

R/7.969

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA,
 MOLECULAR Y NUCLEAR
 Sevilla, _____ de _____ de 1991
 correspondiente a _____
 El Jefe del Departamento de Física

197

186

Álvaro López

T.S/88

Universidad de Sevilla
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear

RADIATIVIDAD NATURAL EN DIVERSOS
COMPARTIMENTOS NATURALES DE
ANDALUCIA

Memoria presentado por Aránzazu Martínez Aguirre

para optar al grado de Doctor en Física

Sevilla, Octubre de 1991

LIBS 409820



*"Todo hombre lleva su Patmos dentro de sí.
Es libre de subir o no subir a este terrible
promontorio del pensamiento, desde el cual se
perciben las tinieblas.*

*Si no va a él, permanece en la vida ordinaria,
en la fe ordinaria, en la duda ordinaria y así
está bien.*

Para el descanso interior es sin duda lo mejor.

*Pero si sube a la cima, queda preso en ella.
Se le aparecen las profundas olas del prodigio
y nadie puede ver impunemente aquel océano....*

*Se obstina en el abismo absorbente, en el
sondeo de lo inexplorado, en el desinterés de
la tierra y de la vida, en la entrada de lo
prohibido, en el esfuerzo por palpar lo impalpable,
por mirar lo invisible. Y vuelve allí y vuelve
de nuevo, y se acoda y se abalanza, y da un paso,
después dos, y así es como uno penetra en lo
impenetrable, y así es como uno avanza en el
ensanchamiento sin límites de la conciencia infinita.*

Victor Hugo.



Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento al director de este trabajo, Manuel García León, por su especial interés y seguimiento así como por el apoyo en las distintas fases del trabajo.

Expreso también mi agradecimiento a todos los miembros del grupo de Radioactividad Ambiental del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, del que formo parte, por haber creado el ambiente idóneo en el que he desarrollado mi trabajo. Por otra parte, agradezco muy especialmente la ayuda imprescindible de José Díaz en la recogida de todas las muestras, sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo. En este sentido, agradezco también a la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía el haber puesto a nuestra disposición una patrullera necesaria para la recogida de buena parte de las muestras.

A María del Carmen Morón le agradezco el haberme iniciado en las técnicas de laboratorio en las primeras etapas de este trabajo. Al grupo de Física Nuclear del Harwell Laboratory de Gran Bretaña y muy especialmente a Sandra Hasler, la acogida y ayuda dispensada durante mi estancia en el mismo.

A mis queridos compañeros de despacho por la mucha paciencia y comprensión derrochada durante la realización y redacción de este trabajo.

No menos comprensivos han sido el resto de los miembros del Departamento. A ellos agradezco el haber soportado con paciencia la multitud de olores y vapores desprendidos del laboratorio durante todo este tiempo.

Y finalmente, agradezco muy especialmente a aquél que soportó todos mis debaneos, en muchos casos filosóficos, sobre los resultados obtenidos, sin posiblemente enterarse de nada, así como el haber trabajado, en muchos casos, hasta altas horas de la noche para hacerme compañía durante la redacción de éste, mi trabajo.

INDICE

6	Radiactividad Natural en el Río Guadalquivir	57
6.1	Introducción	57
6.2	U, Ra y Th en la materia en disolución	60
6.3	U y Th en sedimentos	87
6.4	Conclusiones	93
7	Radiactividad natural en la provincia de Huelva	95
7.1	Introducción	95
7.2	Cuenca del río Tinto	106
7.2.1	Introducción	106
7.2.2	U y Th en disolución	106
7.2.3	U y Th en la materia en suspensión	119
7.2.4	U, Th, ^{210}Po y ^{226}Ra en sedimentos	125
7.2.5	Conclusiones	136
7.3	Cuenca del río Odiel	138
7.3.1	Introducción	138
7.3.2	U y Th en disolución	138
7.3.3	U y Th en la materia en suspensión	150
7.3.4	U, Th, ^{210}Po y ^{226}Ra en sedimentos	156
7.3.5	Conclusiones	167
7.4	Acuífero Almonte-Marismas	169
7.4.1	Introducción	169
7.4.2	U y Th en disolución	169
7.4.3	U y Th en la materia en suspensión	180
8	Radiactividad Natural en Fases de Sedimentos	188
8.1	Introducción	188
8.2	U y Th en fases de sedimentos	190
8.3	Conclusiones	218
9	Resumen y Conclusiones	221
10	Apéndice	227
11	Referencias	228

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la presencia y dispersión de radionúclidos naturales en el medio ambiente cobra cada día más importancia. En concreto, las cadenas del ^{238}U , ^{235}U y la del ^{232}Th , proveen de un conjunto de radionúclidos, de amplio rango de semivida, cuya evolución en los distintos compartimentos naturales enseña sobre el comportamiento del medio ambiente. Además, siendo en su mayoría emisores alfa, son importantes contribuidores a la dosis por radiación que recibe la población.

En este trabajo presentamos un amplio estudio sobre el contenido y comportamiento de isótopos de U, Ra, Th y ^{210}Po en diversos compartimentos del medioambiente andaluz. Este estudio forma parte de un más amplio proyecto de investigación acerca de la presencia de radiactividad natural en Andalucía. En el capítulo 2 de este trabajo presentamos las características fundamentales para conocer el comportamiento de estos elementos en sistemas naturales.

Los isótopos estudiados son emisores alfa, lo que impide el recuento directo de las muestras para su determinación, dada la poca penetrabilidad de estas partículas. Ello obliga, por otra parte, a una preconcentración y extracción radioquímica de estos elementos para su posterior recuento. Ello se puede realizar tanto por un sistema de espectrometría alfa con cámara de ionización, detector proporcional o de semiconductor, como por un sistema de recuento global con detector de ionización gaseosa o de centelleo. En ambos casos, la muestra final ha de ser lo suficientemente delgada para que ni la eficiencia de los detectores ni la resolución de los espectrómetros se vean mermados al ser la partícula alfa de alto LET.

Por ello se han puesto a punto y aplicado diversos métodos radioquímicos para la extracción de estos elementos de muestras tanto líquidas como sólidas, los cuales se detallan ampliamente en el capítulo 3. Para la medida de las muestras se han puesto a punto los sistemas de medida, tales como un sistema de espectrometría alfa para la medida de isótopos de U, Th y ^{210}Po , un detector proporcional de flujo de gas para la medida de isótopos de Ra y un sistema de centelleo para la medida del ^{226}Ra , a través de su descendiente, el ^{222}Rn , que se describen en el capítulo 4.

En los capítulos siguientes presentamos y discutimos los resultados obtenidos tras la aplicación de los métodos descritos anteriormente a muestras de diversos sistemas del medio ambiente andaluz. Así, en el capítulo 5 presentamos los resultados obtenidos en la medida de los isótopos de U y Ra en agua de lluvia recogida en Sevilla durante los años 1986, 1987 y 1988. En el capítulo 6 presentamos y discutimos los resultados obtenidos en la medida de los isótopos de U, Ra y Th en agua y sedimentos del río Guadalquivir recogidos durante 1984, 1989 y 1990. En el capítulo 7 presentamos un amplio estudio de los mismos elementos y de ^{210}Po en agua y sedimentos de los ríos Odiel y Tinto en los alrededores de la zona industrial de Huelva, recogidos durante 1988 y 1989. Hemos hecho, además, un estudio sobre la asociación particular de los isótopos de U y Th en las distintos componentes de los sedimentos de los ríos Odiel y Tinto, que presentamos en el capítulo 8.

Finalmente, en el capítulo 9 resumimos y presentamos las conclusiones más importantes que se pueden extraer del presente trabajo.

Capítulo 2

Presencia de Radionúclidos Naturales en el Medioambiente

Existen tres series radiactivas naturales que dan lugar a la mayor parte de la radiactividad natural de origen terrestre. La primera de ellas, encabezada por el ^{238}U (ver figura 2.1), es conocida como la serie del uranio. Las segunda y tercera (ver figuras 2.2 y 2.3), encabezadas por el ^{235}U y ^{232}Th , se denominan respectivamente serie del actinio y del torio. Cada uno de estos radionúclidos presenta una semivida comparable a la edad de la tierra, 4.51×10^9 años, 7.1×10^8 años y 1.41×10^{10} años respectivamente, de ahí su actual presencia en la misma.

El U natural consta de tres isótopos, ^{238}U , ^{235}U (progenitores de dos de las series radiactivas naturales) y ^{234}U (descendiente de la serie del uranio) con abundancias isotópicas de 99.276 %, 0.720% y 0.0054% respectivamente (Gascoyne, 1982).

En el caso de los isótopos de Th, existen tres isótopos naturales emisores alfa, ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th . El primero de ellos es el progenitor de la serie de decaimiento del torio y siendo el ^{228}Th descendiente de la misma. El ^{230}Th , por su parte, es un descendiente de la cadena de desintegración del uranio.

De los isótopos de Ra existentes en la Naturaleza, dos de ellos, emisores α , acaparan la atención de los estudios medioambientales. Son el ^{226}Ra , descendiente de la cadena del uranio, y el ^{224}Ra , descendiente de la del torio.

Por último, existe tan sólo un isótopo de Po, ^{210}Po , con una semivida suficientemente larga para su medida tras una separación química, descendiente de la cadena de desintegración del uranio.

El Th y el U están concentrados en rocas de la corteza terrestre en una relación promedio Th/U de aproximadamente 3.5 (Roger y Adams, 1969). La constancia de este valor frente a los muy diferentes tipos de rocas ígneas indica el camino general en el fraccionamiento de estos elementos durante los procesos magmáticos. Ambos elementos se encuentran asociados, principalmente, a granitos y pegmatitas. En el caso del Ra, cuando es aislado de su progenitor el ^{230}Th , se asocia a precipitados

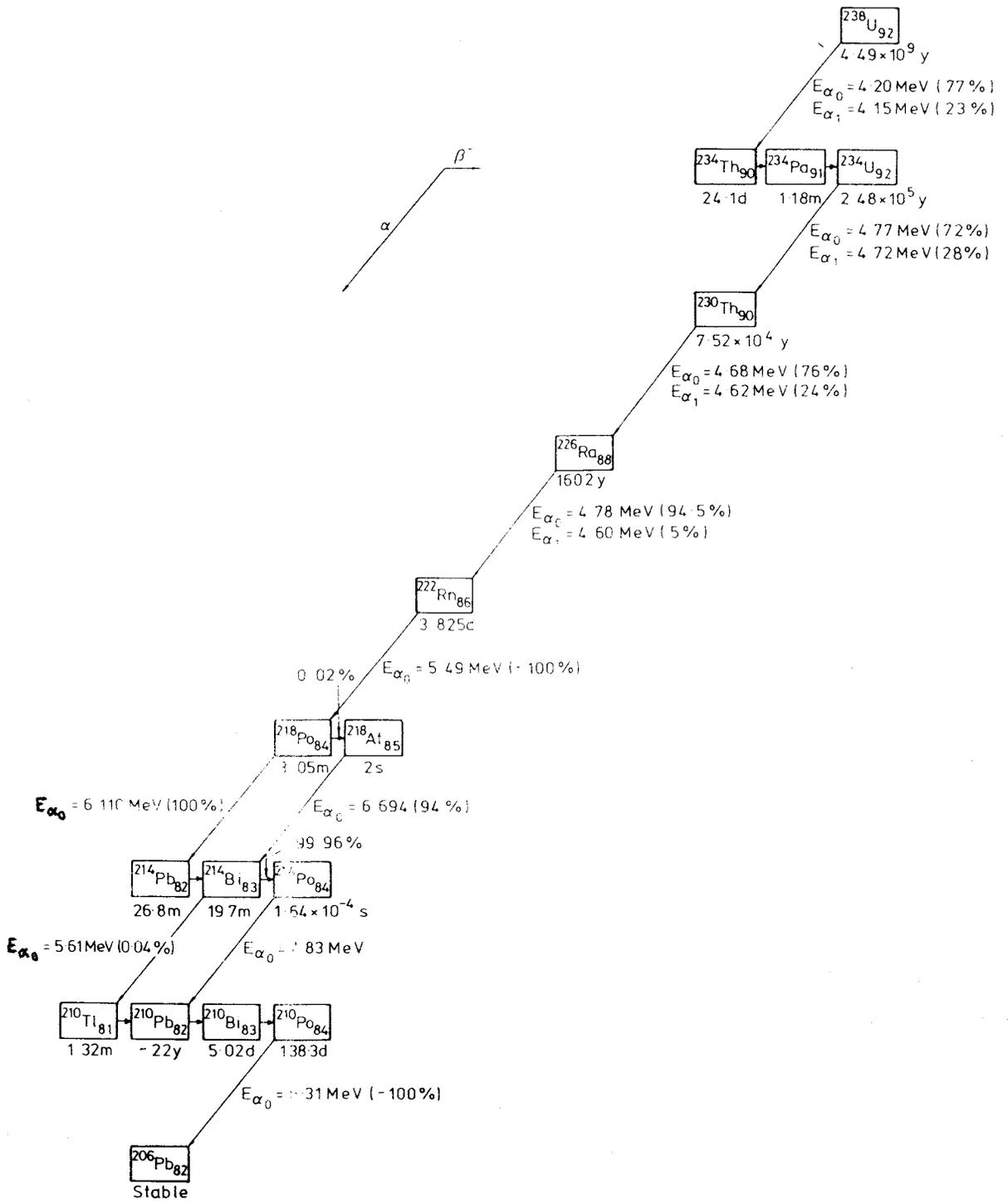


Figura 2.1: Esquema de la serie de decaimiento del uranio.

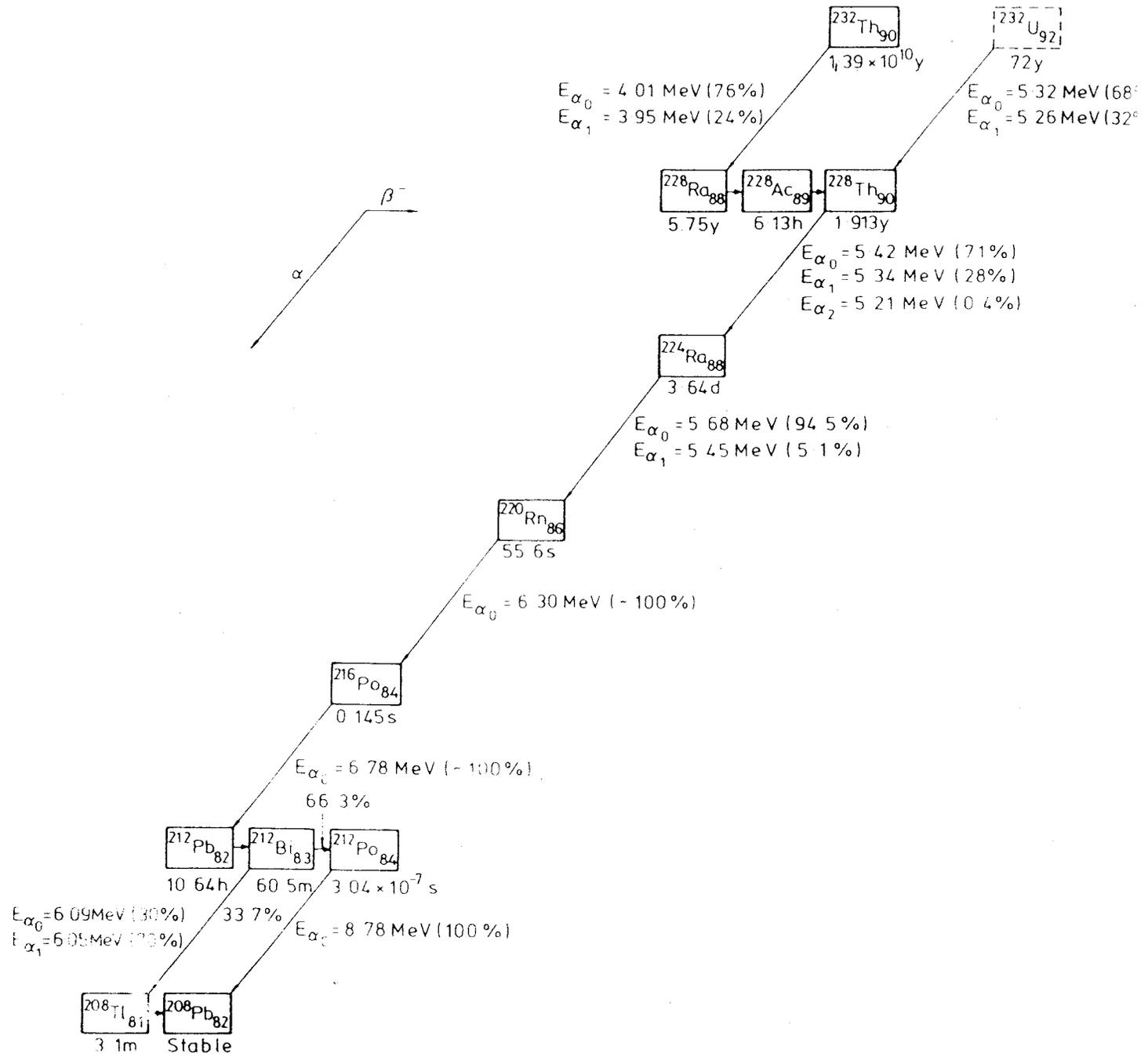


Figura 2.3: Esquema de la serie de decaimiento del torio.

hidrotermales, tales como baritas, o se encuentra en asociación con depósitos de Pb. La mayoría de las sales de Ra son insolubles, particularmente los sulfatos y carbonatos. Debido a la no existencia de un isótopo estable de Po, poco se sabe acerca de sus propiedades químicas. Sin embargo, esta está posiblemente dominada por una tendencia a hidrolizar con especies insolubles o a formar complejos aniónicos.

En la zona oxidada de la superficie terrestre, el U y el Th pueden ser movilizados pero por diferentes caminos. El Th es casi enteramente transportado unido a minerales insolubles o adsorbido en la superficie de los mismos. Sin embargo, el U puede moverse en solución como ión acomplejado o, al igual que el Th, en la fase resistente.

Ambos elementos aparecen en el estado de valencia +4 en las rocas ígneas y minerales primarios; pero el U, a diferencia del Th, puede ser oxidado a estados de valencia +5 y +6 en el medio ambiente próximo a la superficie terrestre. El estado de valencia +6 es el más soluble y forma el ión soluble de uranil (UO_2^{2+}), el cual juega un importante papel en el transporte del U en el medio ambiente. Así, bajo condiciones oxidantes, el U es móvil, e inmóvil bajo condiciones reductoras. Debido a su extremadamente baja solubilidad, en la mayoría de aguas naturales, el Th es casi enteramente transportado en las partículas en suspensión. Incluso si el Th es generado en solución por decaimiento radiactivo del U, es rápidamente hidrolizado y adsorbido en las proximidades de la superficie sólida.

