zonas muestreadas. La distribución no es normal.

Para verificar la homogeneidad en el resto de las zonas muestreadas, se ha suprimido el resultado obtenido de la muestra L1-M21 ya que es la que se encuentra alejada según se observa en la grafico de caja y bigotes y se obtuvieron los siguientes resultados:

Recuento	32
Promedio	2.25

Mediana	2.3
Desviación Estándar	0.684388
Coefficiente de Variación	30.4172%
Mínimo	0.8
Máximo	3.8
Rango	3.0
Sesgo Estandarizado	-0.0713923
Curtosis Estandarizada	-0.105813

Disminuye considerablemente el coeficiente de variación hasta un 30.4% y el promedio a 2.25 mg·Kg⁻¹ que es prácticamente una concentración normal de uranio en la corteza terrestre.

b) ²³⁵U

Se ha realizado la medición de ²³⁵U por ICP-SF-MS, ya que en las otras técnicas como ICP-MS no se obtuvieron buenos resultados para este isótopo y en varios casos la respuesta del fondo fue superior a la respuesta de la muestra.

La **Tabla 5.61** muestra los resultados emanados de la medición de las muestras de suelo superficial por ICP-SF-MS para el isótopo ²³⁵U en suelo superficial del lote 1 y 2.

Tabla 5.61 Resultados de la concentración de ²³⁵U obtenidas por ICP-SF-MS

Muestra	Masa ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	²³⁸ U (mg·Kg ⁻¹)	Relación ²³⁸ U/ ²³⁵ U
L1-M5	0.01413	0.000072	1.9	136.68
L1-M9	0.01461	0.000071	2	137.59
L1-M21	0.11103	0.000129	15.3	137.66
L2-M1	0.01867	0.000072	2.5	134.40
L2-M2	0.01714	0.000071	2.3	136.34
L2-M3	0.00926	0.000072	1.3	135.19
L2-M4	0.01975	0.000072	2.7	138.04
L2-M5	0.01748	0.000072	2.5	140.61
L2-M6	0.00883	0.000071	1.2	135.94
L2-M7	0.01580	0.000070	2.2	138.53
L2-M8	0.01611	0.000072	2.2	137.54
L2-M9	0.01981	0.000072	2.8	141.50
L2-M10	0.02071	0.000072	2.8	135.00
L2-M11	0.02227	0.000071	3	133.98
L2-M12	0.02073	0.000072	2.9	140.94
L2-M13	0.01646	0.000072	2.3	140.60
L2-M14	0.01732	0.000072	2.4	137.58
L2-M15	0.01229	0.000071	1.7	139.20
L2-M16	0.01961	0.000073	2.7	136.28
L2-M17	0.01217	0.000071	1.7	138.11
L2-M18	0.02149	0.000072	2.9	136.20

Muestra	Masa ^{235}U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ^{235}U (mg·Kg ⁻¹)	^{238}U (mg·Kg ⁻¹)	Relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
L2-M19	0.00893	0.000072	1.3	141.35
L2-M20	0.01286	0.000070	1.8	138.58
L2-M21	0.02507	0.000072	3.5	137.75
L2-M22	0.00879	0.000070	1.2	141.35
L2-M23	0.01927	0.000072	2.6	137.08
L2-M24	0.00572	0.000071	0.8	143.37
L2-M25	0.01356	0.000071	1.9	136.75
L2-M26	0.01262	0.000068	1.8	139.90
L2-M27	0.02035	0.000072	2.8	135.43
L2-M28	0.02779	0.000074	3.8	136.39
L2-M29	0.01832	0.000071	2.5	135.61
L2-M30	0.01442	0.000072	2	137.82

La abundancia en suelo de ^{238}U y ^{235}U es 99.2742% y 0.7204% respectivamente; por lo tanto, la relación isotópica es de $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U}) = 137.794 \pm 0.027 2\sigma$ [81].

En la quinta columna de la **Tabla 5.61** se incluye la relación $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ de cada una de las muestras de suelo del lote 1 y 2, en la cual se observan valores muy cercanos a la relación isotópica natural, pero el promedio de todas las muestras es de 138.86, siete centésimas más que el valor reportado por Goldmann *et al* [81].

En varias investigaciones se ha detectado variaciones respecto a la abundancia de ^{235}U en diversas matrices. Las circunstancias en las que se incorpora el uranio al suelo van a propiciar un fraccionamiento isotópico, de tal manera que el principal factor que influye, es el ambiente redox depositario en el que se precipita el uranio. El segundo factor es la temperatura, los depósitos de uranio a baja temperatura son, en promedio, isotópicamente $\sim 0.4\%$ más pesados que el uranio depositado a altas temperaturas o por procesos no redox.

Las relaciones de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ junto con las relaciones de $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ en la misma muestra proporcionan evidencia de que la transición redox ($\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}$) a bajas temperaturas es el mecanismo primario del fraccionamiento $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ y que la alteración acuosa juega un papel muy limitado, si lo hay, en el fraccionamiento de la relación de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. La variación isotópica del U es, por lo tanto, una firma potencial que puede utilizarse para rastrear el origen del concentrado de mineral de uranio [82].

Igualmente, una causa fundamental de existencia de variaciones va a ser la disolución preferencial de un uranio frente al otro en procesos de lixiviado (lluvias, etc.). Otro motivo típico, relacionado con lo anterior, son la presencia de materia orgánica en la muestra.

Recuento	33
Promedio	0.01919
Mediana	0.01714
Desviación Estándar	0.01721
Coefficiente de Variación	89.7%
Mínimo	0.00572
Máximo	0.11103
Rango	0.10531
Sesgo Estandarizado	11.7204
Curtosis Estandarizada	31.9542

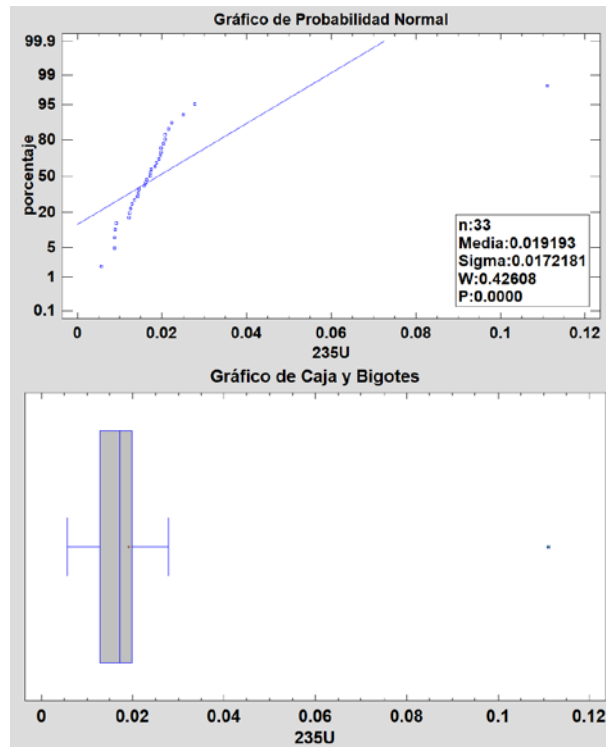


Figura 5.94 Resumen estadístico y gráficos de probabilidad y de caja y bigotes de los resultados obtenidos de ^{235}U por ICP-SF-MS en las muestras de suelo superficial del lote 1 y 2.

El resumen estadístico de la **Figura 5.94** del análisis de suelo superficial por ICP-SF-MS nos muestra un promedio de ^{235}U de $0.01919 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ pero con un coeficiente de variación de 89.7% debido a la muestra anómala de Villa de Cos.

5.5.2 Torio

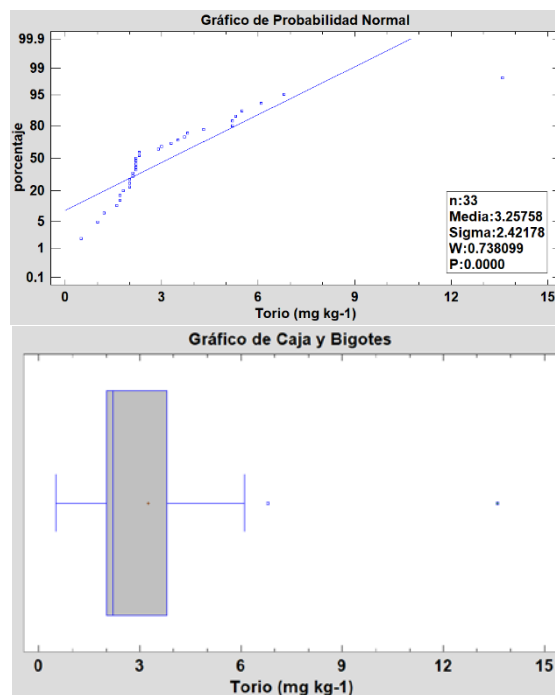
En la **Tabla 5.62** se enlistan los resultados de la concentración de torio en suelo superficial de las 33 zonas muestreadas en la cual se observa un promedio de $3.25 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, un coeficiente de variación de 74.3 % y una concentración máxima de $13.6 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ obtenida en la muestra L2-M14 de Jerez coincidiendo este incremento con el obtenido en ICP-MS aun cuando el valor no es el mismo. La distribución no es normal debido a la muestra anómala.

Tabla 5.62 Resumen de resultados de la concentración de torio superficial por ICP-SF-MS

Muestra	Torio $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$	
L1-M5	1.8	0.1
L1-M9	1.7	0.1
L1-M21	2	0.1
L2-M1	2.2	0.1
L2-M2	6.1	0.1
L2-M3	1	0.1
L2-M4	5.5	0.1
L2-M5	3.5	0.1
L2-M6	1.7	0.1
L2-M7	2.2	0.1
L2-M8	2.9	0.1

Recuento	33
Promedio	3.2
Mediana	2.2
Desviación Estándar	2.4
Coefficiente de Variación	74.3%
Mínimo	0.5
Máximo	13.6
Rango	13.1
Sesgo Estandarizado	6.2
Curtosis Estandarizada	11.4

L2-M9	2.2	0.1
L2-M10	3	0.1
L2-M11	2.3	0.1
L2-M12	3.3	0.1
L2-M13	2	0.1
L2-M14	13.6	0.1
L2-M15	3.7	0.1
L2-M16	0.5	0.1
L2-M17	1.6	0.1
L2-M18	3.8	0.1
L2-M19	2.1	0.1
L2-M20	2	0.1
L2-M21	6.8	0.1
L2-M22	2.1	0.1
L2-M23	5.2	0.1
L2-M24	1.2	0.1
L2-M25	5.3	0.1
L2-M26	5.2	0.1
L2-M27	2.2	0.1
L2-M28	4.3	0.1
L2-M29	2.3	0.1
L2-M30	2.2	0.1



Se omite la muestra L2-M14 y el resultado estadístico es el siguiente:

Recuento	32
Promedio	2.9
Mediana	8.6
Desviación Estándar	1.6
Coficiente de Variación	53.8%
Mínimo	0.5
Máximo	6.8
Rango	6.3
Sesgo Estandarizado	2.1
Curtosis Estandarizada	0.007

El promedio es ahora de 2.9 mg·Kg⁻¹ y el coeficiente de variación es de 53.8%. La distribución del torio en suelo es más heterogénea que el uranio, ya que al no ser soluble en agua se mantiene más inmóvil.

5.6 Resultados de espectrometría alfa (α -spec).

Los discos de muestras de suelo superficial se leyeron en instrumentos Alpha Analyst[®] de Canberra en el LTI y en el CIEMAT en las mismas condiciones y configuraciones, como el tiempo de medición de 300 000 s y la distancia muestra-detector de 15 mm. Se presentarán los resultados para uranio del LTI y Ciemat en la **Tabla 5.63**.

5.5.1 Uranio-238

Tabla 5.63 Lecturas obtenidas por α -spec de uranio en el LTI y el Ciemat de la misma plancheta.

Muestras	LTI		Ciemat	
	Uranio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc (mg·Kg ⁻¹)	Uranio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc (mg·Kg ⁻¹)
L1-M5	1.8	0.4	1.8	0.4
L1-M9	2.2	0.6	2.3	0.63
L1-M21	29.7	6.6	30	6.69
L2-M1	1.1	0.3	1.2	0.6
L2-M2	1.1	0.3	2.9	0.7
L2-M3	1.3	0.6	2.3	0.5
L2-M4	2.9	0.7	2	0.4
L2-M5	2.6	0.6	2	0.4
L2-M6	2	0.4	2.4	0.5
L2-M7	2	0.4	2.4	0.5
L2-M8	2.3	0.5	2.9	0.6
L2-M9	2.7	0.6	2.7	0.6
L2-M10	2.7	0.6	3.1	0.7
L2-M11	2.5	0.6	2.3	0.5
L2-M12	3.2	0.7	2.2	0.5
L2-M13	2.3	0.5	1.4	0.3
L2-M14	2.1	0.5	3.9	0.9
L2-M15	1.4	0.3	1.5	0.3
L2-M16	3.5	0.8	3	0.7
L2-M17	1.5	0.3	1.1	0.3
L2-M18	2.7	0.6	1.2	0.3
L2-M19	1	0.2	2.6	0.6
L2-M20	1.4	0.4	1.8	0.4
L2-M21	2.4	0.5	2.3	0.5
L2-M22	1.7	0.4	0.5	0.1
L2-M23	2.2	0.5	2	0.5
L2-M24	0.4	0.1	1.7	0.4
L2-M25	1.9	0.4	2.8	0.6
L2-M26	1.5	0.3	3.8	0.9
L2-M27	2.9	0.6	2.7	0.6
L2-M28	3.7	0.8	1.8	0.4
L2-M29	2.4	0.5	1.8	0.4
L2-M30	1.7	0.4	1.7	0.4

En el caso del uranio (**Tabla 5.63**), se aprecia que la muestra L1-M21 presenta una concentración de 29.7 mg·Kg⁻¹ de uranio en suelo superficial y pertenece a la Zona de Villa de Cos y es la máxima concentración encontrada de uranio en espectrometría alfa y ocasiona que el coeficiente de variación sea muy alto, pero el promedio se mantiene aceptable en 2.9 mg·Kg⁻¹.

Resumen Estadístico para Uranio – LTI – α -Spec

Recuento	33
Promedio	2.9

Mediana	2.2
Desviación Estándar	4.8
Coefficiente de Variación	165.7%
Mínimo	0.4
Máximo	29.7
Rango	29.3
Sesgo Estandarizado	12.9
Curtosis Estandarizada	36.7

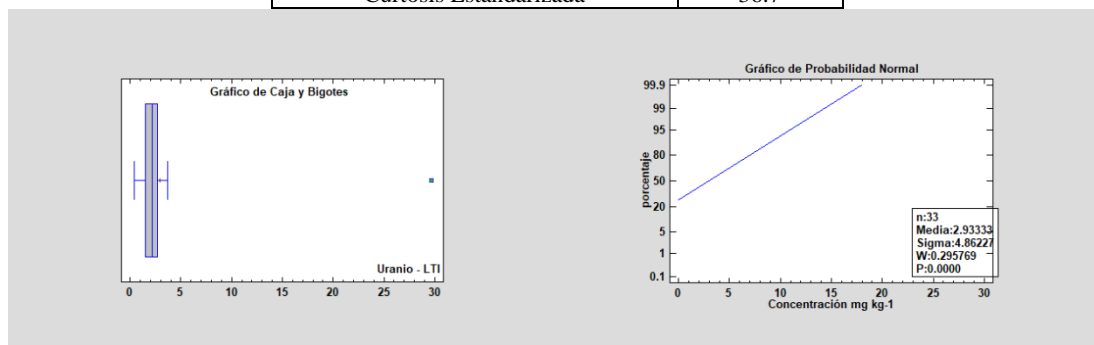


Figura 5.95 Grafico de caja y bigotes y de probabilidad normal del resultado analítico de uranio por α -spec correspondiente al lote 1 y 2 efectuados en el LTI

El gráfico de caja y bigotes de la **Figura 5.95** nos presenta una muestra anómala que corresponde a Villa de Cos debido a la alta concentración de uranio. La distribución no es normal.