El U se encuentra fundamentalmente enriquecido en ciertos sedimentos orgánicos, particularmente en aquellos formados por sustancias húmicas tales como peats, lignitos y carbón.

El Th aparece en los materiales geológicos como un constituyente traza en soluciones sólidas de minerales tales como fosfatos, óxidos y silicatos y adsorbido en arcillas y otros coloides sólidos (Hansen, 1970, y Bondietti, 1974). Aparece como especie principal tan sólo en algunos minerales raros como torionita (ThO_2) y torita (ThSiO_4). La mayoría de los minerales de Th son refractarios al ataque químico y por ello el Th ha sido considerado como un elemento insoluble e inmóvil en aguas naturales. Sin embargo, los datos disponibles de Th en disolución sugieren que la concentración de éste en aguas naturales, así como su movilidad, incrementan de gran forma mediante la formación de complejos.

Así, el contenido de U y Th en aguas naturales dependerá fundamentalmente de la presencia y concentración de iones acomplejantes en disolución.

En sistemas cerrados los radionúclidos hijos del U y del Th se encuentran presentes en concentraciones determinadas por la concentración del radionúclido padre y por el tiempo desde que el sistema se cerró a la migración. Si este se cerró en un tiempo suficientemente grande en comparación con la semivida del radionúclido progenitor, las actividades de los radionúclidos hijos deben ser iguales a la actividad de su respectivo progenitor, es decir, deberán encontrarse en equilibrio secular. Sin embargo, en el medio ambiente superficial, dichos radionúclidos están sujetos a numerosas migraciones por procesos físicos y químicos. Un ejemplo de ello aparece en

el caso del Rn, radionúclido intermedio de las tres series radiactivas y gas noble que puede migrar fuera del medio si la estructura es suficientemente porosa. También pueden existir pérdidas de un radionúclido debido a su mayor solubilidad en aguas. Normalmente, el fraccionamiento de los núclidos pesados en los procesos químicos es despreciable. Sin embargo, Cherdyntsev, 1955, observó el fraccionamiento de los isótopos ^{238}U y ^{234}U en rocas y sus soluciones filtradas. Posteriormente Thurber, 1962, encontró que incluso en agua de los océanos existe un pequeño exceso de ^{234}U . Desde entonces se ha observado dicho desequilibrio en varios sistemas naturales.

Los procesos de diferenciación que dan lugar a la pérdida del equilibrio secular pueden ser tanto físicos como químicos y tanto isotópicos como elementales. En general se producen en las interfases líquido/sólido, gas/sólido y sólido/sólido. Sin embargo, disolución y precipitación son, con mucha diferencia, los procesos de adsorción más importantes y siendo la interfase líquido/sólido la más interesante desde el punto de vista geológico en los estudios de desequilibrio.

Los acuíferos y aguas subterráneas son, en general, los medios ambientes más importantes ya que en ellos el agua y el mineral están íntimamente en contacto.

Existen, en general, diferentes procesos que dan lugar a la aparición de desequilibrio en una serie de decaimiento:

Solución y precipitación

Un proceso de diferenciación común es la disolución de elementos cuando el agua del acuífero pasa a través del grano sólido que constituye el mineral. Algunos de los descendientes de la serie son más solubles que otros bajo determinadas condiciones de potencial de oxidación y pH. El resultado será una fase líquida con un exceso de los descendientes solubles y una fase sólida con una superficie deficiente en los mismos. Posteriormente, las especies solubles producirán sus descendientes por decaimiento, los cuales pueden ser menos solubles que el progenitor. Así, procesos de precipitación o adsorción pueden llegar a ser responsables de la creación del desequilibrio radiactivo. De hecho, los precipitados químicos, a veces, presentan estados extremos de desequilibrio característicos de la hidrosfera.

Difusión

El desequilibrio puede producirse también en las interfases gas/líquido y gas/sólido, debido a la difusión del Rn, radionúclido de vida corta descendiente de las tres series naturales. Aunque el Rn es por si mismo relativamente poco importante en la mayoría de las consideraciones geoquímicas, el desequilibrio aparece en los radionúclidos de la serie que permanecen en la correspondiente fase.

Retroceso alfa

Otro mecanismo que puede producir desequilibrio en cualquier interfase es el retroceso de los descendientes en el proceso de decaimiento alfa. Dado que las partículas alfa de las tres series naturales tienen energías entre 4 y 9 MeV, la conservación de la cantidad de movimiento requiere que el núclido hijo retroceda con una energía inversamente proporcional a la razón de su masa y la de la partícula alfa ($E_d = E_\alpha \frac{A}{M_d}$). En el caso del ^{234}Th , esta energía será de 72 keV. Esta es una de las

partículas alfa menos energética de todas las de las series de decaimiento pero, es suficientemente energética para causar un desplazamiento por retroceso del núclido hijo de 200 Å, o más, en materiales cristalinos (Kigoshi, 1971).

En sistemas geológicos donde la fase dominante es de pequeño tamaño, los procesos de desplazamiento por retroceso alfa pueden ser procesos muy importantes causantes del desequilibrio radiactivo, tal como el caso de rocas ígneas microcristalinas (aphanitic), en suelos arcillosos, en precipitados diseminados en acuíferos o donde los gradientes de concentración entre las fases adyacentes sean grandes tal como es el caso de granos de mineral radiactivo en contacto con aguas de acuíferos.

Los minerales tienen, normalmente, una concentración de U más alta que las correspondientes fases disueltas, así la transferencia de núclidos descendientes desde la fase sólida a la líquida excederá la transferencia inversa. Si sólo se consideran las probabilidades de desplazamiento por retroceso alfa, las actividades relativas de los sucesivos descendientes en el sólido (cerca de la interfase) se espera que disminuya, mientras que las actividades relativas en la fase líquida deberán incrementar. Esto explica la comúnmente baja razón de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontrada en rocas de grano fino y sedimentos y los correspondientes altas razones de actividades en la mayoría de aguas de acuíferos (aguas subterráneas).

Es difícil aislar los procesos de retroceso alfa como mecanismo causante del desequilibrio en los procesos naturales, debido al papel competitivo de los procesos de disolución. Sin embargo, el papel que tiene el retroceso alfa debe ser importante. El desequilibrio del ^{234}U relativo al ^{238}U es difícil de explicar de otra forma. El padre y el hijo tienen el mismo comportamiento químico y además los radionúclidos intermedios, ^{234}Th y ^{234}Pa , son relativamente insolubles y tienen semividas muy cortas por lo que la disolución de estos es poco probable. En algunos casos se ha encontrado dicho desequilibrio incluso en interfases sólido/sólido en los que los procesos de disolución no tienen lugar de ninguna de las formas (Osmond y Cowart, 1976a).

Retroceso y vulnerabilidad

Otro proceso que ha sido sugerido como causante del desequilibrio en la naturaleza, y que también es especialmente difícil de aislar e identificar es el efecto Szilard-Chalmers. Aplicado a las series naturales se traduce en una vulnerabilidad a los procesos de disolución. El decaimiento radiactivo, especialmente una emisión alfa (algunas veces beta) destruye la estructura cristalina a lo largo del camino de retroceso así como los alrededores del descendiente desplazado. Este puede situarse en una posición inhóspita de la estructura cristalina y puede, como resultado de la transformación nuclear, presentar una configuración electrónica inestable. Este núclido llegará a ser más vulnerable a la disolución que sus átomos vecinos, incluyendo otros miembros de la misma serie de vida más larga e incluso de otros isótopos de la misma especie química. Este proceso debería ser especialmente significativo en las parejas ^{234}U y ^{238}U o ^{228}Th y ^{232}Th en el que uno de los isótopos no proviene de un decaimiento anterior.

El hecho de que un radionúclido aparezca como parte de una serie, resulta en una amplificación de su potencial para ser disuelto. Incluso si un núclido no es emisor alfa, el tener un antecedente que decae de esta forma hace que incremente su posibilidad de estar situado en una posición inestable de la estructura cristalina. Además, si uno de sus progenitores ha estado en solución, el hijo se formará en la fase líquida o habrá precipitado o habrá sido adsorbido en la superficie sólida donde puede estar sujeto a una redisolución.

Oxidación

Durante el decaimiento del ^{238}U al ^{234}U puede producirse un aumento en el estado de oxidación de +4 a +6. Así, un átomo de ^{238}U inicialmente en el estado de valencia +4 puede crear por decaimiento un átomo de ^{234}U en el estado de valencia +6, el cual es más soluble y por tanto puede estar sujeto a una disolución y pasar a formar parte de la fase líquida (Osmond y Cowart, 1976a), dando lugar a la aparición del desequilibrio entre ambos isótopos.

Se han estudiado ampliamente los valores de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en diversos sistemas naturales. Turekian y Chan, 1971, encontraron en aguas de ríos un valor de 1.20 y posteriormente Osmond y Cowart, 1976b, encontraron que 1.30 era el valor típico de la relación en dicho sistema. En general, existe consenso en cuanto al valor de dicha relación en aguas de ríos, encontrándose siempre entre 1.20 y 1.30 (Scott, 1982). Por su parte Osmond y Cowart, 1976b, encontraron una deficiencia del isótopo descendiente en sedimentos de ríos con valores en la relación de actividades de 0.94. En el caso de agua de mar se encontró que 1.14 era un valor típico de dicho medioambiente (Cochran, 1982, y Ku et al, 1977).

Por otra parte, los dos progenitores de las series de decaimiento del U, ^{238}U y ^{235}U , son equivalentes químicamente, y con una sola excepción, su razón de abundancia isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en materiales no se desvía del valor 137.5 ± 0.5 (Roger y Adams, 1969). Dicha excepción la constituye el depósito de uraninita de Oklo en Gabón, el cual presenta un contenido de ^{235}U considerablemente menor.

Concentraciones altas de ^{228}Th se han encontrado en agua de mar con relaciones de actividades $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ entre 5 y 30. En el caso de sedimentos de ríos de más de 10 años de antigüedad esta relación presenta valores menores de la unidad debido a la migración del ^{228}Ra .

El movimiento del U y Th asociado a la fase sólida está gobernado fundamentalmente por las propiedades físicas y la velocidad del medio que los transporta, excepto donde se producen interacciones químicas en la interfase líquido/sólido. Por esta razón las capas más altas de los sedimentos marinos presentan un alto contenido de ^{230}Th debido a la adsorción del radionúclido insoluble en la superficie de las partículas descendientes, mientras la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ en agua de mar es menor que 0.01 (Ku, 1976).

El ^{226}Ra es normalmente encontrado en exceso respecto de su progenitor, el

^{230}Th , en la mayoría de aguas naturales, debido a su mayor solubilidad y a la difusión hacia la columna de agua desde el sedimento. En suelos y sedimentos el ^{226}Ra se encuentra generalmente en exceso respecto de ^{230}Th y fundamentalmente en exceso respecto de ^{238}U , debido a la deposición por intercambio iónico en arcillas y materia orgánica y a la preferencial filtración del ^{238}U desde la roca precursora.

No todo el U presente en las rocas ígneas pasa a la solución durante el transporte. Parte de él está fuertemente unido al mineral, el cual puede ser muy resistente al ataque químico.

Los radionúclidos de la serie del U más insolubles son removidos de la solución por adsorción en la superficie de material detrítico (orgánico o inorgánico), hidróxidos y óxidos insolubles y minerales arcillosos. En aguas naturales el U puede ser removido de la solución por reducción a su especie menos soluble o directamente por precipitación de compuestos insolubles seguido de la reducción al estado insoluble.

En general, en el medio ambiente fluvial pueden tener lugar varios tipos de reacciones químicas. Las reacciones redox afectan fuertemente a la química del U y así este puede ser adsorbido en la superficie de los sedimentos.

La adición de elementos traza al océano por los ríos puede estar fuertemente afectada por los procesos que tienen lugar en el gradiente de salinidad que se produce en la zona de mezcla del estuario. Diversos estudios sobre estuarios han demostrado que las interacciones entre el río y el océano son complejas. Los hidróxidos de Fe y Mn disueltos en aguas de ríos precipitan como oxihidróxidos durante la mezcla con el agua de mar así como la materia orgánica en disolución (Sholkovitz, 1976, Boyle et al, 1977, Sholkovitz et al, 1978). Todo esto produciría, junto a ellos, una adsorción en el sedimento de elementos inicialmente en disolución. Sin embargo, el incremento de sales disueltas en el proceso de mezcla puede causar una marcada disolución de algunos elementos adsorbidos inicialmente en la superficie de las partículas que forman el sedimento. Así, la contribución de Ba y Ra disuelto al océano se incrementa de gran forma respecto a la concentración en agua de río debido a los procesos de desorción.

El comportamiento del U en las zonas costeras, en particular durante la mezcla en el estuario, no es aún bien entendido. Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982), Toole et al, 1987, y Martin et al, 1978a, estudiaron la concentración de U en disolución en el estuario de los ríos Mississippi, ríos británicos y el río Zaire respectivamente. En ellos encontraron que se produce un aumento en la concentración de U en disolución con el aumento en la salinidad (clorosidad) del agua. Esto mismo fue encontrado en el estuario de los ríos Narbada, Tapti y Godavari (Borole et al, 1977 y 1982), en el estuario del río Mohanadi (Borole et al, 1979) y por Martin et al, 1978b, en los estuarios de los ríos Charente y Gironde.

La filtración preferencial de rocas y sedimentos del isótopo ^{234}U da lugar a una relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que puede llegar a ser tan alta como 1.79 (Lewis, 1976). Esta disolución de ^{234}U es el resultado de los procesos de oxidación, retroceso alfa y vulnerabilidad a la disolución (Osmond y Cowart, 1982). Martin y

Meybeck, 1979, encontraron evidencia de una disolución preferente del ^{234}U desde las partículas en suspensión en la zona de baja salinidad del estuario del río Zaire.

Borole et al, 1982, encontraron una adsorción de U en la zona de mezcla a bajos valores de salinidad (0.04 y 0.25%) en el estuario del río Narbada. Por otra parte, los datos de Maeda y Windom, 1982, indican que se produce una adsorción de U en la zona de salinidades alrededor de 0.25%, en el estuario del río Ogeechee en períodos de bajas descargas.

Martin et al, 1978a, y Osmond y Cowart, 1982, afirmaron la existencia de comportamiento no conservativo del U en el estuario del río Charente y la bahía de Tampa, Florida, respectivamente. En ambos casos, la concentración de U en disolución estaba localmente influenciada por los efluentes producidos desde plantas de procesamiento de fosfatos. Encontraron una rápida adsorción del U en el sedimento, incluso en condiciones del sedimento no fuertemente reductoras.

En general, la mayoría de los datos de concentración de U en disolución en estuarios indican un comportamiento conservativo de este elemento (Borole et al, 1977, Martin et al, 1978a y b, Martin y Meybeck, 1979, Maeda y Windom, 1982). Así, la concentración de U aumenta con la salinidad hasta alcanzar el valor en agua de mar.

Alguna adsorción de U, no producido por contaminación, parece quedar restringida a la región de bajos valores de salinidad (Lewis, 1976, Figueres et al, 1982, Borole et al, 1982, Maeda y Windom, 1982). Otros ejemplos de adsorción de U aparecen en la zona exterior del estuario, en la zona costera de los océanos, donde la salinidad se encuentra en el rango 25-35% y, donde se encuentran concentraciones de U muy variables.

La mayoría de las muestras costeras analizadas por Blanchard y Oakes, 1965, contienen concentraciones de U más bajas que en el mar, con un valor medio de 2.24 $\mu\text{g/l}$. Blanchard, 1965, encontró niveles de U en la zona del estuario del río Merrimack, con salinidades entre 28.6 y 29.5%, desde 1.31 a 1.46 $\mu\text{g/l}$. En aguas costeras con salinidades entre 24.41 y 32.23% encontró entre 0.98 y 1.90 $\mu\text{g/l}$, indicando la actuación de procesos capaces de adsorber casi el 50% del U en disolución. De igual forma, Bhat et al, 1969, encontró entre 2 y 3.7 $\mu\text{g/l}$ de U en aguas costeras del mar Árabe con salinidades entre 34.1 y 36.5%. Estos, en la mayoría de los casos, bajos valores respecto a la concentración de U en agua de mar (3.3 $\mu\text{g/l}$) podría ser el resultado de una adsorción de U en los sedimentos costeros.

Normalmente, el camino para estudiar el comportamiento del U en la zona de mezcla, ha consistido en representar la concentración de U en disolución frente al valor de la salinidad del agua. En la mayoría de los casos, dicha figura representaba un comportamiento conservativo (una línea recta de pendiente positiva entre ambas variables), indicando la simple mezcla física de dos masas de agua con diferentes concentraciones de U.

Una alternativa para estudiar el comportamiento del U en la zona de mezcla del estuario consiste en representar la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ frente al

inverso de la concentración de U. Así, una mezcla conservativa entre dos diferentes tipos de aguas producirá una línea recta, también de pendiente positiva, entre ambas variables (Osmond y Cowart, 1976b).

El principal camino por el que la mayoría de los elementos de origen terrestre alcanzan el mar es a través de los ríos. La concentración y razón isotópica de los radionúclidos de las series de decaimiento del U y del Th en aguas y sedimentos de ríos son, además, parámetros muy importantes y necesarios para construir el balance geoquímico de dichos elementos. Sin embargo, el promedio en aguas de ríos es un concepto muy complicado, especialmente si se tienen en cuenta los miembros más solubles de ambas series de decaimiento. Los diversos estudios de U en aguas de ríos se han venido preocupando en la estimación de un promedio mundial del contenido de U. Este intento ha resultado muy complicado debido a la extensa variabilidad de dicho parámetro para ríos individuales y al hecho de que, las diversas reacciones químicas que ocurren durante el transporte fluvial, afectan continuamente a el U y el Th, así como a sus núclidos descendientes en el tránsito hacia el océano.

Varios tipos de reacciones químicas pueden tener lugar en el medio ambiente fluvial. Las reacciones redox afectan de gran forma a la química del U y este puede ser removido de la columna de agua hacia el sedimento. Por otra parte, adiciones de aguas subterráneas así como de residuos ácidos de minas pueden dar lugar a la precipitación de óxidos e hidróxidos de Fe y/o Mn, cuando se produce la oxidación de elementos en disolución.

Por otra parte, la precipitación de hidróxidos de Fe y de materia orgánica en la zona de mezcla de los estuarios puede dar lugar a una adsorción adicional de los constituyentes en disolución en agua de río.

El flujo de U al océano puede ser determinado por la estimación de la concentración de ^{238}U en aguas de ríos, asumiendo un comportamiento conservativo en el régimen del estuario. Aunque la concentración de U en ríos varía considerablemente, Bertine et al, 1970, determinaron un valor promedio de aproximadamente $0.30 \mu\text{g/l}$. Turekian et al, 1971, y Spalding et al, 1972, sugirieron que valores más altos deben estar producidos por contaminación de fertilizantes fosfáticos y actividades mineras de U. Sin embargo, Turekian et al, 1971, encontraron $0.6 \mu\text{g/l}$ de U en el río Mackenzie y Bhat et al, 1969, encontraron $7 \mu\text{g/l}$ de U en la parte alta del río Ganges, valores que incluso suponiendo contaminación por fertilizantes son muy superiores al valor medio ($0.30 \mu\text{g/l}$). Por otra parte, Mangini et al, 1979, sugirieron que el U que proviene de fertilizantes fosfáticos es principalmente adsorbido en las capas superficiales del sedimento.

Broecker, 1974, sugirió que debido a que el U forma un compuesto de carbonato estable y soluble, la variación de U en ríos puede ser debido a una variación en la concentración de carbonatos en disolución.

Mangini et al, 1979, y Spalding et al, 1972, encontraron, además, una correlación positiva entre la concentración de U y HNO_3^- en disolución. Por su parte, Turekian et al, 1978, señalaron que el U en disolución está correlacionado con el contenido

total de sólidos en disolución.

Borole et al, 1982, utilizaron la relación entre U y el total de sólidos en disolución en ríos del mundo junto con el flujo total de sólidos en disolución a los océanos para deducir que el flujo de U hacia los océanos es de aproximadamente 1×10^{10} g/año. Este valor está de acuerdo con un contenido de U en ríos de $0.3 \mu\text{g/l}$ y una razón de descarga de agua a los océanos de 3.5×10^{16} l/año (Livingston, 1963, y Alekin et al, 1961). En una compilación del contenido de U en ríos de todo el mundo, Sackett et al, 1973, obtuvo un promedio de $0.6 \mu\text{g/l}$. Este valor se ha utilizado para calcular el balance de U en los océanos (Bloch, 1980). Así, para un promedio de concentración de U en aguas de ríos entre 0.3 y $0.6 \mu\text{g/l}$, el aporte de U al océano es de 1 a 2×10^{10} g/año (Ivanovich et al, 1982), suponiendo una descarga de agua de río al océano de 3.5×10^{16} l/año (Livingstone, 1963, Alekin et al, 1961).

Burton, 1975, y Ku et al, 1977, revisaron en la literatura los datos de concentración de U para agua de mar y, encontraron valores variando desde 1 a $5 \mu\text{g/l}$.

Turekian et al, 1971, encontraron un promedio de $3.16 \pm 0.13 \mu\text{g/l}$ en aguas profundas del Pacífico Norte. Ku et al, 1977, analizaron nueve muestras de aguas profundas de los océanos Atlántico, Pacífico, Ártico y Antártico, encontrando $3.3 \pm 0.2 \mu\text{g/l}$. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por Rona et al, 1956, y Wilson et al, 1960, de aproximadamente $3.3 \mu\text{g/l}$.

El flujo de ^{238}U al océano desde los ríos, junto con la concentración de U en el océano puede utilizarse para calcular el tiempo de residencia medio de U en los océanos. Este parámetro se expresa simplemente como la cantidad de un elemento en el océano dividido por la descarga anual del mismo. Así, para un valor medio de concentración de U de $3.3 \mu\text{g/l}$ en agua del océano y un volumen del mismo de 1.37×10^{21} l, el contenido de U en el océano es de 4.5×10^{15} g. De ello se deduce un valor para el tiempo de residencia de U en el océano de $2.0 \pm 0.4 \times 10^5$ años (Ivanovich et al, 1982).

En el caso del Ra se ha encontrado que la redisolución de este elemento en la zona de mezcla, debido al incremento en sales disueltas, cambia drásticamente la contribución de Ra en disolución a los océanos (Li et al, 1977, Hanor y Chan, 1977). Sin embargo, en la mayoría de los estudios realizados se ha considerado que la principal fuente de Ra al océano es la difusión desde los sedimentos marinos. Turekian, 1971, y Turekian et al, 1978, mostraron que la contribución de los ríos al Ra en el océano es de tan sólo entre el 3 y el 10%.

Reid et al, 1979, encontró valores entre 6 y 11 dpm/100 l de ^{226}Ra en aguas superficiales en el Golfo de México. Las aguas superficiales en el océano Atlántico presentan una concentración de 7.4 dpm/100 l (Broecker et al, 1976).

Los ríos constituyen una fuente de ^{226}Ra al océano más importante que la esperada debido a la presencia de este isótopo en aguas de ríos. Li et al, 1977, mostraron que una gran cantidad de Ra y Ba es disuelta desde las partículas en suspensión en el estuario del río Hudson, cuando estas partículas cruzan el gradiente de salinidad. Hanor et al, 1977, observaron la disolución de Ba en la zona de mezcla del estuario

del río Mississippi y propusieron la posibilidad de una disolución, también, del Ra. De acuerdo con Li et al, 1979, la contribución de Ra desde los estuarios a la zona costera del océano puede resultar en más del 43% del flujo total al océano desde la zona cercana a la costa. Sin embargo, su modelo está basado en una concentración de ^{226}Ra en aguas de ríos de 2 dpm/100 l. Las concentraciones encontradas en los estuarios sugieren que el flujo de ^{226}Ra a los océanos es mayor que la que se pensaba inicialmente.

Considerando que el flujo de agua de río a los océanos es de 0.010 l/cm² a (Turekian, 1971) con un promedio de concentración de ^{226}Ra de 0.10 dpm/l (Ivanovich et al, 1982), el flujo de ^{226}Ra al océano es de 10⁻³ dpm/cm² año. Si se considera, además, que éste desaparece de la disolución sólo debido a su propio decaimiento radiactivo, el promedio de concentración de ^{226}Ra (para aguas de mar de 4 km de profundidad) debería ser de 0.6 dpm/100l. Este valor constituye menos del 10% del contenido en agua de mar. Moore, 1967, encontró que los ríos contribuyen con sólo el 3% de ^{226}Ra en el océano estudiando el contenido de ^{226}Ra en aguas y partículas en suspensión de los ríos Amazonas y Mississippi.

Lo dicho anteriormente soporta la idea de que el principal flujo de ^{226}Ra a los océanos proviene de la difusión desde los sedimentos.

Las aguas superficiales presentan un contenido de ^{226}Ra prácticamente constante, con aproximadamente 7.4 dpm/100 l en el océano Atlántico (Broecker et al, 1976) y 6.4 dpm/100 l en el Pacífico (Chung, 1976).

La posible importancia del regimen de estuarios en el flujo de ^{226}Ra a los océanos fue inicialmente reconocido por Li et al, 1973. Ellos sugirieron que el flujo de ^{226}Ra desde los sedimentos continentales es de magnitud comparable a la producida desde los sedimentos marinos. En un estudio posterior del estuario del río Hudson, Li et al, 1977, encontraron que el ^{226}Ra se comporta de forma no conservativa en la zona de mezcla. Este hecho ha sido explicado como debido a un dilución del Ra contenido en las partículas en suspensión (Li et al, 1977) o a un flujo de Ra a la columna de agua desde los sedimentos (Cochran, 1979).

La principal característica del Th en el medioambiente marino es su alta reactividad con las partículas. De hecho, el ^{232}Th se introduce en los océanos, principalmente, en forma detrítica, aunque Scott, 1968, mostró que existe una ligera movilización de Th durante el transporte fluvial. Al contrario que el U, el cual puede ser disuelto durante este proceso, el Th está fuertemente retenido en la superficie de las partículas. Los isótopos naturales de Th, ^{234}Th , ^{230}Th y ^{228}Th , tienen fuentes in situ en los océanos resultantes del decaimiento de los núclidos progenitores.

La concentración de ^{232}Th en agua de mar es muy baja. Aunque las estimaciones varían en más de dos ordenes de magnitud, el límite superior se ha establecido en 0.08 µg/1000 l (Ivanovich et al, 1982). Este valor está de acuerdo con el obtenido por Turekian et al, 1973, de 0.07 µg/1000l.

Los isótopos de Th de vida corta, ^{234}Th y ^{228}Th , presentan grandes variaciones en su concentración en agua de mar. Esta variación está relacionada con las variaciones

en la razón a la cual el ^{232}Th es removido de la columna de agua y de la presencia de ^{238}U en la misma. Bhat et al, 1969, encontraron que la relación de actividades $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$, en aguas, aumenta con la distancia a la costa. Esto sugiere que el Th es removido más rápidamente en aguas costeras, las cuales contienen una mayor concentración de partículas en suspensión que en el océano.

Matsumoto, 1975, analizó muestras correspondiente a los primeros 200 m de profundidad en el Pacífico Norte. Encontró variaciones en la relación de actividades $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ entre 0.4 y 1.2, con un valor medio de 0.80. Este valor corresponde a un tiempo de residencia medio de 0.4 años. En aguas profundas del Pacífico sur, Amin et al, 1974, no observaron desequilibrio entre ^{234}Th y ^{238}U . Este resultado está de acuerdo con un tiempo de residencia del ^{234}Th mayor de varios meses pero que puede no ser típico de todas las aguas oceánicas profundas.

Al igual que el ^{234}Th , el ^{228}Th presenta deficiencias en la superficie del océano relativo a su progenitor el ^{228}Ra . Broecker et al, 1973, encontró un valor medio en la relación de actividades $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ de 0.21 para agua de mar. También encontraron que dicha relación de actividades decrece a medida que nos acercamos a la costa. Utilizando los datos para agua del océano, Broecker et al, 1973, calculó un tiempo de residencia medio para aguas superficiales del océano de 0.7 años.

En el medio ambiente de los estuarios, la adsorción de Th es muy rápida. En la bahía de Narragasset, Santschi et al, 1979, encontró concordancia en las razones de adsorción calculadas utilizando las relaciones de actividades $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (menor de 0.30) y de $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ (menor de 0.02). El tiempo de residencia medio calculado a partir de estos datos es de menos de 10 días. Este valor está de acuerdo con el obtenido por Aller et al, 1976, de menos de 2 días basado en el desequilibrio $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en Long Island Sound. Santschi et al, 1979, demostraron que existe una correlación inversa entre la razón de adsorción de Th (calculada a partir de las medidas de ^{234}Th) y la razón de resuspensión de sedimentos. Cuando esta última es alta, como en verano, el Th es rápidamente removido de la columna de agua.

El incremento general en las razones de adsorción de Th en el medio ambiente cercano a la costa puede ser atribuido al aumento en la concentración de partículas en suspensión, así como a un ciclo de oxidación-reducción de Fe y Mn más eficiente.

La rápida absorción de ^{234}Th de la columna de agua en las zonas costeras implica que el sedimento debería contener un inventario igual a la razón de producción en la columna de agua (Aller et al, 1980).

Brewer et al, 1980, calculó, utilizando los valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ en partículas, un tiempo de residencia para el Th en el océano de 27 años.

En una escala de tiempo larga, los sedimentos pueden ser considerados, al menos temporalmente, como sumideros de la mayor parte del material que aparecen en los diversos ciclos químicos y biológicos acuáticos que tienen lugar en la superficie de la tierra. Actualmente, el material que toma parte en estos ciclos acuáticos puede tener una composición marcadamente afectada por las emisiones humanas, siendo el sedimento el principal sumidero de los productos de desecho arrojados por la

sociedad. Los efectos de estas emisiones varían de gran forma de un lugar a otro. Sin embargo, este efecto puede llegar a ser, en algunos casos, suficientemente fuerte para imponer una huella antropogénica en el sedimento depositado.

En el medio ambiente marino, son los sedimentos costeros los que retendrán la memoria más fuerte del impacto de los desechos de material humano en la superficie de la tierra, existiendo una serie de razones para ella:

a) Estos sedimentos acumulan material a razones que pueden ser incluso varios ordenes de magnitud superiores a las de los sedimentos marinos y así, cambios recientes en parámetros de input pueden quedar grabados en el mismo sedimento.

b) Estos sedimentos se forman en áreas desde las que muchos de las sustancias producidas por el ser humano alcanzan inicialmente el mar.

Una vez que una sustancia se ha incorporado al sedimento su futuro en él dependerá de un gran número de factores complejos. En general, un elemento traza puede ser considerado como unido permanentemente a un componente del sedimento o puede ser liberado del mismo y tomar parte en varias reacciones biogeoquímicas, algunas de las cuales pueden ser dañinas para el medio ambiente.

La habilidad para predecir el posterior efecto de un elemento traza incorporado al sedimento es uno de los factores claves en el conocimiento del efecto de la polución ambiental. Para poder hacer, incluso la más primitiva predicción de esta clase, es necesario entender el mecanismo por el cual dichos elementos se incorporan al sedimento. No es ya suficiente con llevar a cabo el análisis químico del sedimento completo e intentar predecir de los resultados el grado de polución a que el sedimento ha estado sujeto. Es necesario delimitar el proceso de retención y liberación del elemento traza en el sedimento.

Una de las diferenciaciones fundamentales que se han hecho durante largo tiempo en la geoquímica de sedimentación ha sido entre el material que llega al lugar de deposición en forma sólida y aquel que llega en forma disuelta o coloidal. Kry-nine, 1948, utilizó este simple concepto de material sólido y disuelto para hacer una primera clasificación de los componentes del sedimento, separándolos en fracción detrítica (transportado como material sólido) y fracción no detrítica (transportado como material disuelto o coloidal). El distinguir entre material sólido y disuelto ha dado un punto de partida para discutir el origen de los componentes del sedimento. Posteriormente, este concepto ha sido extendido por otros autores en una clasificación más sofisticada en la cual la fracción no detrítica ha sido subdividida en varias fracciones individuales genéticamente separadas (Chester y Aston, 1981).

Resulta, además, ventajoso hacer una distinción más fundamental de la hecha entre fracción detrítica y no detrítica del sedimento, distinguiéndose entre fracción residual y fracción no residual. Esta separación es muy importante respecto a la consecuente liberación de elementos traza incorporados al sedimento, tanto si estos tienen origen natural como humano.

Esta separación lleva consigo que elementos que forman parte de la estructura cristalina pueden ser considerados al menos en primera aproximación, inmóviles, es

decir: no reactivos ambientalmente, mientras que aquellos que no forman parte de la estructura cristalina pueden ser considerados potencialmente móviles y por tanto reactivos en el medio ambiente, en los procesos químicos y biológicos que tienen lugar en la interfase agua/sedimento.

Esta clasificación de elementos en tipo residual y no residual es particularmente apropiado para la investigación de la polución de elementos traza a partir de aguas contaminadas. Estos elementos estarán localizados en la fracción no residual del sedimento. Por ello, el análisis de la fracción no residual nos informará sobre la extensión a la que el sedimento ha estado sometido por las aguas contaminadas mucho mejor que el análisis del sedimento completo, en el que se incluye la fracción residual.

La separación química más sofisticada de la fracción no residual en sus fases constituyentes puede proveer de información fundamental sobre la geoquímica sedimentaria de un determinado elemento.

En general, los estudios de la separación elemental en sedimentos debe estar dirigido a proveer información sobre

- identificación de la contaminación
- extensión de la misma
- origen de los contaminantes
- su efecto futuro

Con información tal como esta, sería posible llegar a comprender la naturaleza de la contaminación que el hombre está imponiendo en el medio ambiente.

Potencialmente, la separación química de los diversos componentes de un sedimento nos ofrece un acercamiento científico muy satisfactorio al estudio de las particiones elementales en sedimentos ya que, los procesos por los cuales tales elementos se incorporan a cada uno de los componentes son fundamentalmente químicos.

En los últimos años se ha llevado a cabo una amplia investigación con el fin de separar químicamente cada uno de los componentes del sedimento. Estas técnicas de separación química dependerán, fundamentalmente, de la fracción o fracciones del sedimento de las cuales se requiere información. Esto es importante ya que la mayoría de las técnicas que emplean un ataque químico del sedimento están especialmente designadas para poner en solución parte, o algunas veces todo, el sedimento.

De acuerdo con Gibbs, 1973, la asociación de metales pesados en el sedimento puede estar dividido en cuatro tipos de fracciones;

- fracción adsorbida en el sedimento
- fracción coprecipitada con oxihidróxidos de hierro y manganeso
- fracción acomplejada con la materia orgánica

-fracción incorporada en el sólido cristalino

Las tres primeras de ellas están asociadas con la fracción no residual del sedimento y la última con la fracción residual. Forstner y Patchineelam, 1976, ampliaron estas fracciones para incluir otros tipos de asociaciones de metales que pueden ocurrir en aguas naturales o contaminadas. En la tabla 2.1 presentamos un esquema de la separación llevada a cabo por los mismos.

La clasificación de las asociaciones de los metales traza en los sedimentos dada por Forstner y Patchineelam, 1976, constituye un punto de partida para delimitar los diferentes tipos de elementos que deben ser individualmente separados en sedimentos costeros y de estuarios.

Otros intentos de separar químicamente los componentes de sedimentos incluyen las técnicas descritas por Presley et al, 1972, Nissenbaum, 1972 y 1974, Gibbs, 1973, Engler et al, 1974, Gupta et al, 1975, y Brannon et al, 1976.

Si la separación de las diferentes fracciones del sedimento se basa en la clasificación dada en la tabla 2.1, entonces cada reactivo debe ser específico para obtener los elementos en cada una de las varias asociaciones. En la práctica esto no es tan fácil e incluso puede llegar a ser imposible. La razón es que alguno de los reactivos afectará, al menos en alguna extensión, a elementos unidos al sedimento en más de un componente. Esto se puede solucionar, sin embargo, haciendo el esquema de separación química secuencial, lo cual quiere decir que el sedimento es progresivamente tratado químicamente de forma que los componentes de una fase son disueltos antes de utilizar un reactivo particular.

La investigación sobre las particiones químicas de elementos en sedimentos por estas técnicas ha estado dirigido, fundamentalmente, a los elementos transuránicos y dentro de estos ha sido limitado, principalmente, al caso del Pu. Hetherington, 1978, demostró que el Pu se encontraba distribuido casi uniformemente en todos los componentes del sedimento depositado en el mar de Irlanda y estuarios adyacentes, no estando, por tanto, asociado a ninguna fase particular, ni orgánica ni inorgánica. Estas observaciones no están de acuerdo con Aston et al, 1980, que estudió la asociación del Pu con fases no detríticas de Fe y Mn en sedimentos intersticiales de la parte este del mar de Irlanda. Encontraron que entre el 70 y 100%, con un promedio del 86%, del Pu se encuentra asociado a dicha fase.