Resumen Estadístico para Uranio – Ciemat - α -Spec

Recuento	33
Promedio	3.0
Mediana	2.3
Desviación Estándar	4.9
Coefficiente de Variación	161.4%
Mínimo	0.5
Máximo	30.0
Rango	29.5
Sesgo Estandarizado	12.9
Curtosis Estandarizada	36.8

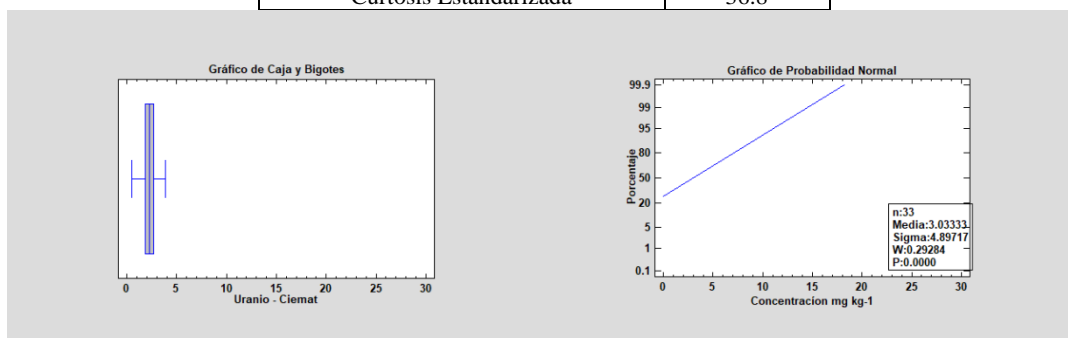


Figura 5.96 Grafico de caja y bigotes y de probabilidad normal del resultado analítico de uranio por α -spec correspondiente al lote 1 y 2 efectuados en el Ciemat.

Al omitir la muestra anómala L1-M21 se obtienen los siguientes resultados:

Resumen Estadístico para Uranio (mg·Kg⁻¹)

Recuento	32
Promedio	2.1
Desviación Estándar	0.7
Coefficiente de Variación	36.0%
Mínimo	0.4
Máximo	3.7

Rango	3.3
Sesgo Estandarizado	0.04
Curtosis Estandarizada	-0.19

El coeficiente de variación disminuye a 36 % y el promedio se ajusta a 2.0 mg·Kg⁻¹, la homogeneidad en la concentración de uranio en las zonas muestreadas es muy alta. Sin embargo, todas las técnicas empleadas demuestran que existe una *acumulación natural* de uranio en la zona de Villa de Cos.

5.6.2 Uranio-235

Se ha realizado la medición de ²³⁵U por espectrometría alfa de las muestras de suelo. La **Tabla 5.64** muestra los resultados obtenidos de la medición de las muestras de suelo superficial por espectrometría alfa.

Como se dijo anteriormente, Goldmann *et al* [81] informan de un valor de $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U}) = 137.794 \pm 0.027 (2\sigma)$ que se puede considerar como *valor estándar*.

En la quinta columna de la **Tabla 5.64** se observa la relación $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ obtenida por espectrometría alfa de cada una de las muestras. La diferencia es muy grande con respecto al *valor estándar* y a los resultados obtenidos por la técnica ICP-SF-MS, debido principalmente a que la actividad obtenida en 300 000 segundos de medición es insuficiente para obtener una buena estadística de conteo para ²³⁵U de tal forma que se puedan obtener valores aptos para realizar cálculos más confiables.

Tabla 5.64 Resultados de la concentración de ²³⁵U obtenidas por espectrometría alfa

Muestra	Masa ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	Masa ²³⁸ U (mg·Kg ⁻¹)	Relación ²³⁸ U/ ²³⁵ U
L1-M5	0.01	0.003	1.8	180.00
L1-M9	0.04	0.016	2.2	55.00
L1-M21	0.176	0.042	29.7	168.75
L2-M1	0.006	0.002	1.1	183.33
L2-M2	0.001	0.002	1.1	1100.00
L2-M3	0.003	0.014	1.3	433.33
L2-M4	0.014	0.005	2.9	207.14
L2-M5	0.015	0.005	2.6	173.33
L2-M6	0.009	0.004	2	222.22
L2-M7	0.011	0.004	2	181.82
L2-M8	0.015	0.005	2.3	153.33
L2-M9	0.018	0.005	2.7	150.00
L2-M10	0.018	0.005	2.7	150.00
L2-M11	0.016	0.006	2.5	156.25
L2-M12	0.018	0.006	3.2	177.78
L2-M13	0.012	0.004	2.3	191.67
L2-M14	0.013	0.004	2.1	161.54
L2-M15	0.006	0.004	1.4	233.33
L2-M16	0.022	0.006	3.5	159.09
L2-M17	0.01	0.003	1.5	150.00
L2-M18	0.012	0.006	2.7	225.00
L2-M19	0.006	0.003	1	166.67

Muestra	Masa ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ²³⁵ U (mg·Kg ⁻¹)	Masa ²³⁸ U (mg·Kg ⁻¹)	Relación ²³⁸ U/ ²³⁵ U
L2-M20	0.009	0.006	1.4	155.56
L2-M21	0.017	0.005	2.4	141.18
L2-M22	0.011	0.004	1.7	154.55
L2-M23	0.012	0.004	2.2	183.33
L2-M24	0.001	0.001	0.4	400.00
L2-M25	0.012	0.005	1.9	158.33
L2-M26	0.009	0.003	1.5	166.67
L2-M27	0.015	0.005	2.9	193.33
L2-M28	0.02	0.007	3.7	185.00
L2-M29	0.016	0.006	2.4	150.00
L2-M30	0.009	0.003	1.7	188.89

5.6.3 Uranio-234

La **Tabla 5.65** presenta los resultados de la concentración de ²³⁴U en suelo superficial del lote 1 y 2. Se muestra también la relación en tanto por ciento de ²³⁴U con respecto al total de uranio. Los resultados presentados en esta tabla corresponden a las mediciones realizadas en el LTI. La cuarta columna muestra la concentración total de uranio, sumando los 3 isotopos naturales.

Tabla 5.65 Resultados de la concentración de ²³⁴U obtenidas por espectrometría alfa

Muestra	Masa ²³⁴ U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ²³⁴ U (mg·Kg ⁻¹)	Uranio total (²³⁸ + ²³⁵ + ²³⁴ U) (mg·Kg ⁻¹)	Relación % de ²³⁴ U
L1-M5	0.00027	6.05E-05	1.83	0.015
L1-M9	0.00045	1.21E-04	2.39	0.019
L1-M21	0.00746	1.65E-03	30.40	0.0246
L2-M1	0.0003	6.52E-05	1.13	0.0262
L2-M2	0.00014	4.00E-05	1.13	0.0128
L2-M3	0.00017	8.81E-05	1.27	0.0131
L2-M4	0.00041	9.45E-05	2.89	0.0143
L2-M5	0.00038	8.46E-05	2.60	0.0147
L2-M6	0.00029	6.46E-05	2.00	0.0147
L2-M7	0.0003	6.61E-05	2.00	0.015
L2-M8	0.00034	7.60E-05	2.36	0.0145
L2-M9	0.00046	1.00E-04	2.74	0.0168
L2-M10	0.00044	9.54E-05	2.75	0.016
L2-M11	0.00038	8.61E-05	2.57	0.0149
L2-M12	0.00049	1.06E-04	3.20	0.0152
L2-M13	0.00036	7.97E-05	2.31	0.0158
L2-M14	0.00035	7.61E-05	2.14	0.0161
L2-M15	0.00022	4.98E-05	1.46	0.0148
L2-M16	0.00061	1.32E-04	3.57	0.017
L2-M17	0.00023	5.04E-05	1.55	0.0146
L2-M18	0.0004	9.35E-05	2.75	0.0146
L2-M19	0.00014	3.29E-05	1.02	0.0139

Muestra	Masa ^{234}U (mg·Kg ⁻¹)	Incertidumbre ^{234}U (mg·Kg ⁻¹)	Uranio total ($^{238}+^{235}+^{234}\text{U}$) (mg·Kg ⁻¹)	Relación % de ^{234}U
L2-M20	0.00021	5.64E-05	1.46	0.0144
L2-M21	0.00047	1.02E-04	2.48	0.0191
L2-M22	0.00027	6.05E-05	1.75	0.0152
L2-M23	0.00037	7.94E-05	2.22	0.0164
L2-M24	0.00007	1.78E-05	0.40	0.0169
L2-M25	0.0003	6.85E-05	1.97	0.0154
L2-M26	0.00023	5.00E-05	1.50	0.0151
L2-M27	0.00047	1.03E-04	2.90	0.0163
L2-M28	0.00056	1.25E-04	3.72	0.0151
L2-M29	0.00035	7.85E-05	2.46	0.0142
L2-M30	0.00025	5.53E-05	1.70	0.0148

La abundancia relativa de ^{238}U es tan alta que es difícil observar directamente los iones de ^{234}U en espectrometría de masas, pero es posible determinarla por ICP-SF-MS, MC ICP-MS o TIMS, por lo que en este trabajo únicamente se usó la espectrometría alfa para poder observar los isotopos de ^{234}U en muestras de suelo superficial.

Para el caso del ^{234}U la abundancia natural es de 0.0054% en suelo, así la relación isotópica teórica de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es de 0.000054. Cabe destacar que el ^{234}U forma parte de la progenie del ^{238}U , pero con un tiempo de vida media muy inferior al del núclido padre. El resultado que se obtuvo de ^{234}U en este trabajo presenta un desequilibrio isotópico con respecto al uranio natural, posiblemente debido al "Efecto Szilard-Chalmers" (Es el cambio de valencia que un átomo tiene en una molécula, como resultado de una reacción nuclear, lo que provoca su separación de la molécula original) y que conducen a una mayor solubilidad y movilidad de ^{234}U .

El ^{234}U está presente principalmente por decaimiento del ^{238}U , por lo que mientras no se alcance el equilibrio secular, va a existir a lo largo del tiempo una variación de las proporción $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. El ^{234}U puede incorporarse al suelo en pequeñas cantidades en el momento de formación del sedimento o de la roca, por lo que es posible que habiendo pasado tiempo suficiente para que se alcance ese equilibrio, la proporción de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ sea mayor que 1. El ^{234}U se lixivia más fácilmente que el ^{238}U por lo que cuando hay una interacción agua-roca, se puede producir un fraccionamiento isotópico. Además, el uranio es soluble en agua en condiciones ambientales habituales, por lo que puede modificarse la composición isotópica inicial. Luego, debe tenerse presente que la actividad microbiana va a concentrar determinados elementos, entre los que suele encontrarse el uranio, y además también puede producir un fraccionamiento isotópico. Este punto no debería despreciarse, especialmente en determinados ambientes (humedad, temperaturas cálidas o templadas, iluminación, actividad biogénica...). Los ácidos húmicos son muy eficientes para retener uranio de aguas, entonces según la composición de éstas (que ya van a estar fraccionadas en $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) se va a producir una modificación u otra de la relación isotópica en el sedimento. También puede ocurrir con arcillas, oxihidróxidos amorfos de Mn y Fe a través de mecanismos de adsorción.

La actividad antropogénica (minería, centrales de combustión de carbón, etc.), cercana pueden modificar la composición de los sedimentos por deposición de cenizas, acumulación de residuos que luego se lixivian, etc.

En resumen, únicamente se va a encontrar al ^{234}U en equilibrio con el ^{238}U cuando se den las siguientes condiciones:

- Sistema cerrado desde que se forme la entidad geológica, manteniéndose estas condiciones durante todo el tiempo desde el inicio.
- La tasa de deposición de uranio sea similar al crecimiento de los productos de decaimiento

5.6.4 Torio-232

La **Tabla 5.66** presenta los resultados de torio en suelo superficial del lote 1 y 2 que corresponden a la misma plancheta medida en los dos lugares con las mismas condiciones de tiempo y distancia del detector.

Tabla 5.66 Lecturas obtenidas por a-spec de torio en el LTI y Ciemat de la misma plancheta.

Muestra	LTI		Ciemat	
	Torio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc	Torio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc
L1-M5	10.6	0.8	10	0.7
L1-M9	10.3	0.8	9.2	0.8
L1-M21	2.7	0.2	2.7	0.2
L2-M1	17.1	1.4	18.1	1.5
L2-M2	6.1	0.3	5.7	0.3
L2-M3	6.9	0.6	6	0.5
L2-M4	20.9	1.2	18.8	1.1
L2-M5	14.3	0.9	14.7	0.9
L2-M6	10.7	0.6	10.3	0.6
L2-M7	12.6	0.9	12.2	0.8
L2-M8	19.8	1.3	18.5	1.2
L2-M9	19.3	1.4	4.8	0.5
L2-M10	19.7	2.1	18.4	1.8
L2-M11	13.1	0.8	12.6	0.8
L2-M12	10.2	0.5	9.3	0.5
L2-M13	13.1	0.9	13.3	0.9
L2-M14	11.5	0.5	10.9	0.5
L2-M15	4.6	0.3	4.3	0.2
L2-M16	3.5	0.2	3.3	0.2
L2-M17	28.5	2.1	23.7	1.7
L2-M18	7.9	0.6	8.5	0.6
L2-M19	2.9	0.2	2.9	0.2
L2-M20	8.1	0.6	8.6	0.6
L2-M21	11.7	0.6	11.5	0.6
L2-M22	5.1	0.4	4.9	0.4
L2-M23	10.1	0.5	5.8	0.3
L2-M24	0.5	0.1	15.8	0.7
L2-M25	4.9	0.3	4.8	0.3
L2-M26	4.5	0.4	12	0.9

Muestra	LTI		Ciemat	
	Torio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc	Torio (mg·Kg ⁻¹)	u de Conc
L2-M27	13.8	1.2	13.5	1.1
L2-M28	14.6	0.8	13.8	0.7
L2-M29	3.5	0.4	4.3	0.5
L2-M30	11.8	0.9	11.4	0.9

En el caso del torio, se encontró únicamente una muestra anómala L2-M17 (**Figura 5.97**) y el grafico de probabilidad es normal.

Resumen Estadístico para Torio - LTI

Recuento	33
Promedio	10.7
Mediana	10.6
Desviación Estándar	6.3
Coefficiente de Variación	58.8%
Mínimo	0.5
Máximo	28.5
Rango	28.0
Sesgo Estandarizado	1.6
Curtosis Estandarizada	0.58

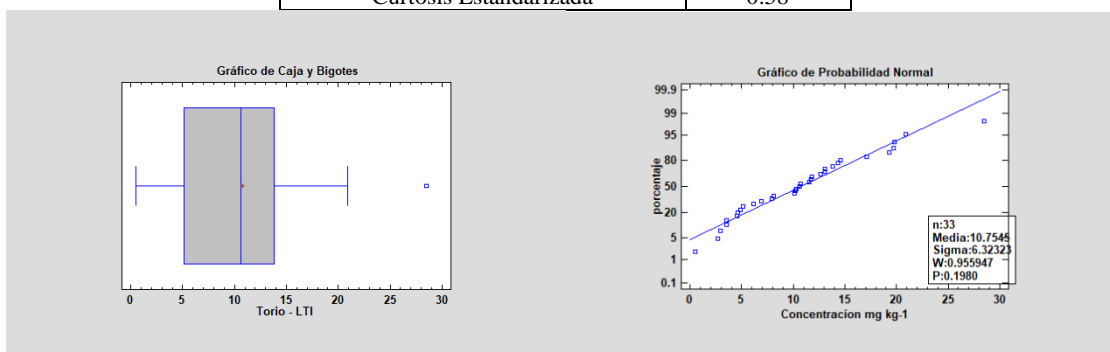


Figura 5.97 Gráfico de caja y bigotes y de probabilidad normal del resultado analítico de torio por α -spec correspondiente al lote 1 y 2 efectuados en el LTI.

Las lecturas obtenidas por espectrometría alfa en el LTI y el Ciemat de las mismas planchetas dan resultados muy similares en la concentración de uranio y torio como era de esperarse, así lo demuestra la **Tabla 5.63**.

Resumen Estadístico para Torio - Ciemat

Recuento	33
Promedio	10.4
Mediana	10.3
Desviación Estándar	5.34
Coefficiente de Variación	51.7%
Mínimo	2.7
Máximo	23.7
Rango	21.0
Sesgo Estandarizado	1.1
Curtosis Estandarizada	-0.45

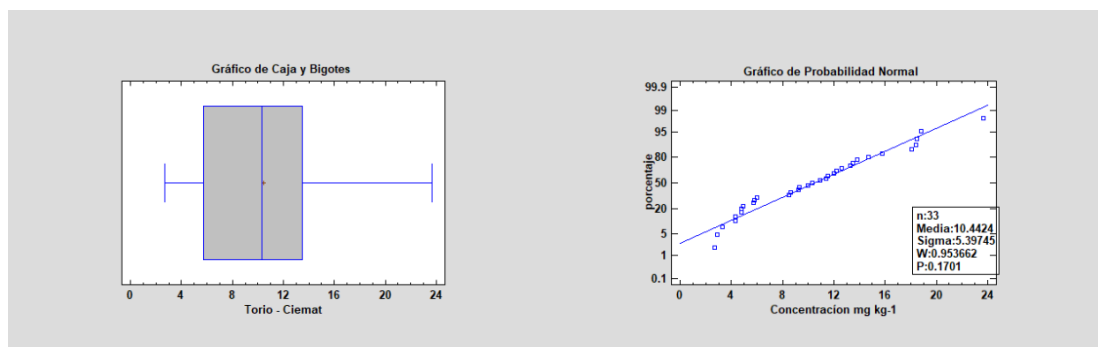


Figura 5.98 Gráfico de caja y bigotes y de probabilidad normal del resultado analítico de torio por α -spec correspondiente al lote 1 y 2 efectuados en el Ciemat.

La **Tabla 5.63** presenta los resultados obtenidos de torio superficial con un coeficiente de variación de 58.7 %, únicamente presenta una muestra anómala que corresponde a L2-M17 del Campus UAZ-Siglo 21.

Al eliminar la muestra anómala L2-M17 se obtienen los siguientes resultados:

Resumen Estadístico para Torio (mg·Kg ⁻¹)	
Recuento	32
Promedio	10.2
Desviación Estándar	5.5
Coefficiente de Variación	54.4%
Mínimo	0.5
Máximo	20.9
Rango	20.4
Sesgo Estandarizado	0.56
Curtosis Estandarizada	-0.83

La concentración de torio en suelo es más heterogénea que el uranio, el coeficiente de variación disminuye ligeramente de 58.7 a 54.4%, lo mismo sucede con el promedio en la concentración, el cual pasa de 10.7 a 10.2 mg·Kg⁻¹.

El torio natural tiene únicamente un isotopo medible (²³²Th) por las técnicas usadas en este trabajo. El ²³⁰Th con una abundancia isotópica natural de 0.02 % no fue considerado en este trabajo.

5.7 Estudio comparativo de las diferentes técnicas utilizadas

5.7.1 Uranio

En la **Tabla 5.67** de los resultados de todas las técnicas se ve claramente la “anomalía” o “acumulación natural” en la concentración de uranio en la muestra correspondiente al sitio Villa de Cos (L1-M21) resaltado en negrita. Todas las técnicas coinciden en el incremento, pero no así en el valor de la concentración debido a las interferencias y sensibilidades de cada técnica analítica.

Al final de la **Tabla 5.67** se muestran los promedios de las concentraciones obtenidas de uranio (²³⁸U) en suelo superficial en todas las técnicas y se resalta en rojo el promedio de la concentración excluyendo la muestra de la zona de Villa de Cos ya que presenta una acumulación natural anómala de uranio.

La **Tabla 5.68** muestra los resultados de las comparaciones realizadas entre las diferentes técnicas llevadas a cabo mediante pruebas de significación de comparación de muestras pareadas. Se utilizaron pruebas no-paramétricas, ya que las diferencias en todos los casos

no seguían una distribución normal. La H0 a chequear es que ‘no hay diferencias’ y la H1 que ‘hay diferencias’ entre las técnicas comparadas. Las pruebas de hipótesis fueron calculadas con Statgraphics®

Tabla 5.67 Resumen general de la concentración de uranio en suelo superficial en mg·Kg⁻¹, C_{muestra}= Concentración de la muestra, u=incertidumbre.

Muestras	XRF	ICP-OES 409.013		ICP-MS ²³⁸ U		ICP-SF-MS ²³⁸ U		α-spec LTI ²³⁸ U		α-spec Ciemat ²³⁸ U	
	C _{muestra}	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u
L1-M5	4	6.9	1.1	1.46	0.03	1.9	0.1	1.8	0.4	1.2	0.3
L1-M9	3	8.5	1.1	1.61	0.03	2	0.1	2.2	0.6	1.2	0.6
L1-M21	23	39.7	1.2	12.9	0.07	15.3	0.1	29.7	6.6	30	6.7
L2-M1	4	10.5	1.1	2.13	0.03	2.5	0.1	1.1	0.3	2	0.4
L2-M2	6	24.4	1.1	2.04	0.03	2.3	0.1	1.1	0.3	2.4	0.5
L2-M3	3	13.1	1.1	1.05	0.03	1.3	0.1	1.3	0.6	2.4	0.5
L2-M4	3	8.4	1.1	2.41	0.03	2.7	0.1	2.9	0.7	2.9	0.6
L2-M5	3	8	1.1	2.2	0.03	2.5	0.1	2.6	0.6	2.7	0.6
L2-M6	2	5.6	1.1	1.02	0.03	1.2	0.1	2	0.4	3.1	0.7
L2-M7	3	11	1.1	1.9	0.03	2.2	0.1	2	0.4	2.3	0.5
L2-M8	6	8.7	1.1	1.92	0.03	2.2	0.1	2.3	0.5	2.2	0.5
L2-M9	4	8.8	1.1	2.53	0.03	2.8	0.1	2.7	0.6	1.4	0.3
L2-M10	4	11.2	1.1	2.59	0.03	2.8	0.1	2.7	0.6	3.9	0.9
L2-M11	5	10.5	1.1	2.57	0.03	3	0.1	2.5	0.6	1.5	0.3
L2-M12	4	14.4	1.1	2.93	0.03	2.9	0.1	3.2	0.7	3	0.7
L2-M13	3	11.3	1.1	2.04	0.03	2.3	0.1	2.3	0.5	1.1	0.3
L2-M14	4	18.8	1.1	2.08	0.03	2.4	0.1	2.1	0.5	1.2	0.3
L2-M15	3	12.2	1.1	1.39	0.03	1.7	0.1	1.4	0.3	2.6	0.6
L2-M16	6	29.2	1.1	2.37	0.03	2.7	0.1	3.5	0.8	1.8	0.4
L2-M17	3	10.6	1.1	1.32	0.03	1.7	0.1	1.5	0.3	2.3	0.5
L2-M18	4	6.7	1.1	2.67	0.03	2.9	0.1	2.7	0.6	0.5	0.1
L2-M19	3	13.8	1.1	1.02	0.03	1.3	0.1	1	0.2	2	0.5
L2-M20	3	6.8	1.1	1.6	0.03	1.8	0.1	1.4	0.4	1.7	0.4
L2-M21	3	14.1	1.1	3.14	0.03	3.5	0.1	2.4	0.5	2.8	0.6
L2-M22	2	8.9	1.1	1.65	0.03	1.2	0.1	1.7	0.4	3.8	0.9
L2-M23	4	14.2	1.1	2.45	0.03	2.6	0.1	2.2	0.5	2.7	0.6
L2-M24	3	21.4	1.1	0.54	0.03	0.8	0.1	0.4	0.1	1.8	0.4
L2-M25	4	23.2	1.1	1.99	0.03	1.9	0.1	1.9	0.4	2.2	0.5
L2-M26	3	19	1	1.55	0.03	1.8	0.1	1.5	0.3	1.8	0.4
L2-M27	4	14.3	1.1	2.48	0.03	2.8	0.1	2.9	0.6	1.7	0.4
L2-M28	7	20.5	1.1	3.46	0.04	3.8	0.1	3.7	0.8	2.3	0.6
L2-M29	6	29.2	1.1	2.19	0.03	2.5	0.1	2.4	0.5	1.9	0.5
L2-M30	4	10.5	1.1	1.86	0.03	2	0.1	1.7	0.4	30	6.7
Promedio	4.42	14.38	1.1	2.33	0.03	2.64	0.1	2.93	0.67	3.83	0.87
Sin la muestra anómala	3.84	13.58	1.1	2.01	0.03	2.25	0.1	2.1	0.48	3.01	0.69

Tabla 5.68 Resumen de pruebas de hipótesis para muestras pareadas de todas las técnicas utilizadas para uranio.

Muestras Aparejadas Para Uranio	Prueba de los signos		Prueba de los rangos con signo	
	Valor -p	Conclusión	Valor -p	Conclusión
XRF – ICP-OES	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75051E-7	Rechazo H0
XRF – ICP-MS	3.80727E-8	Rechazo H0	1.91114E-7	Rechazo H0
XRF – ICP-SF-MS	6.35271E-8	Rechazo H0	3.17867E-7	Rechazo H0
XRF – AlphaSpec – LTI	6.35271E-8	Rechazo H0	6.35271E-8	Rechazo H0
XRF – AphaSpec – Ciemat	0.0000068016	Rechazo H0	0.000228934	Rechazo H0
ICP-OES – ICP-MS	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75662E-7	Rechazo H0
ICP-OES – ICP-SF-MS	9.10858E-9	Rechazo H0	2.58883E-7	Rechazo H0
ICP-OES – AphaSpec - LTI	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75509E-7	Rechazo H0
ICP-OES – AlphaSpec – Ciemat	3.80727E-8	Rechazo H0	0.0000200995	Rechazo H0
ICP-MS – ICP-SF-MS	0.0000022164	Rechazo H0	0.00000546952	Rechazo H0
ICP-MS – AlphaSpec – LTI	0.0667527	Aceptado H0	0.0513906	Aceptado H0
ICP-MS – AlphaSpec – Ciemat	0.243344	Aceptado H0	0.254681	Aceptado H0
ICP-SF-MS– AlphaSpec – LTI	0.111611	Aceptado H0	0.133438	Aceptado H0
ICP-SF-MS– AlphaSpec – Ciemat	0.486232	Aceptado H0	0.76116	Aceptado H0
AlphaSpec – LTI - AlphaSpec – Ciemat	0.310493	Aceptado H0	0.506765	Aceptado H0

Se observa que no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos por la técnica analítica ICP-MS y las mediciones hechas con espectrometría alfa en el LTI y Ciemat, pero se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos de ICP-MS y ICP-SF-MS.

La **Tabla 5.68** también muestra que no hay diferencias significativas en las mediciones de uranio entre las técnicas ICP-SF-MS y las mediciones alfas del LTI y el Ciemat. Y como es de esperarse, tampoco hay diferencias entre las lecturas de uranio realizadas por espectrometría alfa en el LTI y Ciemat al tratarse de medidas realizadas a las mismas planchetas.

Se ha considerado como promedio de uranio en suelo para el conjunto de las zonas muestreadas el valor de **2.1 mg·Kg⁻¹**, obtenido por espectrometría alfa al ser la técnica estándar más confiable, valor que no incluye la zona anómala.

Como se ha dicho anteriormente, la técnica de espectrometría alfa es la más confiable para la determinación de uranio en suelo, pero el proceso analítico consume mucho tiempo y tiene un coste mayor que otras técnicas. ICP-MS es una técnica muy rápida, pero suelen presentarse interferencias en el análisis de muestras de matrices complejas como el suelo. ICP-SF-MS es una técnica rápida y confiable pero el coste del análisis es más alto debido a la infraestructura requerida para su operación.

5.7.2 Torio

La **Tabla 5.69** presenta los valores obtenidos de concentración de torio en suelo en mg·Kg⁻¹.

En la **Tabla 5.69** se presentan los resultados obtenidos por todas las técnicas del suelo superficial para torio (²³²Th). El promedio obtenido de XRF, ICP-MS y espectrometría alfa es muy similar, pero ICP-OES arroja resultados en general muy altos, mientras que ICP-SF-MS nos da resultados muy bajos. En la sección 5.7 de este capítulo se habla de las interferencias causadas por la matriz de la muestra en la medición de uranio y torio en suelo.

Tabla 5.69 Resumen general de la concentración de torio en suelo superficial en mg·Kg⁻¹

Muestras	XRF	ICP-OES 409.013		ICP-MS		ICP-SF-MS		LTI		Ciemat	
	C _{muestra}	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u	C _{muestra}	u
L1-M5	12	13.4	0.5	8.7	0.02	1.8	0.1	10.6	0.8	10	0.7
L1-M9	14	17.3	0.5	8	0.02	1.7	0.1	10.3	0.8	9.2	0.8
L1-M21	11	8	0.5	7.8	0.02	2	0.1	2.7	0.2	2.7	0.2
L2-M1	19	19	0.5	9.4	0.02	2.2	0.1	17.1	1.4	18.1	1.5
L2-M2	9	22.6	0.5	26.4	0.03	6.1	0.1	6.1	0.3	5.7	0.3
L2-M3	7	57.8	0.5	3.4	0.02	1	0.1	6.9	0.6	6	0.5
L2-M4	25	32.1	0.5	25.5	0.03	5.5	0.1	20.9	1.2	18.8	1.1
L2-M5	18	25.9	0.5	15.6	0.02	3.5	0.1	14.3	0.9	14.7	0.9
L2-M6	15	17.7	0.5	6.7	0.02	1.7	0.1	10.7	0.6	10.3	0.6
L2-M7	14	27.6	0.5	9.4	0.02	2.2	0.1	12.6	0.9	12.2	0.8
L2-M8	26	51	0.5	9.5	0.02	2.9	0.1	19.8	1.3	18.5	1.2
L2-M9	18	32.4	0.5	7	0.02	2.2	0.1	19.3	1.4	4.8	0.5
L2-M10	17	21.2	0.5	9.7	0.02	3	0.1	19.7	2.1	18.4	1.8
L2-M11	16	21.3	0.5	10.8	0.02	2.3	0.1	13.1	0.8	12.6	0.8
L2-M12	16	27.5	0.5	14.5	0.02	3.3	0.1	10.2	0.5	9.3	0.5
L2-M13	17	28	0.5	8.6	0.02	2	0.1	13.1	0.9	13.3	0.9
L2-M14	16	27.7	0.5	61	0.06	13.6	0.1	11.5	0.5	10.9	0.5
L2-M15	8	27.6	0.5	13.4	0.02	3.7	0.1	4.6	0.3	4.3	0.2
L2-M16	7	9.5	0.5	0.4	0.02	0.5	0.1	3.5	0.2	3.3	0.2
L2-M17	13	25.7	0.5	5.6	0.02	1.6	0.1	28.5	2.1	23.7	1.7
L2-M18	20	15	0.5	16.8	0.02	3.8	0.1	7.9	0.6	8.5	0.6
L2-M19	6	38	0.5	7.9	0.02	2.1	0.1	2.9	0.2	2.9	0.2
L2-M20	10	11.7	0.5	8.1	0.02	2	0.1	8.1	0.6	8.6	0.6
L2-M21	16	23.5	0.5	28.2	0.03	6.8	0.1	11.7	0.6	11.5	0.6
L2-M22	5	39.5	0.5	4.5	0.02	2.1	0.1	5.1	0.4	4.9	0.4
L2-M23	15	22.7	0.5	21.9	0.03	5.2	0.1	10.1	0.5	5.8	0.3
L2-M24	3	39.6	0.5	2.4	0.02	1.2	0.1	0.5	0.1	15.8	0.7
L2-M25	7	17.9	0.5	23.3	0.03	5.3	0.1	4.9	0.3	4.8	0.3
L2-M26	7	16.4	0.4	21.6	0.03	5.2	0.1	4.5	0.4	12	0.9
L2-M27	15	19.5	0.5	8.6	0.02	2.2	0.1	13.8	1.2	13.5	1.1
L2-M28	19	35.6	0.5	8.5	0.02	4.3	0.1	14.6	0.8	13.8	0.7
L2-M29	35	24.9	0.5	0.6	0.02	2.3	0.1	3.5	0.4	4.3	0.5
L2-M30	14	22.3	0.5	8.6	0.02	2.2	0.1	11.8	0.9	11.4	0.9
Promedio	14.24	25.45	0.50	12.80	0.02	3.26	0.10	10.75	0.75	10.44	0.71

Con objeto de comparar las diferentes técnicas, se utilizaron las mismas pruebas de significación no paramétricas de valores emparejados utilizadas en el apartado anterior y por la misma razón. En el resumen de la **Tabla 5.70** se observa que no hay diferencias significativas en las mediciones de torio entre ICP-MS-espectrometría alfa-LTI y entre

ICP-MS-espectrometría alfa-Ciemat. Todas las demás técnicas analíticas presentan diferencias significativas entre sí para el torio.