Estudios sobre particiones tales como las discutidas anteriormente son importantes para conocer el consecuente efecto tanto de metales traza como de elementos radiactivos en el medioambiente. En este contexto las asociaciones de elementos con la materia orgánica puede ser de especial relevancia para determinar la extensión a la cual un elemento puede estar disponible para entrar a formar parte de la cadena de alimentación acuática.

Los sedimentos son un importante sumidero de elementos inicialmente en el medio acuático. Sin embargo, la residencia de estos elementos en dichos depositos puede ser sólo temporal y su posterior liberación al sistema acuático puede dar lugar

Fracción	Componente principal	Tipo de unión
Residual	minerales de silicato minerales pesados	forman parte de la estructura cristalina del mineral
No residual	óxidos e hidróxidos de Fe y Mn	adsorción física adsorción química coprecipitación
	carbonato cálcico	adsorción física adsorción química coprecipitación
	materia orgánica	adsorción física adsorción química acomplejamiento
	precipitados de metales pesados	precipitación

Tabla 2.1: Separación química de elementos en sedimentos llevada a cabo por Forstner y Patchineelam, 1976.

a un efecto potencialmente peligroso. La posibilidad de esta posterior liberación depende, en gran medida, de la forma en que el elemento esté unido al sedimento y de como esta unión reaccionará ante determinadas condiciones físicas y químicas. Por ello, resulta importante conocer la forma particular en la que los elementos se encuentran unidos al sedimento.

Capítulo 3

Métodos Radioquímicos

3.1 Extracción de U, Th y Po de muestras ambientales

3.1.1 Introducción

Hemos utilizado varios procedimientos radioquímicos para el análisis de U y Th en muestras ambientales. El método elegido para cada muestra ha dependido fundamentalmente del tipo de la misma (líquida o sólida) así como del radionúclido que se desea extraer.

Para la extracción de U en muestras de agua pueden utilizarse, en general, todos los métodos químicos que exponemos en esta sección, denominados respectivamente, método del carbonato amónico, método del éter isopropílico, método del tributilfosfato y finalmente un método en el que utilizamos resinas de intercambio iónico.

Los dos primeros métodos son específicos para muestras de agua y para la extracción en ellas del U. Los dos últimos métodos pueden utilizarse para muestras tanto de agua como sólidas y, además, permiten la extracción tanto de U como de Th. Hay que destacar, también, que el método del tributilfosfato permite, también, el análisis del Po en la muestra.

El propósito final es la medida de los isótopos de U, Th y ^{210}Po mediante espectrometría alfa. Con objeto de determinar la actividad de tales radionúclidos necesitamos calcular el rendimiento químico del proceso de extracción, el cual dependerá del elemento químico y será independiente del isótopo particular. Para ello y antes de la evaporación del volumen de muestra, la cual ha sido previamente filtrada a través de filtros (Millipore o Nuclepore) de $0.45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro, o de la disolución del sedimento, las muestras son trazadas con los correspondientes isótopos artificiales de U, Th y Po. Estos elementos actuarán como trazadores y nos permitirán calcular, por comparación, la actividad del isótopo problema.

En el caso del U, hemos utilizado como trazadores ^{232}U o ^{236}U , dependiendo de si estamos interesados, preferentemente, en la medida del isótopo de U, ^{235}U o del isótopo de Th, ^{228}Th . Así, en el caso de estar interesados preferentemente en

el ^{235}U hemos utilizado como trazador el ^{232}U , ya que las emisiones alfa del ^{236}U tienen energías similares a las del ^{235}U , y en el caso de que estemos preferentemente interesados en la medida del ^{228}Th hemos utilizado el ^{236}U , ya que el ^{228}Th es un radionúclido descendiente de la cadena de desintegración del ^{232}U .

Para la medida del Th hemos utilizado el isótopo ^{229}Th y en el caso del Po, ha sido el ^{208}Po .

En la tabla 3.1 presentamos las energías de las emisiones alfa de cada uno de los isótopos de U, Th y Po, así como las semividas de cada uno de ellos.

Finalmente, una vez evaporado el volumen de agua o disuelto el sedimento, podemos elegir entre uno de los métodos que exponemos a continuación.

3.1.2 Métodos del Carbonato Amónico y Eter Isopropílico

Ambos métodos parten de la coprecipitación de actínidos con hidróxidos de hierro (Morón et al, 1988). Ello se consigue añadiendo a la muestra de agua Fe^{3+} y cambiando el pH de la disolución hasta valores básicos (9 ó 10) con NH_4OH . La diferencia fundamental entre los dos métodos está precisamente en el tratamiento posterior del precipitado de hierro para la separación del U.

En la figura 3.1 presentamos un esquema de ambos métodos químicos.

a) Método del Carbonato Amónico

Disolvemos el precipitado de hierro con el mínimo volumen de HNO_3 1M. A esta solución se le añade gota a gota $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 1M hasta pH básico, precipitando así el hierro junto con el resto de los actínidos y manteniendo el U en disolución debido a la formación de complejos solubles con los iones carbonatos. Separamos el precipitado de hierro mediante centrifugación y retenemos la solución que contiene el U.

b) Método del Eter Isopropílico

El precipitado de hierro se disuelve con HCl 8M (20 ml). Mediante un procedimiento de extracción solvente con éter isopropílico separamos el hierro de la disolución, con objeto de obtener muestras delgadas en la electrodeposición del U. Se realizan tres extracciones (se considera suficiente para la extracción del hierro contenido en la muestra) con 20 ml de éter isopropílico y nos quedamos con la fase acuosa en la que previsiblemente está el U.

El paso final será la electrodeposición de la solución que contiene el U. Para la electrodeposición se han utilizado dos procedimientos ampliamente utilizados en la literatura y desarrollados, el primero por Talvitie en 1972 y puesto a punto en

isótopo	E_{α} (Mev)	$T_{1/2}$
^{232}U	5.32 (68%) 5.27 (32%)	72 años
^{234}U	4.77 (72%) 4.72 (28%)	2.47×10^5 años
^{235}U	4.58 (8%) 4.40 (57%) 4.37 (18%)	7.1×10^8 años
^{236}U	4.49 (76%) 4.44 (24%)	2.39×10^7 años
^{238}U	4.20 (75%) 4.15 (25%)	4.51×10^9 años
^{208}Po	5.11 (100%)	2.93 años
^{210}Po	5.305 (100%)	138.4 días
^{228}Th	5.43 (71%) 5.34 (28%)	1.910 años
^{229}Th	4.84 (58%) 4.90 (11%) 4.81 (11%) 5.05 (7%)	7340 años
^{230}Th	4.68 (76%) 4.62 (24%)	8.0×10^4 años
^{232}Th	4.01 (76%) 3.95 (24%)	1.41×10^{10} años

Tabla 3.1: Energía de las emisiones α , junto a sus intensidades y semivida de los isótopos de U, Th y Po de interés para este trabajo.

nuestro departamento por García-Tenorio et al, 1986, y el segundo desarrollado por Lally y Eakins en 1978 y puesto a punto en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña.

3.1.3 Método del tributilfosfato

Este método está basado en un procedimiento de extracción solvente, y permite realizar simultáneamente extracciones de U, Th y Po de la misma muestra (Holm et al, 1984, y Martin et al, 1985). En la figura 3.2 presentamos un esquema de este método.

Está diseñado para el análisis de muestras sólidas, especialmente para sedimentos. Sin embargo, se puede aplicar al análisis de agua, sin más que evaporar ésta y considerar el residuo como un sedimento. En ese caso, el trazador se añade a la muestra líquida que se ha de evaporar. El método parte de la digestión ácida (con HNO_3 y agua regia) de la muestra sólida, ya sea sedimento o el residuo procedente de la evaporación del agua. Tras dicha digestión, se disuelve el residuo con 10 ml de HNO_3 8M y se filtra la solución sobre un tubo de decantación. Limpiamos el vaso con otros 10 ml de HNO_3 8M y se adicionan a los 10 anteriores. La solución se mezcla con 5 ml de TBP y agitamos durante 5 minutos. Dejamos reposar hasta la total separación de dos fases bien diferenciadas: una fase orgánica que contiene el uranio junto con el torio y otra fase acuosa que contiene el polonio. Separamos ambas fases y volvemos a repetir el proceso dos veces más, añadiendo en cada caso 10 ml de HNO_3 8M. Se unen las tres fases acuosas que contienen el polonio, quedándose el uranio y el torio en la fase orgánica. El polonio, contenido en la fase acuosa, se separa de ella mediante un método electrolítico sobre planchetas de níquel con objeto de poder realizar espectrometría de la radiación alfa que emite según el método desarrollado por Flynn en 1968.

La fase orgánica contiene todavía el uranio junto con el torio. Extraemos el torio mediante la adición de 20 ml de xileno junto con 15 ml de HCl 1.5 M. Agitamos y separamos la fase acuosa, que contiene el torio. Repetimos dos veces más añadiendo 15 ml de HCl 1.5 M para separar todo el torio presente. Una vez obtenida la fracción que contiene el Th, ésta es purificada utilizando resinas de intercambio iónico. Para ello se utiliza una columna de vidrio de 6 mm de diámetro con agujero inferior de 2 mm de diámetro y se le añade resina hasta formar una columna de 40 mm de altura la cual se acondiciona lavándola dos veces con 10 ml de HNO_3 8M. Finalmente se recoge el Th lavando la columna con HCl 9M.

El último paso será la extracción del uranio contenido en la fase orgánica. Para ello, añadimos 15 ml de agua destilada, agitamos durante aproximadamente cinco minutos y separamos la fase acuosa que contiene el uranio, repitiendo dos veces más la misma operación para la extracción total del uranio.

Una vez obtenidas las fases que contienen el U y el Th se procede a la electrodeposición de las mismas según los métodos desarrollados por Talvitie en 1972 o Lally y Eakins en 1978.

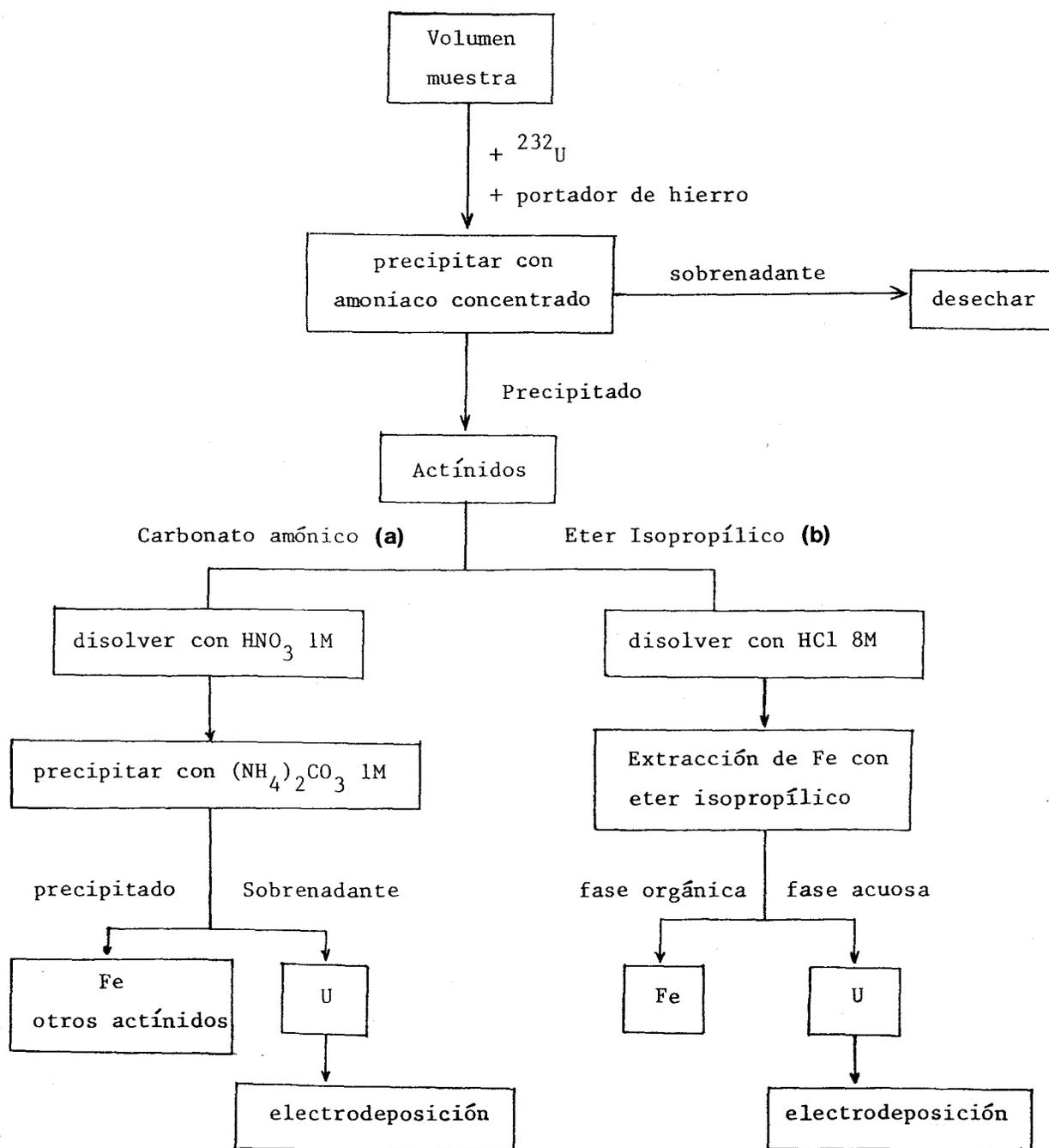


Figura 3.1: Esquema de los métodos del carbonato amónico (a) y del éter isopropílico (b).

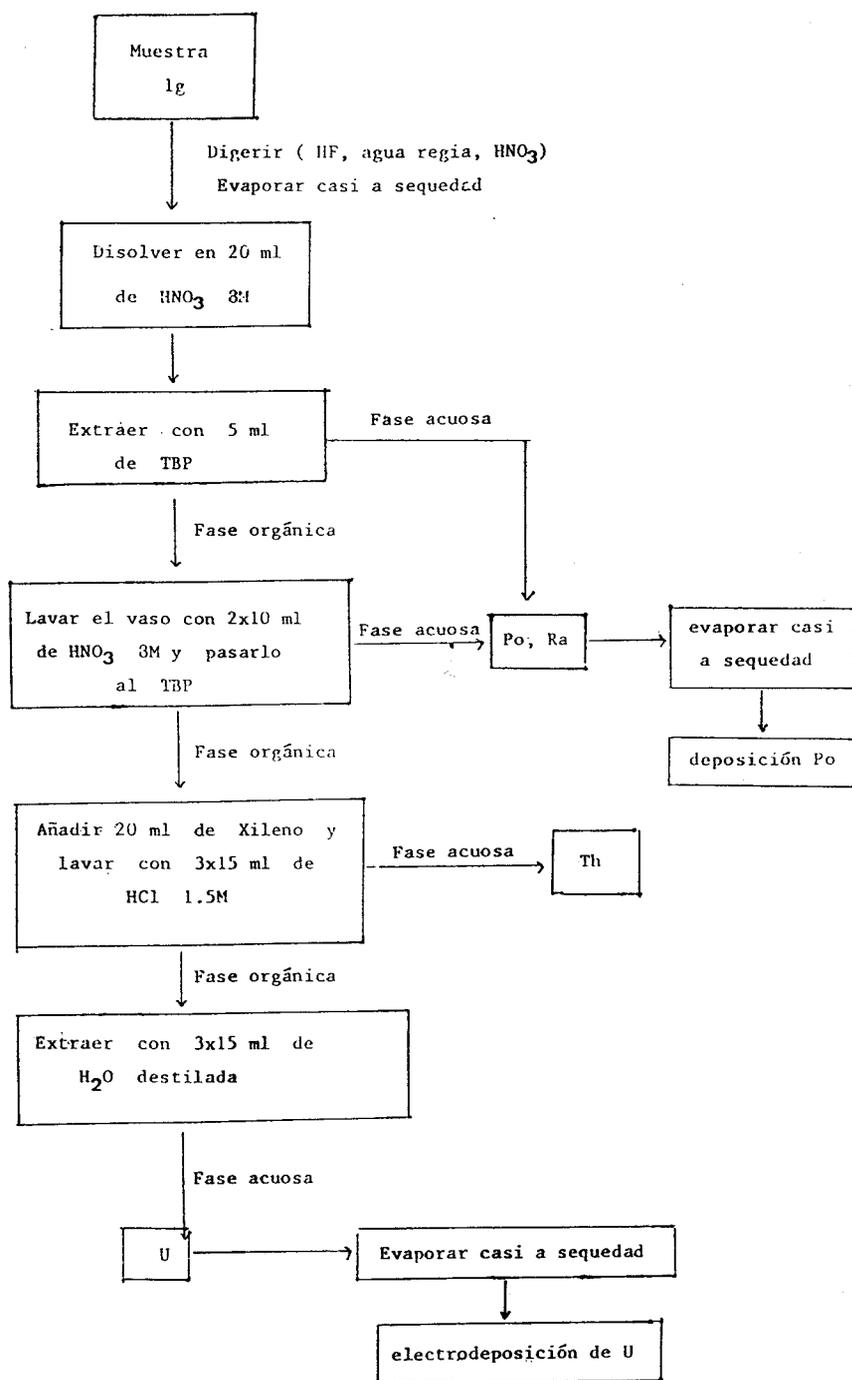


Figura 3.2: Esquema del método del tributilfosfato

3.1.4 Utilización de resinas de intercambio iónico.

Este método fue desarrollado por Cuttell en 1983 y puesto a punto por Ivanovich et al, 1989. Está basado en la utilización de resinas de intercambio iónico (Dowex AG 1X8 en forma clorhídrico) para la separación y purificación tanto del U como del Th. Para el caso del U se utilizan columnas de vidrio de 12 mm de diámetro con agujero inferior de 4 mm de diámetro y para el Th son de 6 mm de diámetro con agujero inferior de 2 mm de diámetro.

Procedemos, después de la evaporación del volumen de agua o disolución del sedimento, a la precipitación del hierro junto con los actínidos mediante la adición de amoníaco concentrado en exceso (pH~9). Recogemos dicho precipitado, que contendrá los isótopos de U y de Th, mediante centrifugación y desechamos la fase líquida. Lavamos el precipitado con amoníaco 0.05 M y lo disolvemos añadiendo al tubo de centrifugación 5 ml de HCl concentrado junto con 5 ml de HCl 8M.

Dicha solución está ahora preparada para pasarla a través de la primera columna de U. La misión de esta columna consiste en la separación del U y el hierro del Th. Así, al final obtenemos dos soluciones, una que contiene el U junto con el Fe y la otra el Th.