Tabla 5.70 Resumen de pruebas de hipótesis para muestras pareadas de todas las técnicas utilizadas para torio.

Muestras Apareadas Para Torio	Prueba de los signos		Prueba de los rangos con signo	
	Valor -p	Conclusión	Valor -p	Conclusión
XRF – ICP-OES	0.0000022164	Rechazo H0	0.00000507991	Rechazo H0
XRF – ICP-MS	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75356E-7	Rechazo H0
XRF – ICP-SF-MS	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75356E-7	Rechazo H0
XRF – AlphaSpec – LTI	0.000030927	Rechazo H0	0.0000166933	Rechazo H0
XRF – AlphaSpec – Ciemat	0.0000068016	Rechazo H0	0.000184385	Rechazo H0
ICP-OES – ICP-MS	0.000465346	Rechazo H0	0.0000472191	Rechazo H0
ICP-OES – ICP-SF-MS	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75585E-7	Rechazo H0
ICP-OES – AlphaSpec – LTI	3.80727E-8	Rechazo H0	2.35864E-7	Rechazo H0
ICP-OES – AlphaSpec – Ciemat	5.45038E-9	Rechazo H0	1.75585E-7	Rechazo H0
ICP-MS – ICP-SF-MS	2.38747E-7	Rechazo H0	2.45663E-7	Rechazo H0
ICP-MS – AlphaSpec – LTI	0.49896	Aceptado H0	0.83137	Aceptado H0
ICP-MS – AlphaSpec – Ciemat	0.404655	Aceptado H0	0.688683	Aceptado H0
ICP-SF-MS – AlphaSpec – LTI	0.0000497876	Rechazo H0	0.00000140678	Rechazo H0
ICP-SF-MS – AlphaSpec – Ciemat	0.0000068016	Rechazo H0	9.88739E-7	Rechazo H0
AlphaSpec – LTI - AlphaSpec – Ciemat	0.00534888	Rechazo H0	0.0178202	Rechazo H0

Se ha considerado el promedio de torio en suelo para el conjunto de las zonas muestreadas de **10.75 mg·Kg⁻¹** obtenido por espectrometría alfa por ser la técnica estándar más confiable.

Para la determinación de torio en suelo la técnica de espectrometría alfa ha presentado problemas en el rendimiento químico, además, el proceso analítico es muy largo y tiene un coste mayor que otras técnicas. ICP-MS es una técnica muy rápida, pero pueden presentarse interferencias en el análisis de muestras de suelo. ICP-SF-MS es una técnica rápida y confiable pero el coste del análisis suele ser más alto debido a la infraestructura requerida para su operación. Es preferible realizar separación y purificación del torio previo a la medición por cualquiera de las técnicas.

5.8 Interferencias

Los resultados obtenidos de uranio y torio por ICP-OES fueron muy altos en todas las muestras debido a las *interferencias de ionización* por la presencia en las muestras de suelo de altas cantidades de elementos fácilmente ionizables, como el sodio, potasio y calcio, que normalmente existen en esta matriz. El hierro, abundante en suelo, es un fuerte interferente, sobre todo para la determinación de torio. Cabe destacar que para esta técnica no se ha realizado ninguna separación/purificación de torio y uranio antes de la lectura en el instrumento. Las interferencias físicas se presentan en el transporte de la muestra al plasma y pueden dar lugar a diferencias entre las respuestas del instrumento obtenidas de la muestra y las lecturas obtenidas de los estándares de calibración. También pueden ocurrir en la transferencia de la disolución al nebulizador, por ejemplo, efectos de viscosidad o la tensión superficial, pero también durante los procesos de excitación y ionización dentro del mismo plasma. Altos niveles de sólidos disueltos en la muestra pueden contribuir con depósitos de material en la extracción. Las altas concentraciones obtenidas en este trabajo por ICP-OES en todas las muestras, son resultados anormales, producto de interferencias multifactoriales en la determinación de uranio y torio.

En ICP-MS y ICP-SF-MS la superposición isobárica existe cuando las señales de los nucleidos de diferentes elementos coinciden en la misma masa nominal. Dado que las interferencias isobáricas suelen ser fácilmente predecibles, también pueden corregirse matemáticamente utilizando las abundancias isotópicas naturales.

Entre las interferencias espectroscópicas, los iones poliatómicos son los que causan los problemas más graves. Las interferencias poliatómicas son menos previsible y dependen de la composición de la muestra (analitos + matriz) y de los parámetros operativos del sistema ICP-MS. Por lo tanto, es difícil y a veces imposible corregirlos matemáticamente. Las interferencias poliatómicas pueden ser introducidas por la propia muestra, como los iones de óxido que, debido a su alta fuerza de unión, tienen una posibilidad real de "sobrevivir" al paso por las zonas calientes del plasma. También pueden surgir del gas de descarga, de los contaminantes, del aire arrastrado, de los reactivos y disolventes utilizados y de la matriz de la muestra. La formación de iones en cúmulos a partir de las especies dominantes en el plasma (Ar, H, O, C, N) son una fuente importante de interferencias poliatómicas y se producen preferentemente en los límites más fríos del plasma (posiblemente en las paredes del cono skimmer) o en las áreas de la interfaz del cono de muestreo [83].

En un instrumento ICP-SF-MS la función del sector magnético es la separación de masas y del sector electrostático es separar los iones de diferentes energías y que es independiente de la masa. La capacidad de alta resolución de masa del ICP-SF-MS permite identificar fácilmente las interferencias y los iones de interés en función de su masa exacta, y a partir de estas experiencias ya podemos definir grandes grupos de posibles interferencias espectroscópicas y algunas de sus características.

Las interferencias espectrales más severas en ICP-SF-MS pertenecen a iones poliatómicos originados en los disolventes utilizados y en la matriz de la muestra. Las interferencias espectrales formadas por componentes de los disolventes utilizados pueden adoptar las siguientes formas: MCl^+ , MC^+ , MSO^+ , MNO^+ , MNO^+ . Por otro lado, las interferencias provenientes de la matriz de la muestra más comunes son MNa^+ , MCa^+ , MK^+ (donde M es el analito de interés: U o Th). Sodio, calcio y potasio son elementos abundantes en suelo y pueden formar compuestos con U y Th.

La formación de interferencias también está gobernada por la termodinámica (fenómenos exotérmicos y endotérmicos) y son posibles si la energía necesaria para este proceso es proporcionada por el plasma o el exceso de calor de reacción. La molécula del producto suele tener una energía de unión lo suficientemente alta como para sobrevivir al corto paso a través del plasma y la interfaz, ya que el tiempo de exposición de las partículas en el plasma es de sólo unos 5 ms. Es también la razón por la que no se detectan especies poliatómicas con baja energía de unión [83].

El sector magnético y eléctrico de un ICP-SF-MS fueron eficaces en la medición directa de los isótopos de uranio ^{238}U y ^{235}U arrojando relaciones isotópicas prácticamente normales.

En el caso del torio en suelo, presento interferencias isobáricas poliatómicas y de matriz por los disolventes utilizados y los elementos alcalinos, componentes naturales del suelo. Los valores obtenidos de torio difieren significativamente de los obtenidos por la técnica espectrometría alfa (**Tabla 5.69**), considerada la más confiable. Por el contrario, los resultados de uranio por ICP-SF-MS y ICP-MS son bastante más confiables, con valores muy similares a espectrometría alfa.

Por su parte, espectrometría alfa no presenta ninguna interferencia espectral en la medición de uranio, las energías de los cuatro isótopos de un espectro típico de $^{nat}U+^{232}U$, están perfectamente separadas entre sí sin ninguna interferencia. Ver **Figura 4.62**.

Un caso diferente es la medición de torio por espectrometría alfa, en el cual el uso del trazador ^{229}Th adicionado a una muestra de torio natural (^{232}Th) presenta una

sobreposición espectral de 0.431% entre las líneas de energía del ^{230}Th y ^{229}Th , ver **Figura 4.64**. Aun cuando es un bajo porcentaje, afecta los límites característicos y la propia medición del ^{230}Th y del trazador.

5.9 Índice de geo-acumulación y Factor de enriquecimiento

La contaminación del suelo por un determinado elemento tóxico puede evaluarse utilizando diferentes factores o índices, como el Índice de Geo-acumulación (I_{geo}) y Factor de Enriquecimiento (EF), ver apartado 4.11 del capítulo 4.

En la **Tabla 5.71** se muestran los resultados obtenidos de I_{geo} y de EF para **uranio** en las 33 zonas estudiadas del Estado de Zacatecas.

Tabla 5.71 Resultados obtenidos de I_{geo} y EF, para uranio en las 33 zonas muestreadas

Muestra	EF U vs Al	I_{geo} U
L1-M5	0.79	-1.22
L1-M9	0.80	-0.93
L1-M21	42.99	2.82
L2-M1	0.37	-1.93
L2-M2	0.63	-1.93
L2-M3	0.40	-1.69
L2-M4	0.80	-0.53
L2-M5	0.85	-0.69
L2-M6	0.71	-1.07
L2-M7	0.67	-1.07
L2-M8	0.64	-0.87
L2-M9	1.18	-0.64
L2-M10	1.32	-0.64
L2-M11	0.90	-0.75
L2-M12	1.29	-0.39
L2-M13	0.77	-0.87
L2-M14	0.86	-1.00
L2-M15	0.52	-1.58
L2-M16	3.76	-0.26
L2-M17	0.47	-1.49
L2-M18	1.02	-0.64
L2-M19	0.34	-2.07
L2-M20	0.56	-1.58
L2-M21	0.98	-0.81
L2-M22	0.62	-1.30
L2-M23	0.84	-0.93
L2-M24	0.15	-3.39
L2-M25	1.08	-1.14
L2-M26	0.82	-1.49
L2-M27	1.06	-0.53
L2-M28	1.34	-0.18
L2-M29	1.81	-0.81

Muestra	EF U vs Al	I _{geo} U
L2-M30	0.60	-1.30

Los valores del índice de geoacumulación obtenidos de las 33 muestras están en el rango de -3.89 (muestra L2-M24) a 2.82 (muestra L1-M21) esto demuestra que el suelo superficial de la Zona de Villa de Cos, está de moderadamente a fuertemente contaminado. Sin embargo, al eliminar las 2 muestras de esta zona, la homogeneidad en la concentración de uranio es muy alta.

Tabla 5.72 Rango de índices de geoacumulación I_{geo}

I _{geo} U	
<0	Prácticamente no contaminado
0-1	No contaminado a moderadamente contaminado
1-2	Moderadamente contaminado
2-3	Moderadamente a fuertemente contaminado
3-4	Fuertemente contaminado
4-5	Fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado
>5	Extremadamente contaminado

El factor de enriquecimiento (EF) para uranio nos dio valores del rango de 0.1 (muestra L2-M24) a 43 (muestra L1-M21), confirmando así que la zona de Villa de Cos esta extremadamente contaminada basándose en el EF (**Tabla 5.73**).

Tabla 5.73 Rango del factor de enriquecimiento (EF).

EF	
<2	Reducido a enriquecimiento mínimo (sin o contaminación mínima)
2-5	Enriquecimiento moderado
5-20	Enriquecimiento significativo
20-40	Muy alto enriquecimiento
>40	Extremadamente alto enriquecimiento

En la **Tabla 5.74** se muestran los resultados obtenidos de I_{geo} y de EF para **torio** en las 33 zonas estudiadas del Estado de Zacatecas. El factor de enriquecimiento nos dice que las muestras L1-M21, L2-M2, L2-M21, L2-M23, L2-M25 y L2-M26 tienen un enriquecimiento moderado, no así la muestra L2-M14 que presenta un enriquecimiento significativo en torio.

Los resultados obtenidos por I_{geo} presentan a las muestras L2-M2, L2-M4, L2-M18, L2-M21, L2-M23, L2-M25, L2-M26 como sitios no contaminados a moderadamente contaminados y la muestra L2-M14 como moderadamente contaminada.

Tabla 5.74 Resultados obtenidos de I_{geo} y EF, para torio en las 33 zonas muestreadas

Muestra	EF Th vs Al	I _{geo} Th
L1-M5	1.02	-0.86
L1-M9	0.78	-0.98

Muestra	EF Th vs Al	I _{geo} Th
L1-M21	3.01	-1.01
L2-M1	0.85	-0.74
L2-M2	4.08	0.75
L2-M3	0.28	-2.21
L2-M4	1.86	0.70
L2-M5	1.35	-0.01
L2-M6	0.63	-1.23
L2-M7	0.84	-0.74
L2-M8	0.70	-0.73
L2-M9	0.81	-1.17
L2-M10	1.26	-0.70
L2-M11	1.03	-0.54
L2-M12	1.55	-0.12
L2-M13	0.77	-0.87
L2-M14	6.68	1.95
L2-M15	1.34	-0.23
L2-M16	0.12	-5.30
L2-M17	0.47	-1.49
L2-M18	1.69	0.09
L2-M19	0.71	-1.00
L2-M20	0.86	-0.96
L2-M21	3.06	0.84
L2-M22	0.44	-1.81
L2-M23	2.23	0.48
L2-M24	0.23	-2.71
L2-M25	3.52	0.56
L2-M26	3.14	0.46
L2-M27	0.84	-0.87
L2-M28	0.83	-0.89
L2-M29	0.12	-4.71
L2-M30	0.81	-0.87

La **Tabla 5.71** indica que, en general no hay enriquecimiento ni acumulación de uranio en los sitios muestreados, salvo en el sitio de Villa de Cos que coincide con las técnicas analíticas usadas en este trabajo, aun cuando la muestra L2-M16 perteneciente a La Partida, presenta un enriquecimiento moderado no significativo.