En tal columna, cuyas dimensiones especificamos anteriormente, añadimos resina hasta formar una columna de 40 mm de altura, la cual acondicionamos lavándola dos veces con 20 ml de HCl 8M. Pasamos la solución a través de la columna junto con 10 ml de HCl 8M. El U junto con el Fe permanecen en la columna mientras que el Th pasa a través de ella y se recoge en un vaso. Volvemos a lavar la columna con otros 20 ml de HCl 8M con objeto de recoger todo el Th presente. Finalmente recogemos el U junto con el Fe lavando la columna con 50 ml de HCl 0.2M.

Una vez obtenidas ambas fases líquidas y añadido a la solución de Th una cantidad determinada de la solución del portador de Fe, se evaporan hasta un pequeño volumen (~10 ml). Precipitamos el hierro junto con el U o Th (según el caso) añadiendo amoníaco concentrado hasta pH básico. Recogemos ambos precipitados mediante centrifugación.

Una vez lavados los precipitados con amoníaco 0.05M, disolvemos el precipitado que contiene el U añadiendo 5 ml de HNO₃ concentrado más 5 ml de HNO₃ 7M, y el precipitado que contiene el Th con 2 ml de HNO₃ concentrado y 3 ml de HNO₃ 7M.

El paso siguiente será la separación del hierro de cada una de las disoluciones, para ello preparamos dos columnas una para la purificación del U y otra para la del Th.

Para la separación del U y el hierro utilizamos la columna anterior añadiendo resina hasta formar una columna de 100 mm de altura y lavándola dos veces con 50 ml de HNO₃ 7M. Una vez acondicionada se le añade la solución que contiene el U junto con 10 ml de HNO₃ 7M. El hierro pasa a través de la columna y el U permanece en ella. Lavamos la columna con otros 20 ml de HNO₃ 7M para eliminar

todo el Fe y 10 ml de HCl 8M para eliminar los posibles restos de Th. Finalmente recogemos el U lavando la columna con 50 ml de HCl 0.2M.

Para la separación del Th y el hierro utilizamos la columna anteriormente descrita, añadiendo resina hasta formar una columna de 40 mm de altura y lavándola dos veces con 10 ml de HNO₃ 7M. Una vez acondicionada pasamos la solución que contiene el Th junto con 2 ml de HNO₃ 7M. El Fe pasa a través de la columna y el Th permanece en ella. Eliminamos todo el Fe presente añadiendo otros 20 ml de HNO₃ 7M. Finalmente recogemos el Th lavando la columna con 20 ml de HCl 2M.

Ambas soluciones son finalmente electrodepositadas por uno de los métodos mencionados anteriormente.

3.2 Extracción de Ra de muestras ambientales

3.2.1 Introducción

Existen en la naturaleza cuatro isótopos de radio, ²²⁴Ra, ²²⁶Ra, ²²³Ra y ²²⁸Ra. De ellos sólo el ²²⁴Ra y el ²²⁶Ra contribuyen apreciablemente a la actividad alfa total presente en muestras ambientales. El ²²³Ra es descendiente del ²³⁵U cuya abundancia isotópica en la naturaleza es muy baja y no se encuentra apreciablemente en muestras naturales, salvo en aquellas claramente contaminadas por la industria nuclear. El ²²⁸Ra es un emisor beta cuyo primer hijo emisor alfa, ²²⁸Th, tiene una semivida demasiado larga (1.9 años) para contribuir a la actividad alfa total de una muestra de Ra recientemente preparada.

Se han utilizado diferentes métodos radioquímicos y de medida de actividades para el caso de muestras de agua y sedimentos.

Así, para muestras de agua hemos utilizado el método desarrollado en nuestro Departamento por Morón en 1984 y que describimos en el párrafo 3.2.2. Este método resulta muy útil para muestras de agua, sin embargo, no permite, en principio, la medida de Ra en muestras sólidas. La medida de la muestra final que contiene el Ra se lleva a cabo en el detector proporcional descrito en el capítulo 4.

Para el caso de sedimentos hemos utilizado el método tradicional de emanación gaseosa del ²²²Rn que describimos en el párrafo 3.2.3, y para la medida de la muestra se ha utilizado un detector de centelleo, también descrito en el capítulo 4. En este caso, tanto el método de emanación gaseosa del ²²²Rn como la medida de la muestra han sido realizadas en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña.

3.2.2 Extracción de Ra de muestras de agua

El método radioquímico utilizado para la separación del radio en muestras de agua, (ver figura 3.3), consiste en la precipitación de los isótopos de radio presentes en la muestra en forma de sulfatos mediante la adición de portadores de Ba²⁺ (Morón, 1984). Para ello, partimos de volúmenes determinados de agua, normalmente entre



0.5 y 1 litros, la cual se neutraliza con NH_4OH , ya que había sido acidulada para almacenarla con HNO_3 concentrado tras su recolección. Se añaden 20 ml de H_2SO_4 1M y posteriormente se añade Cl_2Ba que da lugar a la formación de sulfato de bario que hace precipitar el radio presente. Este precipitado se recoge sobre un filtro de membrana Millipore de 47 mm de diámetro y $0.8 \mu m$ de tamaño de poro previamente pesado, filtrando la muestra a través de él.

Nuestro objetivo no es hacer espectrometría alfa de la radiación que emiten los isótopos de Radio. Debido a que dichos elementos (Ba y Ra) tienen un comportamiento químico muy parecido, la realización de una electrodeposición del Ra daría lugar a la deposición, también, del Ba, con lo que obtendríamos muestras muy gruesas para espectrometría alfa. Este problema se podría solucionar separando químicamente ambos elementos. Sin embargo, por el momento, no hemos puesto a punto ningún método para ello.

Antes de realizar la medida de la muestra es necesario eliminar toda su humedad, por lo que se introduce en un desecador de silicagel durante un determinado tiempo, suficiente para que quede totalmente seca y, posteriormente, se calcula su espesor másico. Para ello se pesa el filtro junto con el precipitado y como se conoce el peso del filtro se obtiene el del precipitado. El cálculo del espesor másico es ahora inmediato conociendo la superficie donde se sitúa dicho precipitado.

En la medida de la actividad alfa total, debido al ^{224}Ra y al ^{226}Ra presente en la muestra, ha de tenerse en cuenta la contribución de los descendientes emisores alfa de cada uno de ellos, que irán creciendo a partir de su progenitor desde el momento de la separación. Así, como se puede observar en las cadenas de desintegración del ^{238}U y del ^{232}Th de las figuras 2.1 y 2.3, el ^{224}Ra tiene cuatro descendientes, ^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Bi y ^{212}Po y el ^{226}Ra tiene tres, el ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po que contribuirán a la medida de la actividad alfa total.

Con una sola medida en el detector proporcional (ver capítulo 4) es posible calcular la actividad alfa total, en Bq/l, presente en un intervalo de tiempo, mediante la expresión;

$$At = \frac{N - F}{60V Rt} \quad (3.1)$$

donde

N= número de cuentas por minuto que produce la fuente

F= fondo del detector

V= volumen de agua

Rt= rendimiento total del proceso

Como indicaremos más adelante (ver capítulo 4), realizando medidas de la muestra en dos intervalos diferentes de tiempo es posible calcular la contribución a la actividad alfa total de cada uno de los isótopos de radio.

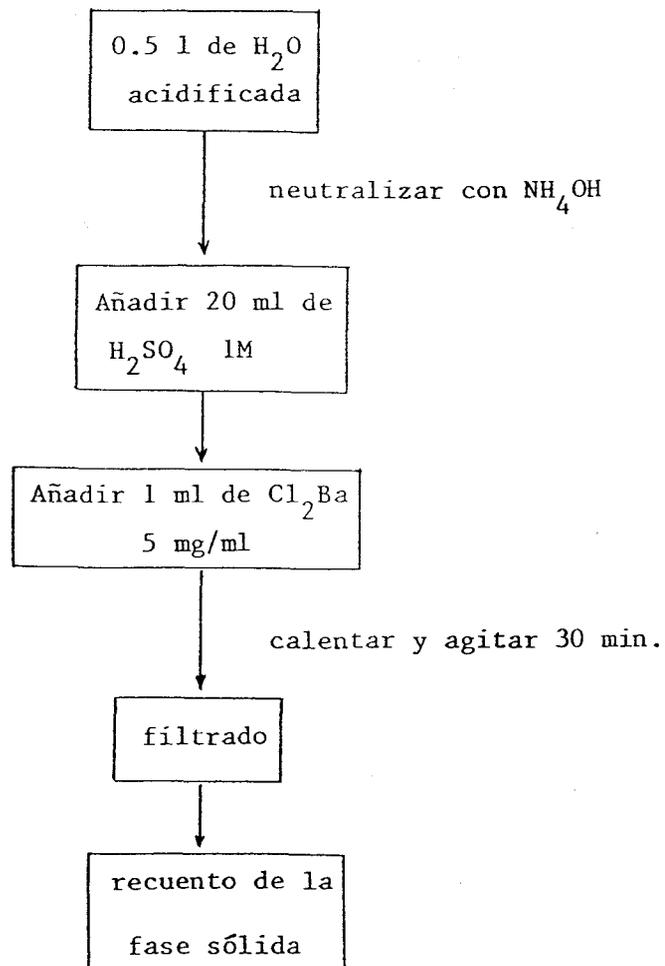


Figura 3.3: Esquema del método radioquímico utilizado para la extracción de Ra en muestras de agua.

3.2.3 Método de emanación gaseosa del ^{222}Rn

Este procedimiento fue puesto a punto por la sección de Física Nuclear del Harwell Laboratory de Gran Bretaña (Ivanovich, 1991), el cual hemos utilizado para la medida de este elemento en algunas muestras de sedimentos y que comentamos brevemente en este parágrafo.

Esta técnica está basada en la determinación del ^{226}Ra a través de la medida de su descendiente el ^{222}Rn . Este radionúclido es un gas noble, emisor alfa monoenergético (5.486 MeV), que posee una semivida de 3.8 días. Así, en un recipiente cerrado alcanza el equilibrio secular con su progenitor en aproximadamente 30 días.

Una vez alcanzado el equilibrio secular, el ^{222}Rn es introducido en una cámara de gas de centelleo la cual es finalmente introducida en el tubo fotomultiplicador del contador de centelleo, descrito en el capítulo 4.

Este método puede ser utilizado tanto para la medida del ^{226}Ra en muestras líquidas como sólidas. En el caso de las primeras, el volumen de agua es evaporado hasta aproximadamente 0.5 l y acidificado con HCl. El sedimento es disuelto según el método que describimos en el siguiente parágrafo y, posteriormente, llevado hasta aproximadamente 0.5 l con HCl 8 M.

Esta solución es introducida en una botella de vidrio y cerrada herméticamente para permitir que el ^{222}Rn alcance el equilibrio secular con su progenitor. Antes de ello, es necesario llevar a cabo una expulsión inicial del ^{222}Rn contenido originalmente en la muestra. Para ello, utilizamos el mismo procedimiento que el llevado a cabo para el llenado de la cámara de centelleo y que describimos brevemente a continuación.

El ^{222}Rn se extrae de la botella haciendo burbujear, durante una hora o más, He (utilizado posteriormente como gas de centelleo) a una presión de 1 atmósfera a través de la muestra. Durante ese tiempo el ^{222}Rn está siendo colectado en una columna de carbón activado (charcoal trap) que se mantiene a una temperatura de -70°C en alcohol isopropílico durante todo el proceso.

En el sistema se sitúan trampas de Drierita con objeto de eliminar las impurezas de CO_2 introducidas en él.

Una vez completado el llenado de la columna de carbón, se saca del alcohol y se le permite alcanzar la temperatura ambiente. Una vez alcanzada esta, se introduce en un horno a 400°C y el Rn es transferido a la cámara utilizando un flujo de He controlado de 0.5 atmósferas.

Una vez llenada la cámara de centelleo es necesario esperar, aproximadamente tres horas, antes de su medida. El objeto de ello es permitir a los radionúclidos descendientes de vida corta alcanzar el equilibrio secular con el ^{222}Rn . Una vez alcanzado el equilibrio secular, la cámara se conecta al tubo fotomultiplicador que se describe brevemente en el capítulo 4.

Más detalles acerca del procedimiento de expulsión de ^{222}Rn pueden verse en la citada referencia.

3.3 Pretratamiento de muestras sólidas

Antes de la aplicación de los métodos radioquímicos expuestos anteriormente para el caso de muestras sólidas es necesario que tanto el U como el Th se encuentren en disolución. Para ello, se realiza una disolución de las muestras (sedimentos o materia en suspensión) mediante los procesos que detallamos a continuación.

3.3.1 Extracción de depositos sólidos de filtros de policarbonato o plásticos

Hemos utilizado para la recolección de la materia en suspensión filtros Nuclepore de policarbonato de 14.2 cm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro. Ya que los filtros plásticos no pueden ser tratados como los filtros de papel debido a la formación de materia gelatinosa, y a que el tratamiento con ácidos calientes produce el mismo efecto, usamos el siguiente procedimiento.

a) Introducimos, en primer lugar, el filtro en un volumen suficiente para cubrirlo en su totalidad, de HCl concentrado. La extracción se facilita si se deja el filtro dentro del ácido durante unas horas.

b) Introducimos el recipiente en un baño de ultrasonidos al menos durante 30 minutos. Si una vez pasado ese tiempo permanece, todavía, algún residuo visible en el filtro repetimos el procedimiento hasta que el filtro quede completamente limpio.

c) Una vez eliminado todo residuo del filtro, extraemos el filtro lavándolo con HNO_3 y añadiéndolo al volumen de HCl hasta formar agua regia.

d) Calentamos lentamente el volumen de agua regia para disolver toda partícula sólida que pudiera existir.

e) Añadimos los trazadores y el portador de Fe, reducimos el volumen mediante evaporación y finalmente aplicamos uno de los métodos químicos expuestos anteriormente para la extracción de U y Th.

3.3.2 Disolución de muestras sólidas

Hemos utilizado dos procedimientos para la disolución de sedimentos. El primero de ellos, bastante simple, es utilizado para muestras no muy complicadas, así como para el tratamiento del residuo sólido posterior a la evaporación hasta sequedad del volumen de las muestras de agua en las que se utilizará el método del tributilfosfato.

Este método consiste, después de la adición de los correspondientes trazadores, en la digestión del sedimento mediante una calcinación húmeda con ácido nítrico y agua regia, llevando la muestra hasta sequedad para finalmente disolver el residuo con HNO_3 8M. Este método es, en algunos casos, suficiente para la total disolución del U y Th presente en la muestra. Sin embargo, en muestras complicadas (alto contenido en metales o elementos químicos pesados) es necesario llevar a cabo una disolución total del sedimento para estar seguro de que todo el U y Th de la muestra

se encuentra en solución. A continuación detallamos los pasos llevados a cabo para una completa disolución del sedimento.

1.- Añadimos a la muestra 10 ml de HNO_3 concentrado y la evaporamos a sequedad.

2.- Añadimos 5 ml de HNO_3 y 10 ml de HCl y evaporamos a sequedad. Repetimos una vez más.

3.- Añadimos 10 ml de HClO_4 y 30 ml de HF y evaporamos a sequedad. Repetimos dos veces más.

4.- Añadimos 5 ml de HNO_3 y evaporamos a sequedad. Repetimos dos veces más.

5.- Si una vez llegado a esta etapa no existe ningún residuo sólido, continuamos en la etapa 7. Si aun existe algún residuo cristalino, situamos el residuo con agua destilada en un vaso de teflón, el cual se introducirá posteriormente en un recipiente de presión. Evaporamos a sequedad y añadimos al residuo 5 ml de HClO_4 junto con 5 ml de HF . Cerramos herméticamente el recipiente de presión y lo introducimos en un horno a 200°C durante 5 horas.

6.- Una vez pasado el tiempo, sacamos el recipiente del horno y lo dejamos enfriar. Lo abrimos y transferimos el residuo al recipiente utilizado anteriormente. Evaporamos a sequedad.

7.- Añadimos a la muestra 30 ml de HClO_4 con objeto de romper los complejos F-Th que se han formado y evaporamos a sequedad.

8.- Añadimos 5 ml de HNO_3 y evaporamos a sequedad.

9.- Finalmente disolvemos el residuo en 10 ml de HNO_3 7M y está listo para la precipitación con amoníaco concentrado.

3.4 Extracción de fases de sedimento

En el capítulo 2 de este trabajo comentamos la importancia de estudiar la asociación de cada radionúclido a una determinada componente del sedimento. Nosotros hemos llevado a cabo la separación de seis diferentes componentes en el sedimento, divididas en fases secundarias (fases no residuales), las cuales toman parte en los procesos interactivos con la fase líquida, y fases primarias (fases residuales). Estas últimas no interaccionarán con la fase líquida a corto y medio plazo en las condiciones normales encontradas en la naturaleza. Además de estas seis hemos extraído una séptima componente, la fase orgánica, de una manera no secuencial, para lo cual se utiliza una nueva cantidad de muestra.

Exponemos a continuación el proceso llevado a cabo en la extracción de cada una de estas fases, cuyo significado e importancia hemos expuesto en el capítulo 2 de este trabajo. Estos procedimientos están basados en A. Tessier et al, 1979 y han sido puestos a punto para la extracción de U y Th en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña por el grupo de M. Ivanovich.

Así, hemos extraído seis fases secuenciales :

- F1 - U/Th producido por intercambio iónico con la fase líquida.
- F2 - U/Th adsorbido en material húmico y/o óxidos amorfos.
- F3 - U/Th presente en los carbonatos.
- F4 - U/Th coprecipitado con oxihidróxidos amorfos de manganeso y hierro.
- F5 - U/Th presente en oxihidróxidos cristalinos de manganeso y hierro.
- F6 - U/Th dentro de minerales primarios.

A continuación pasamos a describir detalladamente el proceso llevado a cabo en 2 ó 3 g de muestra para la extracción de cada una de las fases y que ha sido realizado en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña.

F1 - Añadimos a la muestra 50 ml de Cl_2Mn 1M (O'Connor et al, 1975) a $\text{pH}=7.0$ y agitamos durante una hora a temperatura ambiente. Después, centrifugamos y separamos el sobrenadante. Añadimos al residuo 30 ml de H_2O destilada, centrifugamos y añadimos el sobrenadante al anterior.

El sobrenadante se acidifica con aproximadamente 2 ml de HCl concentrado y se añaden los correspondientes trazadores y el portador de hierro. Precipitamos con amoníaco concentrado a $\text{pH}\sim 8.0-8.5$, teniendo cuidado de que el manganeso no precipite ($\text{pH}=9$) ya que produciría un gran precipitado de color blanco. Una vez recogido el precipitado se continua en el camino usual para la extracción de U y Th.