En la **Tabla 5.74** se muestran los resultados obtenidos de I_{geo} y EF para torio y se concluye que el torio es más heterogéneo en suelo y algunas muestras presentan enriquecimiento moderado y la muestra L2-M14 un enriquecimiento significativo. El índice de geoacumulación (I_{geo}) y el factor de enriquecimiento (EF) en general coinciden en el caso de ambos elementos.

5.10 Muestras anómalas.

La zona muestreada de Villa de Cos está a 70 km al norte de la ciudad de Zacatecas (23.301015N - 102.354814W) y a un kilómetro del pueblo.

Villa de Cos se encuentra a una altitud de 1990 m sobre el nivel del mar y está constituida principalmente por una planicie aluvial (que se ha formado a partir de materiales arrastrados y depositados por corrientes de agua) de donde sobresalen algunos lomeríos (zonas de elevaciones de tierra, de altura pequeña y prolongada debido a la erosión). Esta zona es un depósito heterogéneo y presenta cambios horizontales y verticales de capas de arena, arcillas, gravas y limos que sobre yacen a todas las unidades litoestratigráficas de la cuenca hidrológica de *El Salado*.

El clima es seco, templado, con verano cálido y una temperatura media anual de 16.8°C, con una precipitación anual de entre 10-30 mm y hasta un máximo de 98 mm en el verano. Los suelos presentan condiciones elevadas de salinidad y sólo soportan vegetación especialmente adaptada a dichas condiciones, como las halófitas. La zona es semiárida donde las condiciones más importantes para la acumulación de sales son, entre otras, la preponderancia de la evaporación sobre la precipitación y el drenaje.

El balance del agua en estas áreas se encuentra intervenido especialmente por la evaporación del agua superficial del suelo y aguas freáticas y está por encima del escurrimiento y el drenaje, favoreciendo la movilidad geoquímica de los diferentes tipos de sales [84].

Las muestras de esta zona fueron recogidas en las laderas de una pequeña laguna llamada San Damián que se forma ocasionalmente con escurrimientos efímeros.

Los resultados generales de uranio y torio por todas las técnicas empleadas coinciden en un incremento o *anomalía* en la concentración de uranio y un decremento en la concentración de torio en la zona de Villa de Cos con respecto al promedio general de los resultados obtenidos en el resto de las muestras analizadas en este trabajo y a los valores promedio reportados en la literatura de otras zonas del planeta, ver **Tabla 5.75** y **Tabla 5.76**.

La acumulación de uranio en esta zona se debe al desplazamiento de agua hacia la laguna arrastrando consigo las sales y compuestos solubles en agua. En condiciones oxidantes, el uranio es muy soluble en forma de complejos U(VI), principalmente carbonatos. En condiciones reducidas, el uranio es insoluble en forma de óxidos U(IV).

5.11 Comparativa de concentración de uranio y torio en diversas partes del mundo.

5.11.1 Uranio

La **Tabla 5.75** nos muestra las concentraciones de uranio en suelo reportadas por la UNSCEAR (Comité Científico de Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica) y otros autores, incluyendo el valor propuesto en el presente trabajo.

Tabla 5.75 Contenido de uranio natural en el suelo. Los datos no referenciados son de UNSCEAR 2000. *Rango y valor medio encontrado en este trabajo de todas las muestras por la técnica de α -spec.

Región / País	^{238}U (mg·Kg ⁻¹)		Región / País	^{238}U (mg·Kg ⁻¹)	
	Promedio	Rango		Promedio	Rango

Argelia	2.4	0.2 - 8.9	Alemania		0.9 - 26.6
Egipto	3.0	0.5 - 9.7	Irlanda	3.0	0.6 - 9.7
Port Hope Harbor, Canadá [85]		0.24 - 93.6	Países Bajos		0.4 - 4.3
Costa Rica	3.7	0.9 - 10.5	Suiza	3.2	0.8 - 12.1
Aldama, Chihuahua, México [86]	2.0	1.7 - 18.1	Suiza [87]	2.3	
Zacatecas-Guadalupe área urbana, México [88]	1.8	0.8 - 3.0	Reino Unido		0.2 - 26.6
Estados Unidos	2.8	0.3 - 11.3	Bulgaria	3.2	0.6 - 15.3
Chao Phraya, Tailandia [89]		1.1 - 6.1	Hungría	2.3	1.0 - 5.3
Recife, Brasil [57]	150.0	30 - 500	Polonia	2.1	0.4 - 9.7
Tongliao, China [90]	2.2		Romania	2.6	0.6 - 4.8
China	2.7	0.2 - 55.6	Federación de Rusia	1.5	0.0 - 5.4
Hong Kong SAR	6.8	2.0 - 10.5	Eslovaquia	2.6	1.2 - 10.5
Mongolia [91]		0.8 - 2.5	Albania	1.9	0.5 - 7.7
India	2.3	0.6 - 6.5	Croacia	8.9	6.7 - 14.5
Japón	2.3	0.2 - 4.8	East Anatolian, Turquía [92]		1 - 20.2
Kazakstán	3.0	1.0 - 9.7	Salamanca, España [93]	62.0	
Malasia	5.3	4.0 - 6.9	Grecia	2.0	0.1 - 19.4
Tailandia	9.2	0.2 - 29.8	Portugal	4.0	2.1 - 6.6
Armenia	3.7	1.6 - 6.3	Urgeiriça, Portugal [94]	6.7	3.52 - 31.24
República Árabe Siria	1.9	0.8 - 5.2	Cunha Baixa, Portugal [94]	1.2	
Lituania	1.3	0.2 - 2.4	Bure, Francia (Forest) [95]	2.5	
Noruega	4.0		Zacatecas, México*	2.1	0.4 - 3.7

Esta tabla muestra los valores más altos de concentración de uranio en suelo superficial reportados hasta ahora para el suelo en Recife, Brasil [57] y en roca sedimentaria en las proximidades de un sitio minero de uranio en Salamanca, España [93]. Es interesante resaltar las concentraciones de uranio reportadas por Mireles *et al.* [88] en la "zona urbana" de Zacatecas-Guadalupe (México) ensayada en análisis instrumental por activación de neutrones (INAA) se observa que el resultado es muy similar al obtenido por nosotros en suelos no perturbados, ambos rangos se superponen. Bigalke *et al.* [87], Slobodan *et al.* [85] y Santos-Frances *et al.* [93] realizaron sus mediciones con la técnica analítica ICP-MS, mientras que Haribala *et al.* [90], Hirose *et al.* [91], Baykara *et al.* [92], Santawamaitre *et al.* [89] y Colmenero-Sujo *et al.* [86] usaron espectroscopía gamma para hacer las mediciones. Por otro lado, Pourcelot *et al.* [95] utilizaron espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS). La comparación de nuestros resultados con la abundancia media del uranio en la corteza terrestre total estimado por diferentes autores y con concentraciones de uranio encontradas experimentalmente en diferentes lugares del mundo, indica que el suelo no perturbado (original) del área estatal de Zacatecas no está enriquecida con este elemento quimiotóxico y radiotóxico, y la concentración de uranio que se encuentra en este estudio se puede utilizar como valor basal o de fondo para la región. La anomalía presente en Villa de Cos, Zacatecas, no es generalizada, las demás zonas muestreadas presentan valores de concentración bajos y acordes a los valores promedio reportados por la UNSCEAR [1] para suelo.

5.11.2 Torio

El valor promedio de concentración de torio en las zonas muestreadas de Zacatecas es de **10.75 mg·Kg⁻¹**, que se puede considerar normal para suelo superficial. La **Tabla 5.76** nos muestra las concentraciones de torio en suelo reportadas por la UNSCEAR y otros autores incluido el propuesto en este trabajo.

Tabla 5.76 Contenido de torio natural en el suelo. Los datos no referenciados son de UNSCEAR 2000. *Rango y valor medio encontrado en este trabajo de todas las muestras por la técnica de α -spec.

Región / País	^{232}Th (mg·Kg ⁻¹)		Región / País	^{232}Th (mg·Kg ⁻¹)	
	Promedio	Rango		Promedio	Rango
Argelia	6.2	0.5 – 34.8	Alemania		1.7 – 33.3
Egipto	4.5	0.5 – 23.9	Irlanda	6.5	0.7 – 14.9
Irán	5.5	1.2 – 10.4	Países Bajos		2.0 – 19.1
Costa Rica	2.7	0.2 - 10.4	Suiza	6.2	1 – 17.4
Aldama, Chihuahua, México [86]	15.2	10.4 – 19.1	Suecia	10.4	3.5 – 23.4
Zacatecas-Guadalupe área urbana, México [88]	5.1	2.7 – 11.5	Reino Unido		0.2 – 44.7
Estados Unidos	8.7	1 – 32.3	Bulgaria	7.5	1.7 – 39.8
Chao Phraya, Tailandia [89]		3.2 – 35.5	Hungría	7	3 – 11.2
Dinamarca	4.7	2.0 – 7.5	Polonia	5.2	1 - 19.1
Tongliao, China [90]	3.9		Romania	9.4	2.7 – 18.6
China	10.2	0.2 – 89.5	Federación de Rusia	7.5	0.5 – 19.6
Hong Kong SAR	23.6	4 – 49.7	Eslovaquia	9.4	3 – 19.9
Estonia	6.7	1.2 – 14.7	Albania	6	1 – 39.8
India	15.9	3.5 – 39.8	Croacia	11.2	3 – 16.2
Japón	7	0.5 – 21.9	East Anatolian, Turquía [92]		3.3 – 48.6
Kazakstán	14.9	2.5 – 54.7	España	8.2	0.5 – 52.2
Malasia	20.4	15.7 – 27.3	Grecia	5.2	0.2 – 47.2
Tailandia	12.7	1.7 - 29.8	Portugal	12.7	5.5 – 24.9
Armenia	7.5	7.2 – 14.9	Bélgica	6.7	1.2 – 12.4
República Árabe Siria	5	2.5 - 8	Luxemburgo	12.4	1.7 – 17.4
Lituania	6.2	2.2 - 11.4	Francia [96]		2.7 – 39.8
Noruega	11.2		Zacatecas, México*	10.75	0.5 – 28.5

La **Tabla 5.76** muestra que la concentración de torio en general es más abundante que el uranio en suelo superficial. Y que el valor informado en este trabajo (10.75 mg·Kg⁻¹) puede ser considerado como concentración promedio de referencia para esta área de México.

Colmenero-Sujo *et al* [86] obtuvieron un valor promedio de 15.2 mg·Kg⁻¹ de torio utilizando la técnica de espectrometría gamma de alta resolución para hacer las mediciones en Aldama, Chihuahua, México a 800 km al noroeste de Zacatecas. Mireles *et al* [88] informaron una concentración promedio de 5.1 mg·Kg⁻¹ de torio en “suelo urbano” de Zacatecas, valor obtenido por la técnica INAA. Haribala *et al.* [90], Baykara *et al.* [92] y Santawamaitre *et al.* usaron espectroscopía gamma para hacer las mediciones. M. Jeambrun *et al* [96] ha determinado torio por ICP-MS con cuadrupolo.

5.12 Discusión sobre técnicas analíticas

Las técnicas analíticas usadas en este trabajo para determinación de uranio y torio en suelo, tienen ventajas y desventajas.

Las técnicas de rayos X empleadas, ayudaron a caracterizar el suelo, estos datos permitieron obtener las particularidades del suelo y tener en cuenta las posibles interferencias durante el análisis, en las demás técnicas. La determinación de la

concentración en forma semicuantitativa provee un punto de referencia de la concentración aproximada y de ahí, preparar las diluciones adecuadas a la sensibilidad de cada instrumento. Esta información facilita la lectura de las muestras en las otras técnicas analíticas, sobre todo en espectrometría de masas. La principal desventaja de XRF es el carácter semicuantitativo de los datos proporcionados

El análisis multivariante de componentes minoritarios permitió conocer los elementos que más se asocian con uranio y torio, así como de otras agrupaciones de elementos.

Se ha simplificado la preparación de las muestras de suelo para la lectura en las técnicas ICP-OES, ICP-MS y ICP-SF-MS, omitiéndose la adición de trazadores y la separación o purificación de uranio y torio. Al no aplicarse esta etapa, la muestra puede contener compuestos interferentes en las lecturas, sobre todo al medirse en ICP-OES. La espectrometría de masas, ICP-MS y ICP-SF-MS, no presentan mayores problemas en la determinación de uranio. Sin embargo, en ICP-SF-MS, los valores de torio son bajos con respecto a las demás técnicas. Las lecturas anómalas, se presentan debido a la presencia de complejos minerales de torio que han *sobrevivido* a la digestión y al paso por el plasma. No es posible adicionar trazador isotópico, como en este trabajo, si se va a utilizar la misma disolución obtenida después de la digestión, para las 3 técnicas espectrométricas, ya que ICP-OES no distingue masas, solo elementos.

En las técnicas de espectrometría de masas y emisión óptica, se han abreviado al máximo los pasos en la preparación de la muestra, con el fin de disminuir el riesgo de pérdida de analito. La simplificación de la preparación de la muestra, es en sí, uno de los objetivos de este trabajo.

Espectrometría alfa es la técnica más confiable para determinar uranio y torio, con la desventaja de requerir extensos procesos de preparación, de lectura y alto coste por muestra. Sin embargo, el largo proceso aumenta el riesgo de pérdida de analito, pero el uso de trazadores permite conocer esa pérdida y tomarle en cuenta durante la etapa de cálculos. En una emergencia no es posible utilizar esta técnica en un principio, convendrá, debido a la urgencia, utilizar una técnica rápida, como ICP-MS, para después, corroborar los valores obtenidos en ambas técnicas.

Los resultados obtenidos de uranio por ICP-SF-MS fueron similares a ICP-MS y espectrometría alfa. No obstante, en las concentraciones de torio se obtuvieron valores más bajos de Th existiendo una desviación sistemática a concentraciones inferiores por la técnica de espectrometría de masas. Esto lleva a considerar la existencia de un sesgo debido a:

- El empleo de reactivos sin la suficiente pureza para la preparación de muestras y diluciones y, sobre todo, distintos de los empleados para formular las disoluciones de la línea de calibrado. También al haber preparado las muestras en un laboratorio y medido en otro.
- Efectos originados al sustraer la señal del blanco de reacción, relacionados con la matriz.
- Digestión no completa de la muestra. Es muy habitual en muestras geológicas, sobre todo en sedimentos y más aún si provienen de un entorno ígneo, que encontremos partículas de minerales refractarios (espinelas, zircones...) que no se van a disolver fácilmente por el procedimiento descrito en este trabajo y que suelen atrapar en su interior cantidades apreciables de U o Th. La filtración también puede provocar pequeñas pérdidas de refractarios.

En el caso del fraccionamiento isotópico del $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$, Skriplev *et al*, proponen que se debe a su comportamiento no-idéntico de los isotopos de uranio en diferentes rangos de

temperatura [97]. Si la desintegración nuclear del uranio en los minerales se acompaña de un proceso redox, la distribución del isótopo ^{234}U en las formas U(IV) y U(VI) será diferente de las del isótopo ^{238}U : la oxidación conduce al enriquecimiento del fracción de U(VI) con el isótopo radiogénico ^{234}U ; la reducción facilita el enriquecimiento de la fracción U(IV) con ^{234}U . La relación $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ en las rocas y suelos, refleja el estado de equilibrio secular en el mineral y muestra si durante los últimos 1.5 a 2 millones de años se han producido procesos de pérdida o ganancia de uranio radiogénico en esta matriz.

La relación isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ se mantuvo constante significando que los suelos de los sitios analizados no han sufrido alteración antropogénica (debido a minería) y el equilibrio secular se mantiene. Esto es de esperarse, pues al no ser sitios de explotación de uranio, el equilibrio natural se conserva. Este estudio se realizó únicamente con ICP-SF-MS, ya que en la espectrometría alfa se requieren largos tiempos de recuento.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSIONES

Este trabajo ha ensayado las principales técnicas analíticas para la determinación de uranio y torio en suelo, XRF, ICP-OES, ICP-MS, ICP-SF-MS y espectrometría alfa, haciendo un estudio de las condiciones de medida instrumental óptimas y comparando estadísticamente los resultados de todas ellas.

El procedimiento analítico para las medidas espectroscópicas por ICP-OES, ICP-MS y ICP-SF-MS se ha simplificado a 5 etapas, omitiéndose la de separación/purificación. La determinación de uranio por espectrometría de masas realizada con estas etapas ha resultado ser rápida, confiable, con disminución del tiempo empleado en el análisis y reduciendo costes para alguna de las técnicas.

La técnica de ICP-OES presento, sin embargo, altos niveles de concentración de uranio y torio en todas las muestras debido a las *interferencias de ionización* por la presencia de altas cantidades de elementos fácilmente ionizables, como sodio, potasio y calcio, que normalmente existen en la matriz de suelo. En esta técnica se recomienda una buena separación/purificación del analito antes de su cuantificación instrumental empleando más etapas.

Los resultados de uranio obtenidos por ICP-MS fueron rápidos y confiables a pesar de realizar un mínimo tratamiento químico de la muestra y no emplear trazador isotópico. No se presentaron interferencias en la determinación de uranio cuando se empleaban 0.5 g de muestra suelo. La medida del torio resultó inestable debido a la alta tendencia de formación de óxidos de torio, causando lecturas inconsistentes por formación de interferencias poliatómicas.

La técnica ICP-SF-MS no mostró problemas de interferentes en la medición de uranio, aunque se requirieron diluciones adicionales para evitar saturar las lecturas del instrumento. Las principales ventajas de esta técnica son la alta sensibilidad, una excelente resolución espectral de las masas y la detección simultánea de diferentes m/z. El principal inconveniente es el alto coste analítico por muestra.

La espectrometría alfa es la técnica con mejor confiabilidad, teniendo el inconveniente de: requerir tiempos elevados de preparación de la muestra, de medida instrumental y altos costes analíticos. No obstante, esta técnica tiene la ventaja de proporcionar las relaciones isotópicas y tener bajos límites de detección. La mineralización de la muestra de suelo analizada por espectrometría alfa, emplea una menor cantidad de muestra (2 g) con el procedimiento utilizado es este trabajo, que resulta ser una quinta parte de lo recomendado por la técnica ASTM C1000-11, con excelentes resultados. Se obtuvo buena separación radioquímica de uranio ya que no se detectó presencia de otros radionúclidos en el espectro.

La aplicación de una formulación para el cálculo del LID que no tenga en cuenta la cantidad de cuentas del ^{230}Th aportadas por el trazador ^{229}Th da lugar al incremento de falsos positivos. Una vez determinada la cantidad de “taildown” y “overlapping” y utilizando la formulación (C y D) para el cálculo de la sensibilidad del método, el LID se

optimiza utilizando menos trazador y un tiempo de recuento del fondo del detector alto y próximo al de la muestra. Un aumento del tiempo de medida de fondo muy alto con respecto al de la muestra no produce mejoras significativas en la sensibilidad del método. La relación 1 entre los tiempos de medida del fondo del detector y de la muestra indica la misma sensibilidad, pudiéndose realizar el cálculo por la formulación LID-C o LID-D. Cuanto más se aproxima esta relación a 1 la utilización de cualquiera de ellas es correcta LID-C o LID-D. Cuando esta relación de tiempos de medida es muy alta >50 ambas formulaciones dan resultados LID-C o LID-D totalmente diferentes, dando el LID-D una sensibilidad peor y un número de falsos positivos menor.

La formulación utilizada en este trabajo se puede aplicar a casos similares de determinación de la concentración de actividad de isótopos emisores alfa en muestras ambientales en las que existe: a) una interferencia espectral debido al crecimiento de descendientes en la ROI del analito en el espectro de medida después de la separación química, b) interferencia conocida en un pico por la presencia de otro que tiene una emisión más baja en el ROI del pico de interés, c) empleo de trazadores con interferentes o cantidades conocidas del analito a medir y d) trazador con interferencia que crece a medida que envejece el trazador en la ROI del analito. En estos casos la determinación de la sensibilidad del método ajustada a cada caso particular y estableciendo el porcentaje del “tail” en el ROI del pico de interés, elimina una gran proporción de falsos positivos de las determinaciones radioquímicas.

Los resultados obtenidos por XRF muestran que la profundidad de muestreo del suelo (hasta 50 cm) no tiene efecto sobre los resultados de la concentración de uranio y torio. Hasta esta profundidad no se detectan variaciones significativas de concentración.

Los difractogramas realizados con XRD muestran la presencia primordialmente de: cuarzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), plagioclasas (anortita ($\text{CaNa})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) y feldespato de potasio (KAlSi_3O_8). La Zona de Villa de Cos que muestra resultados diferentes a las demás localizaciones, presenta además de estos compuestos, la existencia de cristales de halita (NaCl).

Los elementos mayoritarios presentes en las muestras de suelo determinados por XRF son: Si, Al, Fe, K, Na y Ca. De acuerdo con los compuestos existentes, en la zona de Villa de Cos, se detectó además la presencia de cloro, debido principalmente a la existencia de cristales de halita (NaCl). Dentro de los elementos minoritarios presentes en las muestras de suelo superficial, se detectaron principalmente Ba, seguido Zr y Rb. La concentración promedio de U y Th por esta técnica fue de 4.42 y 14.4 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ respectivamente.

En el análisis multivariante realizado a los valores de concentración de elementos minoritarios presentes en las muestras de suelo, determinados por XRF, se observan 3 tipos de agrupaciones de interés:

- Se, V, Cr, Ni y Co.
- Cu, As, Zn, Sb, Pb, Sr, Mo y U.
- La, Ce, Nb, Zr y Th.

El uranio se correlaciona principalmente con la presencia de Sr y el torio con la del Sn y Sc.

La técnica ICP-OES no muestra resultados fiables, los valores obtenidos fueron muy altos al comparar con las otras técnicas de espectrometría de masas. Se obtuvieron valores de concentración de 14.3 y 25.4 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de uranio y torio respectivamente, teniendo en cuenta en el análisis, la muestra con contenidos anómalos de Villa de Cos. Esta técnica

no admite las reducciones de las etapas de separación/purificación propuestas en este trabajo.

La técnica ICP-MS mostró unos resultados promedio de 2.3 y 12.8 mg·Kg⁻¹ de uranio y torio respectivamente. Esta técnica instrumental es una de las más rápidas y confiables. Las pruebas estadísticas de hipótesis nula en muestras pareadas analizadas por otros métodos indican que no hay diferencias significativas entre los resultados de la concentración de uranio cuantificado por ICP-MS y por espectrometría alfa.

Los resultados obtenidos de uranio y torio por ICP-SF-MS fueron 2.6 y 3.2 mg·Kg⁻¹ respectivamente, con valores de uranio muy cercanos a los obtenidos por ICP-MS y espectrometría alfa. Se obtuvieron concentraciones más bajas de Th existiendo una desviación sistemática a concentraciones inferiores por esta técnica. No obstante, la sensibilidad y linealidad de la señal de los analitos en las líneas de calibrado, son las esperables para esta técnica. Esto lleva a considerar la existencia de un sesgo debido, bien a la preparación de la muestra, o bien a la introducción de la muestra o de ambas.

Las pruebas estadísticas de muestras pareadas proveen diferencias significativas en la determinación de uranio por ICP-MS y ICP-SF-MS, pero estas mismas pruebas estadísticas dicen que *No* hay diferencias significativas entre ICP-SF-MS y espectrometría alfa.

La concentración promedio de uranio (²³⁸U) en suelo superficial obtenido por espectrometría alfa fue de 2.9 y de torio de 10.75 mg·Kg⁻¹, siendo esta la técnica más fiable, pero teniendo el inconveniente de procesos largos y costosos.

El resultado que se obtuvo de ²³⁴U en este trabajo presenta un desequilibrio isotópico con respecto al uranio natural, posiblemente debido al "Efecto Szilard-Chalmers", que conduce a una mayor solubilidad y movilidad del ²³⁴U, ocasionando un fraccionamiento isotópico.

No se observó empobrecimiento o enriquecimiento de ²³⁵U en la zona. La relación isotópica ²³⁸U/²³⁵U en las áreas muestreadas, determinado por ICP-SF-MS, es la esperada en un suelo no impactado por actividades humanas, aunque existen pequeñas variaciones sobre el valor estándar (137.794). No se ha podido obtener un valor confiable de ²³⁵U por espectrometría alfa, debido principalmente a que el tiempo de recuento de la muestra (300 000 segundos) empleado en este trabajo, es insuficiente para obtener una buena estadística de recuento para medir el isótopo ²³⁵U.

La comparación de nuestros resultados con la abundancia media del uranio en la corteza terrestre estimado por diferentes autores y encontradas experimentalmente en diferentes lugares del mundo, indica que el suelo "no modificado-perturbado" (original) en el área muestreada del Estado de Zacatecas no está incrementado con este elemento quimio-tóxico y radio-tóxico, pudiéndose utilizar la concentración media de uranio obtenida en este estudio como fondo o valor de referencia para esta región.

Se ha encontrado uranio natural en concentraciones elevadas en el suelo salino de la zona de Villa de Cos. El Servicio Geológico Mexicano (SGM) informó en el año 2008 una concentración de uranio de 10 ppm de uranio en la zona de Villa de Cos, valor 5 veces superior al promedio existente en la corteza terrestre informado por la UNSCEAR. El valor obtenido en este trabajo (29.7 mg·Kg⁻¹ de uranio) es 3 veces mayor que el valor promedio informado por el SGM.

La concentración de uranio existente en el suelo de la Villa de Cos resulta insuficiente para su explotación comercial, pero promete interés desde el punto de vista radiológico. Los informes que datan de los años setenta del SGM hablan de “*anomalía*” en la concentración de uranio en esa zona, confirmando así, que es una acumulación natural de uranio y no procede de vertidos procedentes de otras áreas. El promedio de concentración que se deduce de este trabajo para el resto de las áreas muestreadas es de $2 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de uranio, muy similar al promedio mundial.

Las técnicas instrumentales utilizadas en este trabajo presentan inconvenientes en la determinación de torio. Las tres técnicas espectrométricas ICP, muestran concentraciones heterogéneas entre sí. La espectrometría alfa, a pesar del inconveniente del uso del trazador ^{229}Th por la cola de baja energía “*taildown*”, resulta la técnica más confiable, aunque poco rápida en comparación con espectrometría de masas. En la medida de torio, no se presenta problema de relaciones isotópicas ya que el torio natural es prácticamente mono isotópico (^{232}Th). El nivel de fondo o de referencia de torio para las muestras de suelo de este área es de $10.7 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

El índice de geo-acumulación y el factor de enriquecimiento confirman que en la zona de Villa de Cos hay una acumulación o enriquecimiento de uranio en suelo. La distribución de torio es heterogénea en suelo, localizando zonas con incrementos leves, solamente el suelo ubicado en Jerez muestra un enriquecimiento significativo.

Las concentraciones de uranio y torio en suelo de Zacatecas, están en el rango de valores promedio publicados por Organismos Internacionales a excepción de Villa de Cos y Jerez para el uranio y torio respectivamente.

CAPÍTULO 7 - REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

- [1] UNSCEAR, “Sources and effects of ionizing radiation,” United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York, 2000.
- [2] R. L. Kathren, “NORM sources and their origins,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 49, no. 3, pp. 149–168, 1998.
- [3] D. A. Atwood, Ed., *Radionuclides in the Environment*. Wiley, 2010.
- [4] E. Bingham, B. Cohrssen, and C. H. Powell, “Ionizing Radiation,” in *Patty’s Toxicology, Volumes 1-9*, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [5] IAEA, *Monitorización del medio ambiente y de las fuentes de radiación con fines de protección radiológica*. Viena, 2010.
- [6] L. R. Morss, E. M. Norman, and J. Furger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer Netherlands, 2006.
- [7] J. Meija *et al.*, “Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 88, no. 3, pp. 293–306, 2016.
- [8] M. A. McDiarmid, J. M. Gaitens, and K. S. Squibb, “Uranium and Thorium,” in *Patty’s Toxicology*, vol. 1, 2001, pp. 769–816.
- [9] Z. Karpas, *Analytical Chemistry of Uranium: Environmental, Forensic, Nuclear and Toxicological Applications*. CRC Press, 2015.
- [10] W.G. Mook, *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Principios y aplicaciones*. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2001.
- [11] EPA, “Understanding variation in partition coefficient K_d values Volume II: Review of geochemistry and available K_d values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (³H) and uranium,” Washington, DC 20460, 1999.
- [12] M. Vasile, K. Jacobs, M. Bruggeman, K. Van Hoecke, A. Dobney, and F. Verrezen, “On the sequential separation and quantification of ²³⁷Np, ²⁴¹Am, thorium, plutonium, and uranium isotopes in environmental and urine samples,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 134, no. April 2017, pp. 455–460, 2018.
- [13] G. Jia, G. Torri, R. Ocone, A. Di Lullo, A. De Angelis, and R. Boschetto, “Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by α -spectrometry and the fate of thorium in water,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 66, no. 10, pp. 1478–1487, 2008.
- [14] F. Josef Maringer *et al.*, “Advancements in NORM metrology – Results and impact of the European joint research project MetroNORM,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 126, no. February, pp. 273–278, 2017.
- [15] S. Righi and L. Bruzzi, “Natural radioactivity and radon exhalation in building

- materials used in Italian dwellings,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 88, no. 2, pp. 158–170, 2006.
- [16] R. Trevisi, S. Risica, M. D’Alessandro, D. Paradiso, and C. Nuccetelli, “Natural radioactivity in building materials in the European Union: A database and an estimate of radiological significance,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 105, pp. 11–20, 2012.
- [17] M. R. Calin, I. Radulescu, D. Chiper, C. Barna, and C. Cimpeanu, “Chemical characterization and radiation exposure from the natural radioactivity in Romanian building materials,” *Radiochim. Acta*, 2017.
- [18] F. Puertas *et al.*, “Radiological characterization of anhydrous/hydrated cements and geopolymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, 2015.
- [19] I. García-Díaz, M. J. Gázquez, J. P. Bolivar, and F. A. López, “Characterization and Valorization of Norm Wastes for Construction Materials,” *Manag. Hazard. Wastes*, 2016.
- [20] T. Coffey, P. Mark, and A. Volesky, “Radiological False Positives in Environmental Soil and Groundwater Data,” pp. 1–9, 2004.
- [21] M. F. L’Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*. 2003.
- [22] M. T. Crespo, “Standardisation of a ^{229}Th solution,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 65, no. 8, pp. 897–900, Aug. 2007.
- [23] C. P. C. Gascó, “Descripción del Programa Suma-Alfas. Estudio de sus aplicaciones a Problemas de Detección y Medida de la Radiactividad Ambiental,” *Inf. Técnicos CIEMAT-1198*, vol. 1198, p. 15, 2010.
- [24] P. De Felice, S. Jerome, and A. Petrucci, “Practical implementation of ISO 11929: 2010,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 126, pp. 256–262, 2017.
- [25] R. Chang and K. A. Goldsby, *Química*, 11th ed. Mexico City: McGraw Hill, 2013.
- [26] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Fourth Edi., no. c. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [27] J. Lehto and X. Hou, *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. Weinheim, Germany: Springer, 2011.
- [28] J. K. Shultis and R. E. Faw, *Fundamentals of Nuclear Science and Engineering*, Third Edit. Boca Raton, FL: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2017.
- [29] S. IVY-OCHS and F. KOBER, “Surface Exposure with Cosmogenic Nuclides,” *Quat. Sci. J.*, vol. 57, no. 1–2, pp. 157–189, 2008.
- [30] R. 94 NCRP, “Exposure of the population in the United States and Canada from natural background radiation,” 1987.
- [31] J. Beer, K. McCracken, and R. von Steiger, *Cosmogenic Radionuclides: Theory and Applications in the Terrestrial and Space Environments*. Berlin: Springer Science+Business Media, 2012.
- [32] J. R. Cooper, K. Randle, and R. S. Sokhi, *Radioactive Releases in the Environment: Impact and Assessment*. West Sussex PO19 8SQ, England: John Wiley & Sons,