F2 - Añadimos al residuo procedente de la etapa anterior, 30 ml de pirofosfato de sodio 0.1M (Tessier et al, 1979) ajustado a $\text{pH}=9.8$ con hidróxido de sodio 0.1M, y agitamos la muestra durante 1 hora. Separamos el sobrenadante por centrifugación y repetimos con una nueva cantidad de pirofosfato, agitando durante 1 hora. Separamos el sobrenadante y lo añadimos al anterior. Añadimos 30 ml de H_2O destilada, centrifugamos y añadimos el sobrenadante al anterior.

Trazamos el sobrenadante y añadimos el portador de hierro, evaporando hasta sequedad. Añadimos 20 ml de HNO_3 junto con 20 ml de HClO_4 y calentamos tapando el recipiente hasta que la solución tome un color pálido. Evaporamos a sequedad y finalmente disolvemos el residuo con 30 ml de HCl y 30 ml de H_2O destilada. Precipitamos teniendo en cuenta el procedimiento descrito anteriormente para muestras que contengan fosfatos.

F3 - Añadimos al residuo de la fase anterior 30 ml de reactivo de Morgan (ver apéndice) y agitamos durante 6 horas (Tessier et al, 1979 y Nissenbaum, 1972). Centrifugamos y reservamos el sobrenadante. Añadimos 30 ml de H_2O destilada,

centrifugamos y añadimos el sobrenadante al anterior.

Trazamos y añadimos el portador de hierro. Evaporamos cuidadosamente hasta sequedad. Añadimos 20 ml HNO_3 y 20 ml de HClO_4 y calentamos (mantener tapado) hasta que la solución tome un color pálido. Evaporamos a sequedad. Disolvemos el residuo con 50 ml de HCl y 50 ml de H_2O destilada.

Precipitamos con amoníaco concentrado y continuamos en el camino usual.

F4 - Añadimos al residuo de la fase anterior 50 ml de oxalato ácido de Tamm (ver apéndice) y agitamos la muestra durante 4 horas en la oscuridad (McKeague et al, 1966). Pasadas las cuatro horas, centrifugamos la muestra lo más rápidamente posible para minimizar la exposición a la luz y reservamos el sobrenadante para el análisis. Añadimos otros 30 ml del oxalato y agitamos en la oscuridad durante aproximadamente media hora. Centrifugamos y añadimos el sobrenadante al anterior. Añadimos 30 ml de H_2O destilada, centrifugamos y añadimos el sobrenadante a los anteriores. Trazamos el sobrenadante y añadimos el portador de hierro.

Evaporamos el sobrenadante cuidadosamente hasta la completa sequedad. Añadimos al residuo 20 ml de HNO_3 y 20 ml de HClO_4 y calentamos hasta que la solución tome un color pálido (mantener tapado). Finalmente evaporamos a sequedad. Disolvemos el residuo en 30 ml de HCl concentrado y entre 50 y 100 ml de H_2O destilada, calentando si es necesario. Precipitamos con amoníaco concentrado y continuamos en el camino usual.

F5 - Añadimos al residuo de la fase anterior 30 ml de reactivo de Coffin (ver apéndice) junto con 1.5 g de disulfato de sodio y agitamos durante 1 hora (Coffin, 1963 y Anderson et al, 1970). Centrifugamos y separamos el sobrenadante. Si el residuo no está completamente libre de hierro (debería ser blanco o gris) añadimos una nueva cantidad de reactivo de Coffin. Centrifugamos y añadimos el sobrenadante al anterior. Lavamos el residuo con 30 ml de H_2O destilada y añadimos el sobrenadante al anterior.

Trazamos, añadimos el portador de hierro y evaporamos a sequedad. Añadimos gota a gota HNO_3 concentrado hasta que la efervescencia cese. Evaporamos a sequedad. Añadimos 20 ml de HNO_3 y 20 ml de HClO_4 y calentamos manteniendo la solución tapada hasta que tome un color pálido. Evaporamos a sequedad y disolvemos el residuo en 20 ml de HCl y 20 ml de H_2O destilada.

Finalmente precipitamos con amoníaco concentrado y continuamos en el camino usual.

F6 - La última fase secuencial es tratada al igual que las muestras de sedimentos. Primero se lleva a cabo su disolución y finalmente se lleva a cabo el método para la extracción de U y Th.

Como ya indicamos hemos llevado a cabo la extracción de una séptima fase, fase orgánica, para la cual utilizamos una nueva cantidad de muestra. El procedimiento es el siguiente;

F7 - Tomamos una nueva cantidad de muestra (2 ó 3 gramos) y le añadimos 50 ml de solución al 1% de hidróxido de sodio (Ivanovich, 1990). Calentamos la solución durante aproximadamente 1 hora. Dejamos enfriar, centrifugamos y separamos el sobrenadante. Lavamos el residuo con 30 ml de H₂O destilada y añadimos el sobrenadante al anterior. Situamos el sobrenadante en un recipiente de platino y reducimos lentamente a sequedad. Una vez completamente seco situamos el recipiente en un horno durante 4 horas a 500°C. Una vez pasado el tiempo disolvemos el residuo con agua destilada, añadimos 10 ml de HNO₃, trazamos y añadimos el portador de hierro. Finalmente precipitamos con amoníaco concentrado y continuamos según el camino usual.

Capítulo 4

Calibración y puesta a punto de los sistemas de medida

4.1 Introducción

Para la medida de los isótopos de U, Th y Po mediante espectrometría alfa, hemos utilizado detectores semiconductores situados en una cámara cuádruple, Canberra Quad alpha spectrometer modelo 7404, conectada a un Mixer/Router modelo 8222 A, el cual reparte los impulsos procedentes de cada detector a diferentes regiones del analizador multicanal, Canberra Series 35 plus, al que va finalmente conectado. Dicha cámara consta de una fuente de alta tensión y de amplificadores asociados a cada detector y está conectada a un sistema de vacío con objeto de evitar la pérdida de energía de las partículas alfa entre la fuente y el detector. Un esquema del sistema de espectrometría alfa se muestra en la figura 4.1.

Para la medida de los isótopos de radio, ^{224}Ra y ^{226}Ra , en el precipitado de $\text{SO}_4\text{Ba-Ra}$, hemos utilizado un detector proporcional de flujo de gas PR (90% de Argon y 10% de Metano). Dicho contador consta de un detector principal, para la medida de la muestra, cilíndrico, de 57 mm de diámetro y 6.4 mm de altura, protegido por otro detector proporcional (detector de guarda) de gas PR confinado de 14.6 x 16.2 x 1 cm en anticoincidencia con el principal, descritos en García-Montaño, 1981, García-León, 1983, y García-León et al, 1984, y cuyo esquema mostramos en la figura 4.2. En dichas referencias se estudian las condiciones de trabajo de dicho contador, las cuales hemos utilizado en este trabajo.

Finalmente, para la medida del ^{226}Ra mediante la técnica de emanación gaseosa del ^{222}Rn hemos utilizado un contador de centelleo, puesto a punto por el grupo de M. Ivanovich en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña y que describimos brevemente en la sección 4.3.

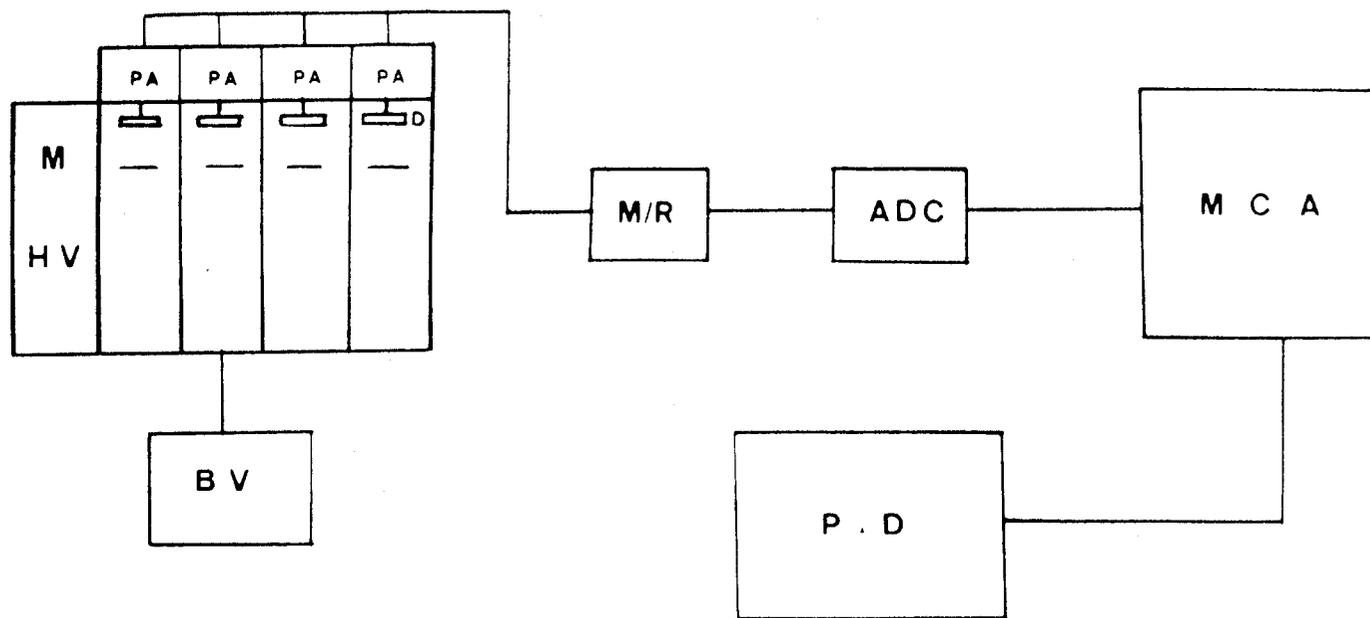


Figura 4.1: Esquema del sistema de espectrometría alfa.

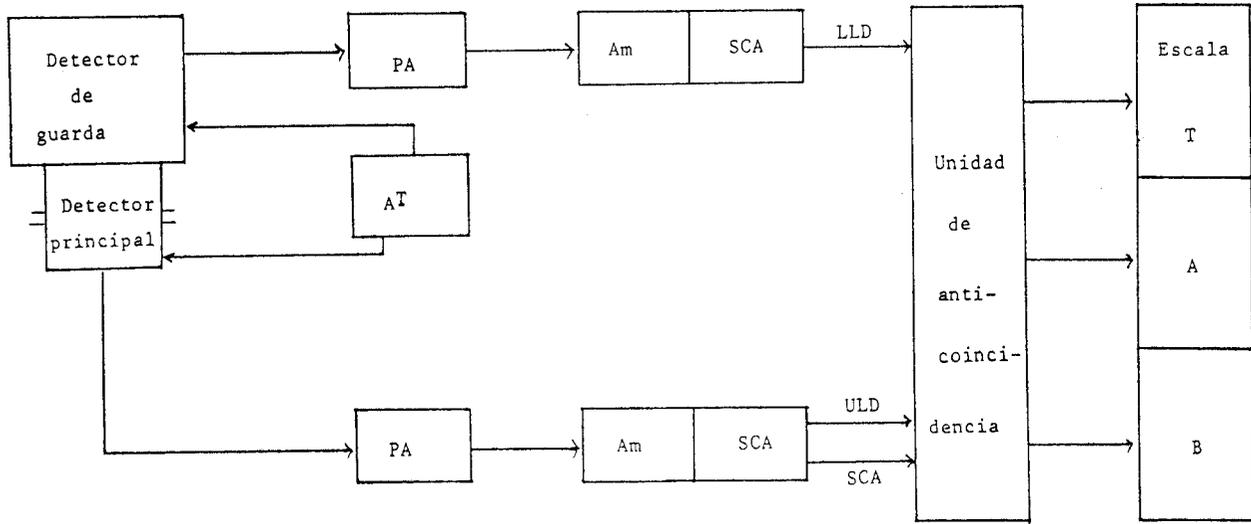


Figura 4.2: Esquema del detector proporcional.

4.2 Calibración del sistema de espectrometría alfa

Como ya hemos indicado la espectrometría alfa nos permite distinguir las energías de diferentes emisiones alfa procedentes de una muestra.

En la situación ideal, al llegar partículas alfa de una energía determinada a la zona de depleción del detector cada una de ellas producirá la misma cantidad de pares electrón-hueco, los cuales serán amplificados de igual forma a su entrada en el amplificador dando lugar a pulsos de tensión que tendrán el mismo tamaño y que, por tanto, se situarán en el mismo canal produciendo un espectro como el de la figura 4.3.

Sin embargo, en la realidad, tienen lugar una serie de fenómenos que dan lugar a que el espectro tenga un aspecto bien diferente al presentado en dicha figura. De hecho, se produce el ensanchamiento y deformación asimétrica del espectro, obteniéndose, por tanto, un pico cuya anchura a mitad de altura caracteriza la resolución del detector, es decir su capacidad como espectrómetro.

Estos fenómenos han sido ampliamente estudiados en García-Tenorio, 1983, y damos aquí las contribuciones más relevantes al ensanchamiento del pico.

-Ensanchamiento debido a la dispersión en el número de colisiones nucleares que dependerá del medio en el que incidan las partículas y de la partícula que entra a dicho medio.

-Ensanchamiento debido a las fluctuaciones en el número de pares electrón-hueco creados por las partículas alfa en la zona de depleción.

-Ensanchamiento debido al funcionamiento de la cadena electrónica asociada al detector.

-Ensanchamiento debido al espesor de la muestra, producido por la autoabsorción de las partículas que provienen de zonas profundas de la muestra.

-Ensanchamiento debido a la zona muerta del detector, la cual tienen que atravesar las partículas alfa antes de llegar a la zona de depleción. En este apartado cabe, también, considerar el ensanchamiento debido a un vacío no correcto en la cámara de detección.

De todos estos parámetros sólo podemos actuar sobre los tres últimos ya que los dos primeros son inherentes a la interacción de la partícula cargada con la materia semiconductor.

Para minimizar el tercer parámetro se requiere una electrónica lo más depurada posible. En cuanto al cuarto parámetro, dependerá del método químico utilizado para la obtención de muestras lo más finas posibles.

Los tres primeros producirán un ensanchamiento simétrico del espectro a ambos lados del máximo, sin embargo los dos últimos, debido a la pérdida de energía de las partículas alfa, provocan un ensanchamiento asimétrico del espectro, produciendo un desplazamiento del máximo a zonas más bajas y apareciendo en dicho espectro una cola de baja energía.

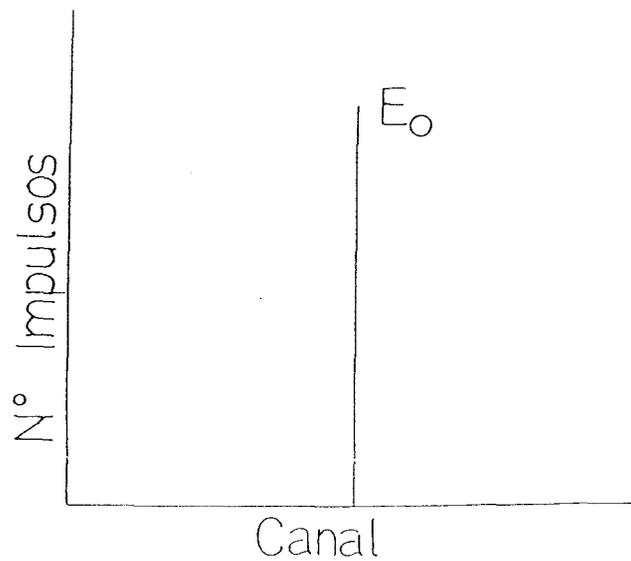


Figura 4.3: Espectro ideal de una radiación alfa monoenergética.

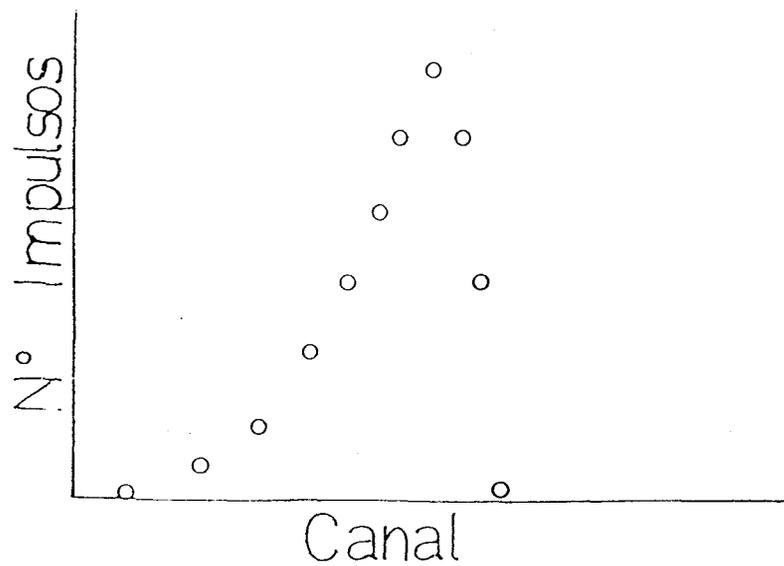


Figura 4.4: Espectro real de una radiación alfa monoenergética.

Todos estos efectos hacen que el espectro producido por la detección de partículas alfa de una energía determinada tenga una forma similar al de la figura 4.4.

Para poner a punto nuestros detectores semiconductores para espectrometría alfa, es necesario determinar los valores idóneos de los parámetros del sistema de detección para sacar una mayor información del espectro. En general, ello implica obtener una alta eficiencia de detección para la medida de bajas actividades y una buena resolución en energías, para poder identificar emisiones alfa de energía muy próxima.

Hemos utilizado cuatro detectores semiconductores, ya de barrera o de implantación iónica, todos ellos con una zona de depleción de $100 \mu\text{m}$ y con áreas de 450 ó 600 mm^2 .

Los parámetros variables del sistema espectrométrico de la figura 4.1 son:

1. Ganancia de amplificación.
2. Voltaje de la fuente de alta tensión.
3. Distancia entre la muestra y el detector.
4. Grado de presión de vacío en la cámara de detección, para evitar pérdidas de energía de las partículas alfa entre la muestra y el detector.

La ganancia de amplificación nos indica el valor en que se ven aumentados los pulsos de carga que entran en el amplificador. Según sea su valor así será la altura de los pulsos producidos y en consecuencia la zona donde se sitúan los picos alfa. Dicho valor ha sido regulado en la cámara cuádruple con objeto de obtener picos suficientemente separados para la medida de emisiones alfa de energías muy próximas.