- Ltd, 2003.
- [33] D. B. Richard Tykva, *Man-Made and Natural Radioactivity in Environmental Pollution and Radiochronology*, vol. 1. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [34] D. Curtis, J. Fabryka-Martin, P. Dixon, and J. Cramer, "Nature 's uncommon elements : Plutonium and technetium," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, no. 2, pp. 275–285, 1999.
- [35] R. Bros, L. Turpin, F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, and P. Stille, "Occurrence of naturally enriched ^{235}U : Implications for plutonium behaviour in natural environments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, no. 6, pp. 1351–1356, 1993.
- [36] M. Pennisi, M. F. Le Cloarec, G. Lambert, and J. C. Le Roulley, "Fractionation of metals in volcanic emissions," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 284–288, 1988.
- [37] G. Igarashi *et al.*, "Ground-water radon anomaly before the kobe earthquake in Japan.," *Science*, vol. 269, no. 5220, pp. 60–61, 1995.
- [38] M. F. Le Cloarec, B. Ardouin, H. Cachier, C. Liousse, S. Neveu, and E.-Y. Nho, " ^{210}Po in Savanna Burning Plumes," *J. Atmos. Chem.*, vol. 22, no. 1–2, pp. 111–122, Oct. 1995.
- [39] K. Maher, J. R. Bargar, and G. E. Brown, "Environmental speciation of actinides," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 7, pp. 3510–3532, 2013.
- [40] F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, and P. L. Blanc, "Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a 'critical event' in a geologic system," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, no. 23, pp. 4831–4852, 1996.
- [41] S. Cotton, *Lanthanides and actinides*, 1st ed. London: MacMillan Education LTD, 1991.
- [42] World Nuclear Association, "Thorium," 2018. [Online]. Available: <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/thorium.aspx>. [Accessed: 23-Jul-2018].
- [43] M. Herranz *et al.*, "Low-level determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 1: evaluation of radiochemical separation methods," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017.
- [44] D. Scheme, N. Data, and E. C. Transitions, "Tl - Comments on evaluation of decay data by E. Schönfeld," vol. 7340, no. May 1997, pp. 0–2, 2016.
- [45] J. Lehto and X. Hou, *Chemistry and analysis of radionuclides : Laboratory techniques and methodology*. Wiley-VCH, 2010.
- [46] Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, "INAFED," 2018. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/inafed>. [Accessed: 23-Jul-2018].
- [47] J. L. Mas, M. Villa, S. Hurtado, and R. García-Tenorio, "Determination of trace element concentrations and stable lead, uranium and thorium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS in NORM and NORM-polluted sample leachates," *J. Hazard. Mater.*, vol. 205–206, pp. 198–207, Feb. 2012.

- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edit. Belmont, CA: Thomson Higher Education, 2007.
- [49] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [50] EURACHEM/CITAC (Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry), “Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas,” 2000.
- [51] L. A. Currie, “Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities,” *Int. Union Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 10, pp. 1699–1723, 1995.
- [52] E. Escareño-Juarez, “Técnicas de Análisis de Uranio en Muestras Ambientales,” *Actual. Anal. Soc. Española Química Analítica*, no. 53, pp. 10–14, 2016.
- [53] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Third Edit. Boca Raton, FL: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2013.
- [54] T. Prohaska, J. Irrgeher, A. Zitek, and N. Jakubowski, Eds., *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.
- [55] G. R. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, and C. Ekberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Fourth edi. Elsevier Inc, 2013.
- [56] M. M. El-Galy, F. A. Issa, O. A. Desouky, H. M. Diab, and M. R. Khattab, “Use of alpha spectrometry for analysis of U-isotopes in some granite samples,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 288, no. 3, pp. 805–811, Jun. 2011.
- [57] “UNSCEAR 2016 - Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation,” New York, 2017.
- [58] R. Pardo and E. Barrado, “Métodos de Reconocimiento de Pautas (Pattern Recognition) en Quimiometría,” in *Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales*, M. Blanco and Victor Cerdá, Eds. Barcelona, Spain: Universitat Autònoma de Barcelona, 1988.
- [59] G. Ramis and M. C. García, *Quimiometría*. Síntesis Editorial, 1999.
- [60] J. S.-V. B.G.M. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, *Handbook of chemometrics and qualimetrics. Part B*. Elsevier, 1998.
- [61] P. Barbieri, G. Adami, A. Favretto, and E. Reisenhofer, “A chemometric survey of three sites in Muggia Bay (Northern Adriatic Sea): meteorological effects on heavy metal patterns in surface coastal waters,” *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 361, no. 4, pp. 349–352, Jun. 1998.
- [62] S. R. Salman and Y. H. Abu Ruka’h, “Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan,” *Environ. Geol.*, vol. 38, no. 3, pp. 265–270, Sep. 1999.
- [63] B. Helena, R. Pardo, M. Vega, E. Barrado, J. M. Fernandez, and L. Fernandez, “Temporal Evolution of Groundwater Composition in an Alluvial Aquifer (Pisuerga River, Spain) By Principal Component Analysis,” *Water Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 807–816, 2000.

- [64] M. Vega, R. Pardo, E. Barrado, and L. Debán, “Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis,” *Water Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 3581–3592, Dec. 1998.
- [65] V. Simeonov, D. Massart, G. Andreev, and S. Tsakovski, “Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of ‘hot spot’ sediments from the Black Sea,” *Chemosphere*, vol. 41, no. 9, pp. 1411–1417, Nov. 2000.
- [66] H. Basu *et al.*, “Development of naturally occurring siliceous material for the preferential removal of thorium from U-Th from aquatic environment,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 289, no. 1, pp. 231–237, 2011.
- [67] F. D. Cid, R. I. Antón, R. Pardo, M. Vega, and E. Caviedes-Vidal, “Modelling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial water reservoir in the semiarid Midwest of Argentina,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 705, no. 1–2, pp. 243–252, Oct. 2011.
- [68] K. P. Singh, A. Malik, S. Sinha, D. Mohan, and V. K. Singh, “Exploring groundwater hydrochemistry of alluvial aquifers using multi-way modeling,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 596, no. 1, pp. 171–182, Jul. 2007.
- [69] A. Smoliński, B. Walczak, and J. W. Einax, “Hierarchical clustering extended with visual complements of environmental data set,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 64, no. 1, pp. 45–54, Oct. 2002.
- [70] Z.-M. Wang, L.-D. Chen, H.-P. Zhang, and R.-H. Sun, “Multivariate Statistical Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals Monitored in Surface Sediment of the Luan River and its Tributaries, China,” *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.*, vol. 20, no. 6, pp. 1521–1537, Nov. 2014.
- [71] G. Muller, “Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River,” *Geo J.*, vol. 2, no. 3, pp. 108–118, 1969.
- [72] R. A. Sutherland, “Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii,” *Environ. Geol.*, vol. 39, no. 6, pp. 611–627, Apr. 2000.
- [73] G. M. S. Abraham and R. J. Parker, “Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 136, no. 1–3, pp. 227–238, Nov. 2007.
- [74] S. R. Taylor and S. M. McLennan, “The geochemical evolution of the continental crust,” *Rev. Geophys.*, vol. 33, no. 2, pp. 241–265, May 1995.
- [75] S. M. McLennan, “Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust,” *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, vol. 2, no. 4, Apr. 2001.
- [76] R. L. Rudnick and S. Gao, “Composition of the Continental Crust,” *Treatise on Geochemistry*, vol. 4, pp. 1–51, Jan. 2014.
- [77] P. Buat-Menard and R. Chesselet, “Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 42, no. 3, pp. 399–411, Mar. 1979.
- [78] P. K. Lee, J. C. Touray, P. Baillif, and J. P. Ildefonse, “Heavy metal contamination

- of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France.,” *Sci. Total Environ.*, vol. 201, no. 1, pp. 1–15, Aug. 1997.
- [79] J. Wang, G. Liu, L. Lu, J. Zhang, and H. Liu, “Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China,” *Catena*, vol. 129, pp. 30–38, 2015.
- [80] K. Diem and C. Lentner, *Tablas Cientificas. Documenta Geigy*, 7a Edicion. España: CIBA-GEIGY Limited, 1975.
- [81] A. Goldmann, G. Brennecka, J. Noordmann, S. Weyer, and M. Wadhwa, “The uranium isotopic composition of the Earth and the Solar System,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 148, pp. 145–158, Jan. 2015.
- [82] G. A. Brennecka, L. E. Borg, I. D. Hutcheon, M. A. Sharp, and A. D. Anbar, “Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 291, no. 1–4, pp. 228–233, Mar. 2010.
- [83] N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann, and F. Vanhaecke, “Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry: Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 4, p. 693, 2011.
- [84] G. Hernández-Silva, “Caracterización de los suelos en una zona de Villa de Cos, Zacatecas,” *Rev. Geol. UNAM*, vol. 3, no. 2, pp. 155–169, 1979.
- [85] S. V Jovanovic, P. Pan, and L. Wong, “Bioaccessibility of Uranium in Soil Samples from Port Hope, Ontario, Canada,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 9012–9018, 2012.
- [86] L. Colmenero Sujo *et al.*, “Uranium-238 and thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 77, no. 2, pp. 205–219, Jan. 2004.
- [87] M. Bigalke, A. Ulrich, A. Rehmus, and A. Keller, “Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland,” *Environ. Pollut.*, pp. 1–9, 2016.
- [88] F. Mireles, J. I. Davila, J. L. Pinedo, E. Reyes, R. J. Speakman, and M. D. Glascock, “Assessing urban soil pollution in the cities of Zacatecas and Guadalupe, Mexico by instrumental neutron activation analysis,” *Microchem. J.*, vol. 103, pp. 158–164, 2012.
- [89] T. Santawamaitre, D. Malain, H. A. Al-Sulaiti, D. A. Bradley, M. C. Matthews, and P. H. Regan, “Determination of ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations in riverbank soil along the Chao Phraya river basin in Thailand,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 138, pp. 80–86, Dec. 2014.
- [90] Haribala, B. Hu, C. Wang, Gerilemandahu, X. Xu, and S. Zhang, “Assessment of radioactive materials and heavy metals in the surface soil around uranium mining area of Tongliao, China,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 130, pp. 185–192, 2016.
- [91] K. Hirose *et al.*, “Plutonium, ^{137}Cs and uranium isotopes in Mongolian surface soils,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 166, pp. 97–103, 2017.

- [92] O. Baykara and M. Doğru, “Determination of terrestrial gamma, ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K in soil along fracture zones,” *Radiat. Meas.*, vol. 44, no. 1, pp. 116–121, Jan. 2009.
- [93] F. Santos-Francés, E. Gil Pacheco, A. Martínez-Graña, P. Alonzo Rojo, C. Avila Zarza, and A. García Sánchez, “Concentration of uranium in the soils of the west of Spain *,” *Environ. Pollut.*, vol. 236, pp. 1–11, 2018.
- [94] M. M. Abreu and M. C. F. Magalhães, “Assessment and Reclamation of Soils From Uranium Mining Areas: Case Studies From Portugal,” in *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*, 1st ed., Jaime Bech, C. Bini, and M. Pashkevich, Eds. Elsevier Inc., 2017.
- [95] L. Pourcelot *et al.*, “Comparative repartition of ^{226}Ra , ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{232}Th in a variety of soils sampled from geological formations in the NE of the Basin of Paris,” *Appl. Geochemistry*, vol. 84, pp. 314–324, 2017.
- [96] M. Jeambrun *et al.*, “Potential sources affecting the activity concentrations of ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th and some decay products in lettuce and wheat samples,” *J. Environ. Monit.*, vol. 14, no. 11, pp. 2902–2912, 2012.
- [97] M. I. Skriplev, R. V. Bogdanov, and L. R. Schwink, “Non- identical thermochemical behavior of ^{234}U -and ^{238}U - isotopes in metamict britholite,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 119, pp. 1–5, Jan. 2017.

CAPITULO 8 – ANEXOS

ANEXO A

Geolocalización de los sitios de muestreo

Geolocalización de sitios de muestreo Lote 1 (L-1)

- 1- L1- M5: 22°41'46.5"N 102°32'46.6"W - San Ramon (Zac)
- 2- L1- M6: 22°41'46.5"N 102°32'46.6"W - San Ramon (Zac)
- 3- L1-M9: 22°43'31.9"N 102°27'12.7"W - La Zacatecana (Zac)
- 4- L1-M10: 22°43'31.9"N 102°27'12.7"W - La Zacatecana (Zac)
- 5- L1-M21: 23°18'03.7"N 102°21'17.3"W - Villa de Cos (Zac)
- 6- L1-M22: 23°18'03.7"N 102°21'17.3"W - Villa de Cos (Zac)

Geolocalización de sitios de muestreo Lote 2 (L-2)

Noviembre de 2016

- 1- L2- M1: 22°35'00.2"N 102°15'12.2"W - Ojocaliente, (Zac)
- 2- L2-M2: 24°18'53.3"N 101°13'13.4"W - Mesillas (Zac)
- 3- L2-M3: 24°18'01.8"N 100°35'08.9"W - San José del Palmar (NL)
- 4- L2-M4: 22°13'26.4"N 102°31'28.9"W - La Congoja (Ags)
- 5- L2-M5: 22°21'37.1"N 102°27'18.7"W - Cd. Cuauhtémoc (Zac)
- 6- L2-M6: 22°26'34.8"N 102°12'09.4"W - Luis Moya (Zac)
- 7- L2-M7: 22°26'28.7"N 102°24'11.9"W - Cd. Cuauhtémoc (Zac)
- 8- L2-M8: 22°03'07.2"N 102°33'39.6"W - Potrero de los Lopez (Ags)
- 9- L2-M9: 22°09'51.1"N 102°30'37.8"W - Sn Antonio de los Rios (Ags)
- 10- L2-M10: 22°06'02.9"N 102°30'11.5"W - Rancho Viejo (Ags)
- 11- L2-M11: 22°37'10.8"N 102°47'46.0"W - Malpaso (Zac)
- 12- L2-M12: 22°40'07.9"N 102°43'36.8"W - Machines (Zac)
- 13- L2-M13: 22°45'30.7"N 102°39'29.7"W - Cieneguitas (Zac)
- 14- L2-M14: 22°39'10.6"N 102°57'16.7"W - Jerez (Zac)
- 15- L2-M15: 22°47'07.1"N 102°36'38.3"W – IPN-Zac (Zac)
- 16- L2-M16: 24°18'00.5"N 101°24'53.7"W - La Partida (Zac)
- 17- L2-M17: 22°46'24.3"N 102°38'40.7"W - UAZ -Siglo 21 (Zac)
- 18- L2-M18: 22°27'21.6"N 102°49'31.8"W - La Quemada (Zac)
- 19- L2-M19: 22°27'54.0"N 102°19'29.3"W - Cd. Cuauhtémoc (Zac)
- 20- L2-M20: 22°41'08.1"N 102°07'59.7"W - Pánfilo Natera (Zac)
- 21- L2-M21: 22°41'20.2"N 102°13'53.4"W - Crucero a Pinos (Zac)
- 22- L2-M22: 22°46'11.3"N 102°33'52.7"W - Ingeniería – UAZ (Zac)
- 23- L2-M23: 22°42'48.1"N 102°17'16.4"W - Rancho Consuelo (Zac)
- 24- L2-M24: 22°49'37.4"N 102°33'34.2"W - Vetagrande (Zac)

- 25- L2-M25: 22°44'48.1"N 102°23'14.7"W– Trancoso (Zac)
26- L2-M26: 22°45'18.2"N 102°25'17.4"W - Santa Mónica (Zac)
27- L2-M27: 22°46'35.7"N 102°33'44.8"W - La Bufa (Zac)
28- L2-M28: 24°37'11.9"N 101°27'29.0"W - El Cobre, Mazapil (Zac)
29- L2-M29: 24°37'19.0"N 101°24'49.0"W - Concepción del Oro (Zac)
30- L2-M30: 22°41'48.2"N 102°18'51.8"W - Rubén Jaramillo (Zac)

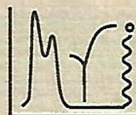
ANEXO B

Certificados de los trazadores empleados para calibración del sistema de espectrometría alfa

- Fuente Triple para calibración en energía y eficiencia

- Trazador de U-232

- Trazador de Th-229



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3355/LMRI/RN/1904

Objeto(s) / Descripción :

Object(s) / Description :

Fuente radiactiva sólida de referencia de $^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$.