En Martínez-Aguirre, 1990, se estudió cómo la posición del canal del máximo del pico aumenta con la tensión de polarización aplicada a la zona de depleción del detector. Esta diferencia en la posición del máximo para diferentes tensiones, nos indica una diferencia de altura en los impulsos que llegan al analizador multicanal y, por tanto, una diferencia en la cantidad de carga recolectada en los electrodos adosados al detector. La diferencia se debe fundamentalmente a los efectos de recombinación de pares electrón-hueco a bajas tensiones. Así, nosotros hemos aplicado a cada uno de los detectores la tensión máxima recomendado por el fabricante (entre 40 y 70 V , dependiendo del detector), con objeto de minimizar dicho efecto.

Con objeto de obtener una alta eficiencia de detección, necesaria para la medida de bajas actividades, hemos utilizado una distancia muestra-detector de 5mm . En Martínez-Aguirre, 1990 se demostró que la variación en la distancia muestra-detector no produce cambios en la posición del máximo del pico para una presión de vacío de 0.1 Torr , lo cual nos indica que a tal presión no existe pérdida apreciable de energía en el camino de la muestra al detector.

En García-Tenorio, 1983, se estudia la relación entre la ganancia de amplificación y el canal donde se sitúa el máximo del pico para una emisión alfa de una energía fija, encontrando que esta es de tipo lineal. De la misma forma, para una ganancia de amplificación fija la relación entre las energías de las partículas alfa y el canal del

máximo del pico donde se sitúan es también lineal. Esta es la denominada recta de calibración en energías y nos sirve para la medida de la energía de radiaciones alfa de muestras desconocidas y viene dada por la expresión;

$$E = mC + n \quad (4.1)$$

siendo

E = energía de la partícula alfa

m = pendiente de la recta de calibración

C = canal del máximo del pico producido por dicha emisión alfa

n = ordenada en el origen de la recta de calibración

Hemos determinado esta recta de calibración, con las condiciones anteriormente indicadas, para cada uno de los detectores. Para ello hemos utilizado una muestra de U natural.

Una vez obtenidas dichas rectas y conociendo el canal donde se sitúa el máximo del pico en el espectro de una muestra analizada, sin más que introducir su valor en la correspondiente recta de calibración, podemos conocer la energía de dicha emisión y por tanto identificar el radionúclido del que proviene dicha emisión.

Una vez identificado el radionúclido del que proviene la emisión alfa podemos calcular la actividad de dicho radionúclido en la muestra. Ella será proporcional a la integral del área bajo el pico y viene dada por la expresión:

$$A = \frac{I}{tRq\epsilon} \quad (4.2)$$

siendo

I= Integral del pico de interés restándole el fondo del detector.

t= tiempo de medida de la muestra.

ϵ = eficiencia de recuento del detector.

Rq= rendimiento químico de preparación de la muestra.

La eficiencia de recuento nos da el tanto por ciento de partículas alfa emitidas por la muestra y que dan una señal en el detector, es decir, que son contadas, parámetro necesario para el cálculo de la actividad del radionúclido presente en la muestra.

Para nuestras condiciones de trabajo, ϵ no depende de la energía de las partículas α y para calcularla hemos preparado una muestra patrón de ^{239}Pu por evaporación lenta sobre una plancheta de acero inoxidable.

Así, conociendo la actividad evaporada de la muestra y suponiendo que el rendimiento químico de preparación de la muestra es del 100%, podemos calcular el valor de la eficiencia para unas condiciones determinadas, utilizando la fórmula 4.2.

En A. Martínez, 1990 se demostró que la eficiencia de detección no cambia apreciablemente al hacer variar la tensión aplicada al detector. Esto nos indica que todas las partículas alfa que llegan al detector producen un impulso suficientemente alto para ser contado (los efectos de recombinación no son muy grandes) dando lugar a que la integral bajo el pico no se modifique por la variación en la tensión aplicada, contándose en todos los casos el mismo número de partículas.

Sin embargo podemos observar que, por razones de ángulo sólido, la variación en la distancia entre la muestra y el detector produce cambios significativos en el valor de la eficiencia de recuento. Y la razón es que, a medida que aumenta la distancia, el ángulo sólido subtendido entre la muestra y el detector disminuye, con lo que lógicamente disminuye la fracción de partículas que alcanzan el detector. Así, a grandes distancias sólo serán contadas aquellas partículas que lleven trayectorias perpendiculares dando lugar a una disminución en la eficiencia de recuento (García-Tenorio, 1983).

En consecuencia, hemos elegido la distancia más pequeña (5 mm) como la idónea para nuestras medidas y con la que se obtiene una alta eficiencia de detección y una aceptable resolución (ver figura 4.5). Hemos obtenidos valores de la eficiencia de detección entre 20 y 30%, dependiendo del detector.

Una vez obtenidos los valores de la eficiencia de detección para la medida de nuestras muestras de baja actividad, podemos ya calcular la actividad de cada isótopo contenida en la muestra sin más que utilizar la fórmula (4.2).

Sin embargo, no es estrictamente necesario aplicar dicha ecuación para el cálculo de actividades. En efecto, Si A_i es la actividad del isótopo de interés (de U, Th o Po) en una muestra real

$$A_i = \frac{I_i}{t\epsilon Rq} \quad (4.3)$$

donde el significado de la notación es obvio (ver ecuación 4.2).

Por otra parte, la actividad, A_t , del trazador correspondiente (^{232}U o ^{236}U , ^{229}Th y ^{208}Po) que es conocida, será igualmente

$$A_t = \frac{I_t}{t\epsilon Rq} \quad (4.4)$$

Así, suponiendo ϵ y Rq igual para todos los isótopos del mismo elemento químico, se tiene para las actividades desconocidas, A_i , que

$$A_i = \frac{I_i}{I_t} A_t \quad (4.5)$$

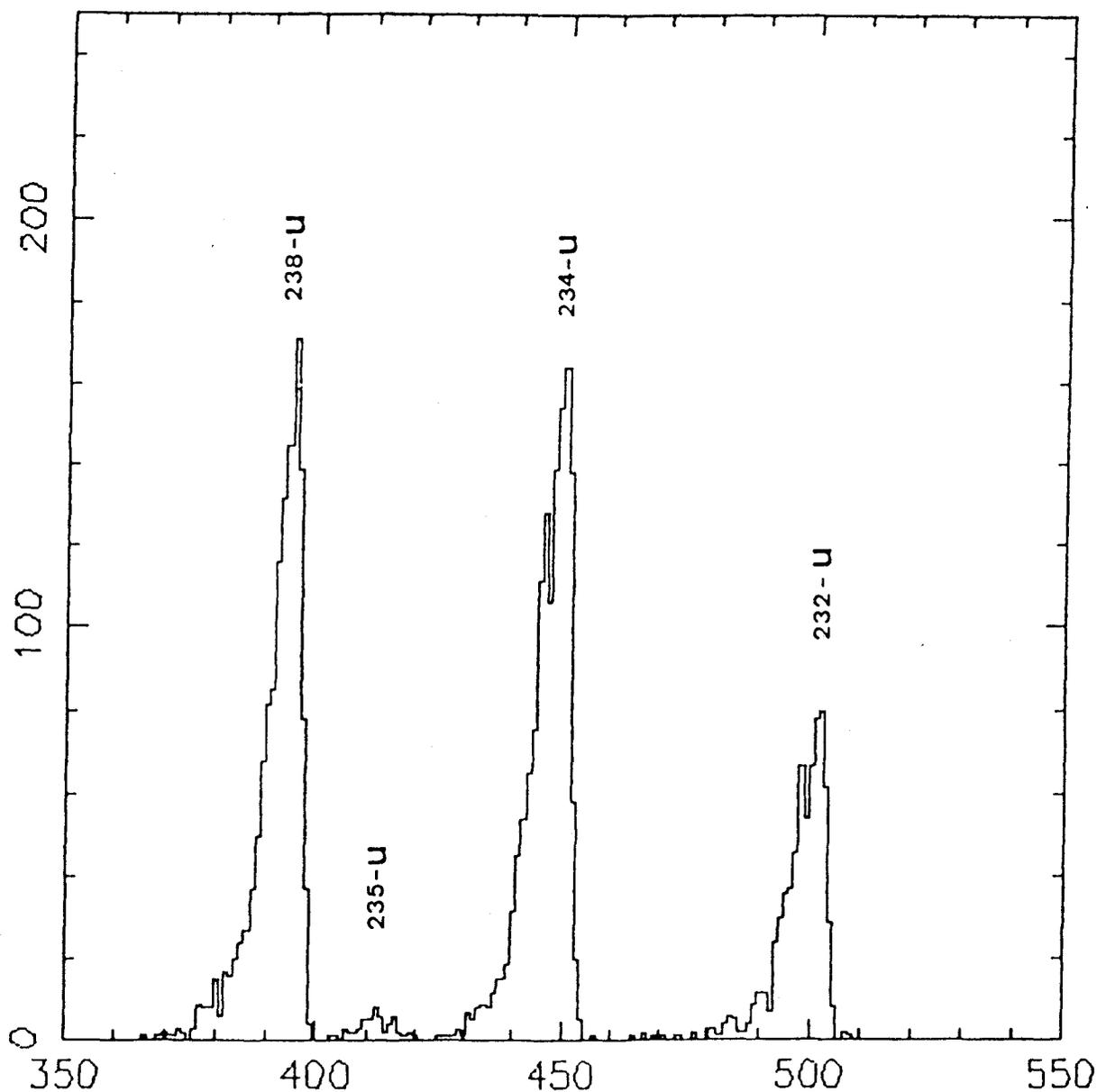


Figura 4.5: Espectro alfa de una muestra real de U obtenido con un detector de implantación iónica de 600 mm^2 de área activa.

donde i representa el radionúclido cuya actividad se quiere medir. Con estas expresiones se evita tener que conocer ϵ para calcular la actividad.

En algunos casos, fundamentalmente para U y Th, es útil dar los resultados de la medida en valores de masa (μg). Ello se hace sin más que convertir la actividad de un elemento en la muestra en gramos del elemento en la misma, según las siguientes expresiones;

$$[U] = 0.0811A_{238} \quad (4.6)$$

siendo

$[U]$ = masa de U en μg
 A_{238} = Actividad del isótopo ^{238}U en mBq

$$[Th] = 0.2436A_{232} \quad (4.7)$$

siendo

$[Th]$ = masa de Th en μg
 A_{232} = Actividad del isótopo de ^{232}Th en mBq

4.3 Calibración del detector proporcional

Como ya indicamos en el capítulo 3, mediante el detector proporcional de flujo de gas y utilizando la fórmula (3.1) es posible calcular la actividad alfa total presente en un intervalo de medida determinado.

En el rendimiento total incluimos tanto el rendimiento de recuento, que depende de la geometría de recuento, de la absorción y de la autoabsorción de las partículas alfa, como el rendimiento químico. A falta de un radioisótopo adecuado que permitiese determinar este último rendimiento, mediante un procedimiento de trazador interno, hemos optado por determinar el rendimiento total en función del espesor másico de las muestras, una vez fijada la geometría de recuento.

Debido a que nuestras muestras han sido preparadas en diferentes períodos de tiempo, el detector proporcional ha sido re-calibrado durante cada uno de ellos y los espesores utilizados para la calibración han dependido de los espesores obtenidos en las muestras reales.

Para las re-calibraciones, hemos preparado, con el mismo procedimiento químico descrito en el capítulo 3, muestras con actividad conocida de ^{226}Ra , y así hemos construido una curva empírica rendimiento total-espesor másico de la muestra.

El cálculo del rendimiento total no es simple, puesto que al contar la radiación alfa, procedente de las muestras de calibración, debe tenerse en cuenta la producida por los descendientes del ^{226}Ra . Por tanto, para encontrar la actividad recuperada de ^{226}Ra han de usarse las ecuaciones de Batemann para las cadenas radiactivas. Nosotros hemos seguido dicho procedimiento (Morón, 1984) para obtener el cálculo del rendimiento total de las muestras de calibración.

Por otra parte, con objeto de tener una expresión práctica para R_t como función del espesor másico de las muestras, hemos ajustado los datos a una línea recta. Dichos ajustes se ha realizado sin ningún prejuicio teórico previo. Damos a continuación, como ejemplo, una de las rectas que se han obtenido

$$R_t(\%) = 27.71 - 9.32e$$

siendo R_t el rendimiento total en % y e el espesor másico de las muestras en mg/cm^2 . En tal recta se obtuvo un coeficiente de regresión r^2 de 0.99596.

Como es obvio, estas curvas se usarán para obtener R_t en muestras reales, mediante interpolación con un e conocido.

En muestras reales, sin embargo, nos interesa distinguir las contribuciones de ^{224}Ra y ^{226}Ra de entre la radiación alfa total medida en la fracción de isótopos de Ra.

Como se demuestra en Morón, 1984, esto se puede obtener realizando dos medidas de la muestra, en dos instantes distintos, y aplicando las ecuaciones de Batemann para las dos cadenas, la del ^{224}Ra y la del ^{226}Ra .

En la práctica, el problema se simplifica, puesto que la semivida del ^{224}Ra , 3.63 días, es pequeña. Así, tras unos 20 días, unas 5 semividas del ^{224}Ra , él y su cadena habrán desaparecido de la muestra. Por otra parte, observando la cadena del ^{226}Ra , es posible ver que, tras ese mismo período de tiempo, los descendientes del ^{226}Ra habrán alcanzado el equilibrio secular con él. En ese instante, la actividad alfa de la muestra real es cuatro veces la del ^{226}Ra .

En consecuencia, bastan una medida, inmediatamente después de la preparación de la muestra, y otra, tras unos 20 días, para conocer las actividades de ^{224}Ra y ^{226}Ra .

Más detalles del procedimiento de medida y de cálculo se pueden ver en la citada Referencia.

4.4 Detector de centelleo

El sistema de centelleo utilizado para la medida de la radiación alfa emitida por el ^{222}Rn y que fue realizada en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña, consiste en una cámara de gas de centelleo que utiliza gas He como material centelleante, la cual se acopla a un tubo fotomultiplicador que transforma la luz emitida por este gas en fotoelectrones. Estos fotoelectrones son multiplicados en los dínodos para dar lugar a un pulso de carga útil, los cuales son, finalmente, colectados en el ánodo y contados en una escala adosada al fotomultiplicador.

La detección de la radiación ionizante a partir del destello luminoso producido a su paso a través de ciertos materiales es una de las técnicas más antiguas (Knoll, 1979).

La técnica de recuento con gases centelleantes es menos convencional, pero ciertamente válida. Ciertos gases de alta pureza (inorgánicos) pueden ser muy útiles como medio de centelleo. Los gases nobles han sido los más utilizados y dentro de ellos principalmente el xenon y el helio. El mecanismo que da lugar al fotón de centelleo es muy simple. La radiación incidente da lugar a la producción de moléculas de gas excitadas, a su paso a través del medio. Cuando estas moléculas regresan a su estado fundamental, a través de diferentes procesos, emiten fotones, cuya energía se encuentra, normalmente, en la región ultravioleta del espectro. Consecuentemente debe utilizarse o un fotomultiplicador sensible a la luz ultravioleta o bien una pequeña concentración de un segundo gas, tal como nitrógeno, para convertir esta luz ultravioleta en luz visible. Debido a la gran variedad de caminos paralelos de desexcitación que compiten, la eficiencia de centelleo del gas es, característicamente, bastante baja. Sin embargo, la transición tiene lugar en un tiempo muy corto, típicamente de unos pocos nanosegundos o menos, y así, estos detectores son muy rápidos.

Además de la rapidez en la respuesta, el gas de centelleo tiene la ventaja de su fácil variabilidad en el tamaño, la forma y el poder de frenado de la radiación

incidente. Son, también, inusualmente lineales en un amplio rango de energías y de poder de frenado. Por otra parte, su bajo poder de frenado, limita su aplicación a partículas alfa, fragmentos de fisión y otras partículas cargadas pesadas.

Nosotros hemos utilizado uno de estos sistemas para la medida de la emisión alfa del ^{222}Rn . El gas emanado de la muestra que se analiza se introduce en la cámara de centelleo. Junto al ^{222}Rn se encontrarán presentes sus descendientes emisores alfa, ^{218}Po y ^{214}Po , que contribuirán a la medida de actividad alfa total. Por ello, antes de la medida de la muestra es necesario esperar aproximadamente tres horas, con objeto de permitir que éstos alcancen el equilibrio secular con su progenitor. De esta forma, la actividad medida será tres veces la actividad correspondiente al ^{222}Rn . Una vez obtenido el contenido en ^{222}Rn de la muestra, el cual estaba inicialmente en equilibrio secular con el ^{226}Ra , es posible calcular el contenido en ^{226}Ra en la misma. Para ello, es necesario tener en cuenta la pérdida de ^{222}Rn debido a su propio decaimiento radiactivo (3.825 días) desde el instante de la separación. La construcción y puesta a punto de este sistema fue realizada por el grupo del Harwell Laboratory.

Capítulo 5

Radiactividad Natural en Agua de Lluvia

5.1 Introducción

No existe mucha información acerca de la presencia de isótopos de U y Ra en la atmósfera. Sakuragi et al, 1983, y Kuroda et al, 1984, estudiaron la concentración de U en muestras de agua de lluvia recogida en Fayetteville, Arkansas, en el período entre Abril y Mayo de 1980. Encontraron valores anómalos en las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ que atribuyeron a la explosión del satélite soviético Cosmos-94 sobre Canadá el 24 de Enero de 1978. Además, en estos y en Essien et al, 1985, se encuentra un incremento en la concentración de ^{238}U en agua de lluvia recogida en la misma zona y que relacionaron con la erupción del volcán St. Helena el 18 de Mayo de 1980. Por otra parte, Matsunami et al, 1977 y 1978, encontraron, también, concentraciones anómalas en muestras de agua de lluvia recogidas durante los años 1969, 1970, 1971 y 1974, producidas por las explosiones nucleares francesas en el Pacífico Sur. En el caso del Ra, no disponemos sobre datos realizados en otros trabajos.

La escasez general de datos de U y Ra en agua de lluvia así como el estudio de las consecuencias radiológicas de la presencia de tales radionúclidos en la atmósfera, nos ha inducido a realizar este estudio.

En ausencia de fuentes ocasionales como explosiones nucleares, erupciones volcánicas, operación de centrales térmicas, etc, el origen de tales radionúclidos en la atmósfera está relacionado con la presencia de los mismos en los suelos circundantes a la zona de estudio, y factores tales como la resuspensión y el transporte por el viento contribuyen a su diseminación en el medio atmosférico.

Desde el punto de vista del impacto radiológico es obvia la importancia de conocer las concentraciones de U y Ra en la atmósfera, puesto que su incorporación a las vías respiratorias del ser humano es directa.

Los datos que presentamos aquí pretenden contribuir al escaso archivo general sobre radiactividad natural en la atmósfera, así como aportar algunos elementos para conocer el comportamiento atmosférico de los radionúclidos mencionados. De estos resultados se podría deducir la trascendencia radiológica de su presencia en la atmósfera de nuestra zona de estudio.