Fabricante / Marca :

Manufacturer / Trademark :

LMRI

Modelo / N° serie :

Model / Serial Number :

Fuente triple alfa

FRC-2015-00424

Método / Procedimiento :

Method / Procedure :

Calibración en términos de la actividad alfa total de la muestra mediante cámara de ionización con reja de geometría 2π , según procedimiento P-LMRI-C-06.

Fecha(s) de calibración/medida :

Date(s) of calibration/measurement :

27 de julio de 2015

Expedido a :

Issued to :

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID. LABORATORIO DE TECNICAS INSTRUMENTALES
PASEO DE BELEN Nº 11 EDIFICIO I+D CAMPUS MIGUEL DELIBES.
VALLADOLID. 47011 (VALLADOLID)

Fecha de emisión :

Date of issue :

28 de julio de 2015

Nº de páginas:

Number of pages:

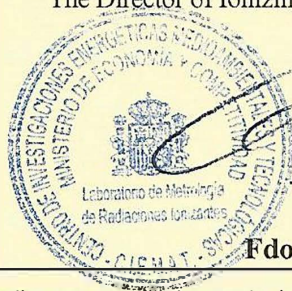
3

Sello :

Stamp :

Director del Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT

The Director of Ionizing Radiation Metrology Laboratory of CIEMAT



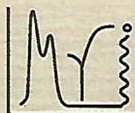
Fdo. (signed by) : Miguel Embid Segura

Este Certificado no atribuye al objeto calibrado/medido otras características que las indicadas por los datos aquí contenidos. Los resultados se refieren al momento y condiciones en que se efectuaron las mediciones y poseen trazabilidad directa a patrones nacionales. No se permite la reproducción parcial de este documento sin autorización expresa para ello.

El presente Certificado es coherente con las Capacidades de Medida y Calibración (CMC) incluidas en el Anexo C del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (ARM) redactado por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM). Según el ARM, todos los Institutos participantes reconocen entre sí la validez de sus certificados de calibración y de medida para las magnitudes, campos e incertidumbres especificados en el citado Anexo C (para más detalles véase <http://www.bipm.org>).

This Certificate does not confer to the object calibrated/measured attributes beyond those shown by the data contained herein. Results refer to the dates and conditions in which measurements were carried out and possesses traceability to national standards. Partial reproduction of this document is not permitted without written permission.

This Certificate is consistent with Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) that are included in Appendix C of the Mutual Recognition Arrangement (MRA) drawn up by the International Committee for Weights and Measures (CIPM). Under the MRA, all participating institutes recognize the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://www.bipm.org>).



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3355/LMRI/RN/1904

1 DATOS DEL LABORATORIO EMISOR

1.1 Laboratorio

Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes. Metrología de Radionucleidos.
CIEMAT. Avda. Complutense, 40. Madrid 28040.

1.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación

M.T. Crespo Vázquez. Dra. Ciencias Químicas.

1.3 Equipos utilizados

Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC", modelo NU-14B.

Cámara alfa TENNELEC TC257 con detector de semiconductor.

2 RESULTADOS OBTENIDOS

2.1 Fecha de la calibración: 27 de julio de 2015

2.2 Resultados y su incertidumbre

Actividad alfa total de la muestra, referida al 27/07/15:

$$(78,3 \pm 1,6) \text{ Bq } (k = 2)$$

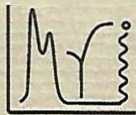
Tasa de emisión de partículas alfa, en geometría 2π :

$$(39,73 \pm 0,79) \text{ s}^{-1} (k = 2)$$

2.3 Trazabilidad

Los resultados de la presente certificación son:

- directamente trazables al Patrón Nacional de actividad, mantenido por el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden ITC/2581/2006, de 28 de julio de 2006 (BOE nº 186, de 5 de agosto),
- coherentes con las Capacidades de Calibración y Medida (CMC) reflejadas en el Anexo C del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo por el que todos los Institutos Nacionales de Metrología participantes reconocen entre sí la validez de sus certificados de calibración y de medida para las magnitudes, campos e incertidumbres especificados (Comité Internacional de Pesas y Medidas, <http://www.bipm.org>).



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3355/LMRI/RN/1904

2.4 Datos adicionales

Los resultados reflejados en este certificado se han obtenido en condiciones ambientales adecuadas.

Coefficiente de retrodispersión medio sobre acero inoxidable: 1,5%.

Diámetro del soporte: 25 mm.

Relación de actividades: ^{233}U : $^{239+240}\text{Pu}$: ^{241}Am =1: (0,815 ± 0,012): (0,991 ± 0,014) ($k=2$)

3 TÉRMINOS DE REFERENCIA

3.1 Incertidumbre

La incertidumbre expresada es la incertidumbre expandida U , que se ha evaluado de acuerdo con la guía *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM 100:2008, mediante la expresión:

$$U = k \cdot u_c$$

donde:

- u_c es la incertidumbre típica combinada, obtenida por composición cuadrática de incertidumbres del tipo A y B,
- k es el factor de cobertura utilizado, con valor $k = 2$.

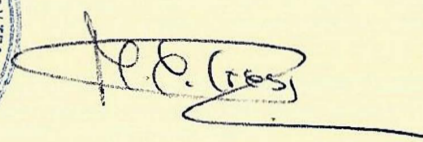
4 OBSERVACIONES

No procede.



Madrid, 28 de julio de 2015

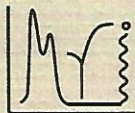
El Responsable Técnico de la calibración



Fdo: Mª Teresa Crespo Vázquez

Laboratorio de Metrología
de Radiaciones Ionizantes

IONIZING RADIATIONS
METROLOGY LABORATORY



CEM

CENTRO ESPAÑOL
DE METROLOGÍA
(RD 533/1996)

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): **P3382/LMRI/RN/1948**

Objeto(s) / Descripción :

Object(s) / Description :

Fuente radiactiva líquida de referencia de ^{232}U .

Fabricante / Marca :

Manufacturer / Trademark :

LMRI

Modelo / N° serie :

Model / Serial Number :

Líquida de referencia de U-232 FRC-2015-00433

Método / Procedimiento :

Method / Procedure :

Calibración en términos de la concentración de actividad alfa correspondiente al ^{232}U de la muestra mediante cámara de ionización con rejilla, de geometría 2π , según procedimiento P-LMRI-C-31.

Fecha(s) de calibración/medida :

Date(s) of calibration/measurement :

15 de julio de 2015.

Expedido a :

Issued to :

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID. LABORATORIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES
PASEO DE BELEN Nº 11 EDIFICIO I+D CAMPUS MIGUEL DELIBES.
VALLADOLID. 47011 (VALLADOLID)

Fecha de emisión :

Date of issue :

02 de octubre de 2015.

N° de páginas:

Number of pages:

3

Sello :

Stamp :

Director del Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT

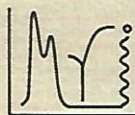
The Director of Ionizing Radiation Metrology Laboratory of CIEMAT



Fdo. (signed by) : Miguel Embid Segura

Este Certificado no atribuye al objeto calibrado/medido otras características que las indicadas por los datos aquí contenidos. Los resultados se refieren al momento y condiciones en que se efectuaron las mediciones y poseen trazabilidad directa a patrones nacionales. No se permite la reproducción parcial de este documento sin autorización expresa para ello.

This Certificate does not confer to the object calibrated/measured attributes beyond those shown by the data contained herein. Results refer to the dates and conditions in which measurements were carried out and possesses traceability to national standards. Partial reproduction of this document is not permitted without written permission.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): **P3382/LMRI/RN/1948**

1 DATOS DEL LABORATORIO EMISOR

1.1 Laboratorio

Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes. Metrología de Radionucleidos.
CIEMAT. Avda. Complutense, 40. Madrid 28040.

1.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación

M.T. Crespo Vázquez. Dra. Ciencias Químicas.

1.3 Equipos utilizados

Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC",
modelo NU-14B.

Equipo de espectrometría alfa con detector de semiconductor TENNELEC TC257.

2 RESULTADOS OBTENIDOS

2.1 Fecha de la calibración: 15 de julio de 2015

2.2 Resultados y su incertidumbre

Concentración de actividad, referida al 15/07/2015, correspondiente al ^{232}U de la muestra:

$$(13,85 \pm 0,29) \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} (k = 2)$$

2.3 Trazabilidad

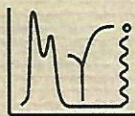
Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de actividad, mantenido por el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden ITC/2581/2006, de 28 de julio de 2006 (BOE nº 186, de 5 de agosto).

2.4 Datos adicionales

Los resultados reflejados en este certificado se han obtenido en condiciones ambientales adecuadas.
Alícuota procedente de la disolución patrón CR9303.

Volumen aproximado: 2 mL.

Forma química aproximada: HNO_3 1M.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3382/LMRI/RN/1948

3 TÉRMINOS DE REFERENCIA

3.1 Incertidumbre

La incertidumbre expresada es la incertidumbre expandida U , que se ha evaluado de acuerdo con la guía *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM 100:2008, mediante la expresión:

$$U = k \cdot u_c$$

donde:

- u_c es la incertidumbre típica combinada, obtenida por composición cuadrática de incertidumbres del tipo A y B,
- k es el factor de cobertura utilizado, con valor $k = 2$.

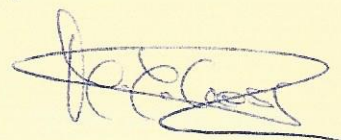
4 OBSERVACIONES

Todas las operaciones que se realicen con esta disolución (por ejemplo, diluciones) deben hacerse por pesada.

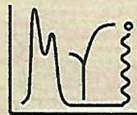


Madrid, 02 de octubre de 2015

El Responsable Técnico de la calibración



Fdo: Mª Teresa Crespo Vázquez



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3382/LMRI/RN/1949

Objeto(s) / Descripción :

Object(s) / Description : Fuente radiactiva líquida de referencia de ²²⁹Th.

Fabricante/ Marca:

Manufacturer / Trademark : LMRI

Modelo / N° serie :

Model / Serial Number : Líquida de referencia de Th-229 FRC-2015-00434

Método / Procedimiento :

Method / Procedure : Calibración en términos de la concentración de actividad alfa correspondiente al ²²⁹Th de la muestra mediante cámara de ionización con reja, de geometría 2π, según procedimiento P-LMRI-C-29.

Fecha(s) de calibración/medida:

Date(s) of calibration/measurement : 13 de marzo de 2014

Expedido a :

Issued to : UNIVERSIDAD DE VALLADOLID. LABORATORIO DE TECNICAS INSTRUMENTALES
PASEO DE BELEN N° 11 EDIFICIO I+D CAMPUS MIGUEL DELIBES.
VALLADOLID. 47011 (VALLADOLID)

Fecha de emisión :

Date of issue : 02 de octubre de 2015

N° de páginas:

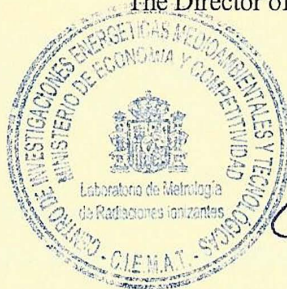
Number of pages: 3

Sello:

Stamp:

Director del Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT

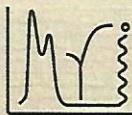
The Director of Ionizing Radiation Metrology Laboratory of CIEMAT



Fdo. (signed by): Miguel Embid Segura

Este Certificado no atribuye al objeto calibrado/medido otras características que las indicadas por los datos aquí contenidos. Los resultados se refieren al momento y condiciones en que se efectuaron las mediciones y poseen trazabilidad directa a patrones nacionales. No se permite la reproducción parcial de este documento sin autorización expresa para ello.

This Certificate does not confer to the object calibrated/measured attributes beyond those shown by the data contained herein. Results refer to the dates and conditions in which measurements were carried out and possess traceability to national standards. Partial reproduction of this document is not permitted without written permission.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): P3382/LMRI/RN/1949



1 DATOS DEL LABORATORIO EMISOR

1.1 Laboratorio

Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes. Metrología de Radionucleidos.
CIEMAT. Avda. Complutense, 40. Madrid 28040.

1.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación

M.T. Crespo Vázquez. Dra. Ciencias Químicas.

1.3 Equipos utilizados

Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC",
modelo NU-14B.

2 RESULTADOS OBTENIDOS

2.1 Fecha de la calibración: 13 de marzo de 2014

2.2 Resultados y su incertidumbre

Concentración de actividad, referida al 13/03/2014, correspondiente al ^{229}Th de la muestra:

$$(20,77 \pm 0,42) \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1} (k = 2)$$

2.3 Trazabilidad

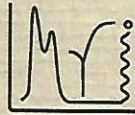
Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de actividad, mantenido por el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden ITC/2581/2006, de 28 de julio de 2006 (BOE nº 186, de 5 de agosto).

2.4 Datos adicionales

Los resultados reflejados en este certificado se han obtenido en condiciones ambientales adecuadas.
Alícuota procedente de la disolución patrón CR9501.

Volumen aproximado: 2 mL.

Forma química aproximada: HNO_3 8M.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Certificate of Calibration

Número (Number): **P3382/LMRI/RN/1949**

3 TÉRMINOS DE REFERENCIA

3.1 Incertidumbre

La incertidumbre expresada es la incertidumbre expandida U , que se ha evaluado de acuerdo con la guía *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM 100:2008, mediante la expresión:

$$U = k \cdot u_c$$

donde:

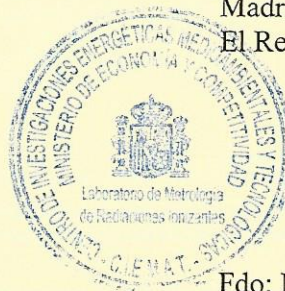
- u_c es la incertidumbre típica combinada, obtenida por composición cuadrática de incertidumbres del tipo A y B,
- k es el factor de cobertura utilizado, con valor $k = 2$.

4 OBSERVACIONES

Todas las operaciones que se realicen con esta disolución (por ejemplo, diluciones) deben hacerse por pesada.

Madrid, 02 de octubre de 2015

El Responsable Técnico de la calibración



Fdo: Mª Teresa Crespo Vázquez