Para ello hemos medido isótopos de U y Ra en muestras de agua de lluvia tomadas en la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla (Martínez-Aguirre et al, 1990, y Morón et al, 1988). Estas se han recogido con un embudo de 1 m² de área conectado a recipientes de polietileno de unos 25 l de capacidad. El agua, tras su recolección, es inmediatamente acidulada con HNO₃ hasta pH 2-3 para su conservación, como se describió anteriormente. Ya que el área de Sevilla es seca las muestras analizadas estaban compuestas de diferentes lluvias. En cada muestra apuntamos los días que llovió hasta completarse el volumen del recipiente.

Para el análisis, utilizamos volúmenes entre 0.5 y 5 litros de agua de lluvia, los cuales fueron filtrados a través de filtros Millipore de 0.45 μm de tamaño de poro. El filtrado fue tratado primeramente para el análisis de los isótopos de Ra mediante el método descrito en el capítulo 3 para muestras de agua y el agua restante se utiliza para la medida de los isótopos de U, mediante uno de los métodos descritos anteriormente en el mismo capítulo 3.

5.2 U y Ra en agua de lluvia

Hemos analizado muestras de agua de lluvia recogidas durante el período de Octubre de 1986 a Mayo de 1988, así como una muestra de Enero de 1984 y otra de Enero de 1985 y estudiado el comportamiento de los isótopos de U y Ra a lo largo de dicho intervalo de tiempo.

En las columnas 1 y 2 de la tabla 5.1 identificamos y describimos respectivamente las muestras. Como ya indicamos, debido a que nuestro área es seca, las muestras están en su mayoría compuestas de diferentes lluvias. Así, por ejemplo, la muestra L2 está compuesta de las lluvias caídas desde el 7 al 18 de Enero de 1985, la muestra L8 de las ocurridas desde el 14 al 29 de Enero de 1987. Esta es la forma de interpretar la columna 2 de la tabla 6.

Las actividades específicas de los isótopos de uranio en agua de lluvia vienen dadas en las columnas 3 y 4 de la tabla 5.1. Se observan valores de actividad de ²³⁸U que varían entre 1 y 11 mBq/l apareciendo dos picos bien definidos alrededor de 20 mBq/l para las muestras L14 y L22.

En la columna 5 de la tabla 5.1 presentamos el contenido de uranio (en μg/l) en el agua de lluvia. Para aclarar la evolución de la concentración de U atmosférico con el tiempo, hemos representado en la figura 5.1 dicha concentración en función de la fecha de la toma de la muestra. Conjuntamente damos, también, en dicha figura, la precipitación lluviosa en l/m² para cada mes de los años representados,

código	Fecha recogida	^{238}U	^{234}U	[U]	^{226}Ra	^{224}Ra
L1	Dic 83-En 84	10.8±1.5	9.9±1.4	0.87±0.12	5.4±0.5	5.5±0.7
L2	7 a 18 En 85	3.0±0.6	2.8±0.5	0.24±0.05	3.5±0.4	1.8±0.3
L3	18 Oc a 13 Nov	9.0±1.0	10.5±1.1	0.72±0.08	17.3±0.9	N.D.
L4	13 Nov	1.1±0.4	1.3±0.4	0.09±0.03	N.M.	N.M.
L5	8 a 13 Dic	7.5±0.9	6.5±0.8	0.60±0.07	16.1±0.9	1.9±0.2
L6	8 a 9 En	8.0±1.2	13.5±1.5	0.64±0.10	N.M.	N.M.
L7	12 a 13 En	4.0±0.9	3.6±0.9	0.32±0.07	3.4±0.3	N.D.
L8	14 a 29 En	4.6±0.5	4.9±0.5	0.37±0.04	14.8±0.8	N.D.
L9	29 En a 2 Fe	2.5±0.2	2.4±0.2	0.20±0.02	4.5±0.2	N.D.
L10	2 a 12 Fe	2.8±0.2	2.4±0.2	0.22±0.02	3.7±0.1	0.9±0.4
L11	21 a 24 Fe	3.2±0.8	6.7±0.9	0.26±0.06	10.2±0.5	N.D.
L12	24 Fe a 2 Ab	9.6±1.1	10.9±1.1	0.77±0.09	17.9±0.9	4.2±0.4
L13	3 a 5 Ab	1.6±0.3	1.8±0.4	0.13±0.02	4.5±0.4	N.D.
L14	8 a 9 Oc	22.5±4.1	20.6±3.7	1.81±0.33	16.6±0.9	1.5±0.1
L15	22 a 24 Oc	1.4±0.4	1.2±0.3	0.11±0.03	6.9±0.6	2.6±0.3
L16	3 Nov a 3 Dic	3.9±0.5	3.6±0.5	0.31±0.04	10.6±0.7	N.D.
L17	4 a 8 Di	N.M.	N.M.		3.6±0.4	0.5±0.1
L18	14 a 15 Di	1.6±0.4	1.7±0.4	0.13±0.03	N.M.	N.M.
L19	18 Di a 5 En	4.4±0.7	4.1±0.7	0.35±0.06	7.6±0.6	0.5±0.1
L20	13 En	1.3±0.1	1.4±0.1	0.10±0.01	4.3±0.5	N.D.
L21	14 a 18 En	3.2±0.3	3.9±0.4	0.26±0.02	12.2±0.4	N.D.
L22	21 Mar a 1 May	19.2±1.2	18.8±1.2	1.54±0.10	N.M.	N.M.

Tabla 5.1: Resultados de las actividades de los isótopos de U y Ra en las muestras de agua de lluvia analizadas. Los resultados se dan en mBq/l. También listamos la concentración total de U en tales muestras (en $\mu\text{g/l}$). N.M significa no medido y N.D. no detectado.

lo que ayudará a la interpretación de los resultados. En términos generales, se puede observar que los máximos relativos de concentración coinciden con épocas de bajas precipitaciones. Este es el caso, por ejemplo, del nivel observado en Diciembre de 1986 el cual disminuye rápidamente en Enero de 1987 cuando se produce un incremento notable de las precipitaciones.

Un efecto similar puede observarse desde el final de Febrero a Marzo de 1987, cuando tienen lugar muy pocas precipitaciones. Después, cuando se alcanza una precipitación de 50.4 l/m^2 en Abril la concentración de Uranio decrece a un nivel más bajo.

El contenido máximo de U ($1.81 \mu\text{g/l}$) aparece en Octubre de 1987. Esta es la consecuencia lógica de un verano muy seco durante ese año. El nivel de U decrece después de Octubre de 1987 y continúa siendo bajo hasta Enero de 1988 (muestra L22 de la tabla 5.1).

La variación atmosférica del ^{226}Ra (ver figura 5.1 y columna 6 de la tabla 5.1) es claramente similar a la del U, con máximos relativos situados en las mismas fechas, y un pico bien definido durante el período Febrero-Abril de 1987. La interpretación de estos resultados es básicamente la misma que la hecha para el U. Sin embargo, uno puede ver que la relación de actividades $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ es claramente diferente de 1 (ver columna 3 de la tabla 5.2), y muy variable. De hecho, se obtiene un valor medio de 2.27 ± 1.22 . No tenemos datos de actividades de Ra en agua de lluvia de otros ambientes que pudieran ser comparados con nuestros resultados. Así, no es fácil establecer conclusiones definitivas sobre ellos. Sin embargo, el desequilibrio Ra-U se encuentra frecuentemente en otros sistemas naturales. Por lo que, desde nuestro punto de vista, podría reflejar preferentemente un desequilibrio en la misma fuente, aunque no debería descartarse un diferente comportamiento atmosférico.

Por otra parte, se encuentra un valor medio de 1.09 ± 0.30 para la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ver columna 2 de la tabla 5.2), en gran acuerdo con el valor esperado para uranio natural. Esto significa que no se produce desequilibrio entre el ^{234}U y el ^{238}U durante el transporte desde la fuente a la muestra de agua de lluvia, y confirma que la principal contribución de radiactividad natural en nuestro area, proviene del suelo superficial.

Este hecho experimental se observa también en otras medidas, cuando no existen aportes especiales de U a la atmósfera tales como cuando se producen test nucleares, erupciones volcánicas o accidentes nucleares (Kuroda et al, 1983, Matsunami et al, 1977 y 1978, Sakuragi et al, 1983, Essien et al, 1985)

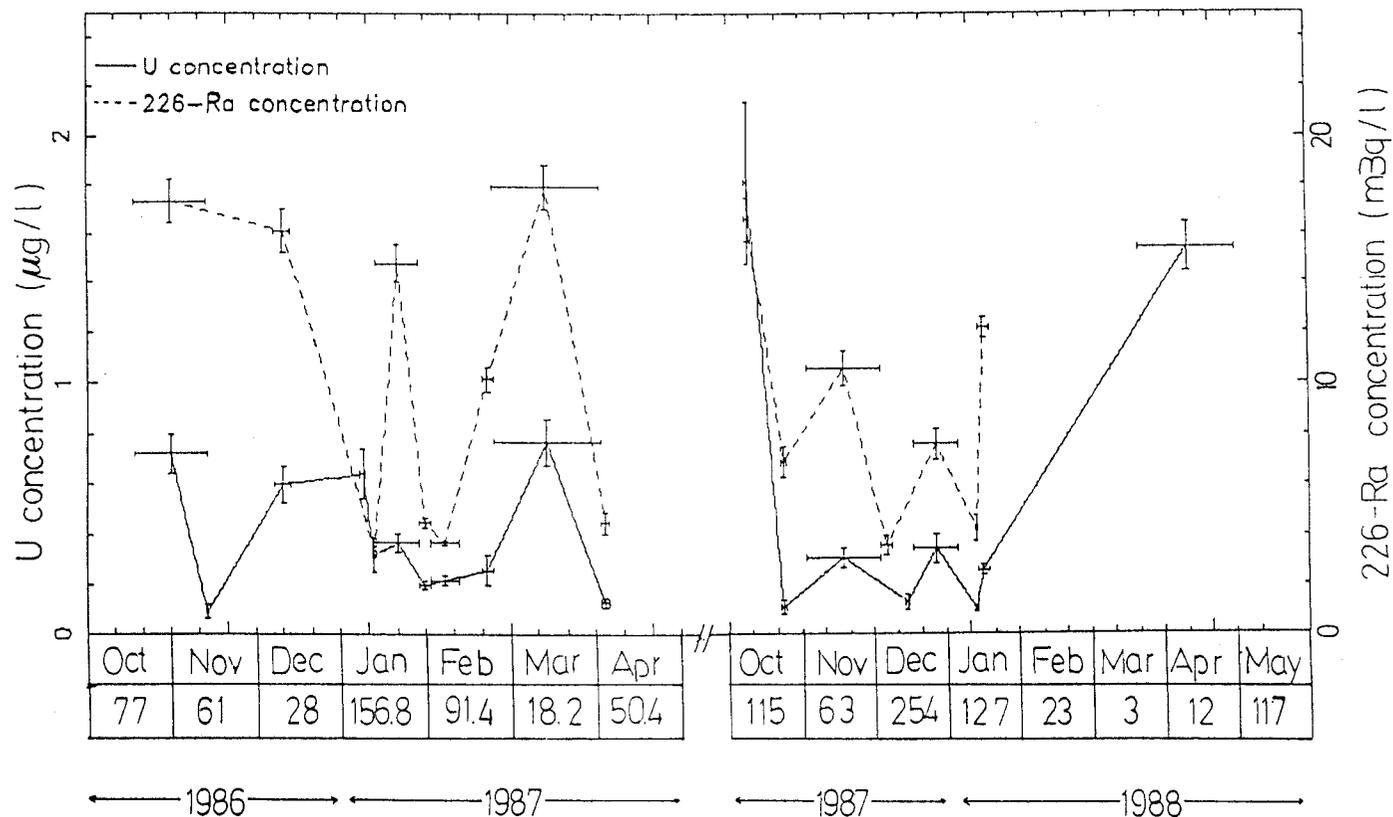


Figura 5.1: Concentración de U (en $\mu\text{g/l}$) y de Ra (en mBq/l) en las muestras de agua de lluvia, se da además, bajo la fecha, el nivel de precipitación mensual en l/m^2 .

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
L1	0.92±0.18	0.50±0.08
L2	0.92±0.25	1.18±0.27
L3	1.17±0.18	1.93±0.24
L4	1.21±0.60	
L5	0.87±0.15	2.15±0.29
L6	1.68±0.32	
L7	0.90±0.30	0.84±0.20
L8	1.06±0.15	3.22±0.39
L9	0.95±0.13	1.96±0.17
L10	0.86±0.12	1.33±0.15
L11	2.08±0.59	3.65±0.43
L12	1.14±0.17	1.86±0.24
L13	1.19±0.34	2.80±0.58
L14	0.92±0.23	0.74±0.14
L15	0.80±0.30	4.89±1.46
L16	0.91±0.17	2.72±0.40
L18	1.07±0.36	
L19	0.91±0.21	1.74±0.31
L20	1.04±0.12	3.27±0.45
L21	1.22±0.13	3.82±0.38
L22	0.98±0.09	

Tabla 5.2: Relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ en las muestras de agua de lluvia.

Capítulo 6

Radiactividad Natural en el Río Guadalquivir

6.1 Introducción

La cuenca del río Guadalquivir constituye el principal río de la región andaluza, recorriéndola desde el noreste (Sierra de Cazorla) a suroeste, desembocando finalmente en el Océano Atlántico (Sanlúcar de Barrameda). Su cuenca recorre cuatro de las provincias andaluzas, Jaen, Córdoba, Sevilla y Cádiz, ocupando una superficie de 57,377 km² y recorriendo 668 kms entre su nacimiento y su desembocadura.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar las variaciones en la concentración de elementos radiactivos naturales tanto espacialmente, a lo largo de su cauce, como a través del tiempo. Aparte de su importancia para la región que estudiamos no existe en el río Guadalquivir ninguna fuente local que aporte contaminación radiactiva, por lo que este estudio nos permitirá establecer un nivel base de concentración asociado fundamentalmente al substrato geológico.

Para ello hemos recogido muestras de agua y sedimentos a lo largo de su cauce. El muestreo de aguas se realizó en los años 1984, 1989 y 1990 y el de sedimentos sólo durante 1989. En la figura 6.1 presentamos un mapa de la cuenca del río Guadalquivir en el que señalamos los puntos de toma de muestras.

Las muestras de agua fueron aciduladas en el momento de toma de las muestras con ácido nítrico concentrado hasta pH 1 ó 2 para su almacenamiento y, posteriormente fueron filtradas a través de filtros Millipore de 0.45 μ m de tamaño de poro con objeto de separar la materia en suspensión. En el caso de las muestras de 1990, y anteriormente a la acidulación con ácido nítrico, se midieron los valores de pH, temperatura y salinidad. Tales datos junto con el lugar de recogida de las muestras y el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo los presentamos en la tabla 6.1.

El pH permanece prácticamente constante y con valores neutros a lo largo del

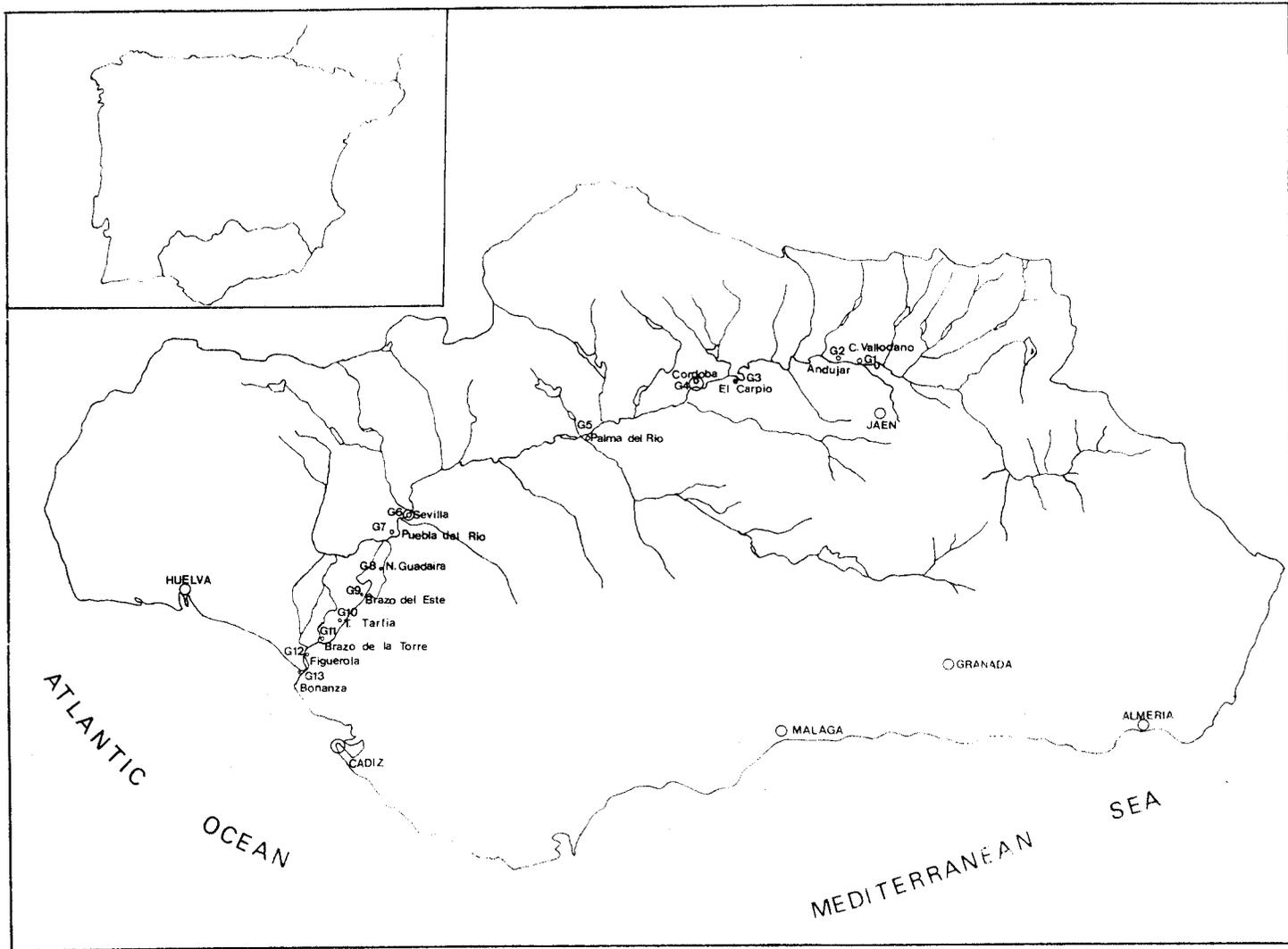


Figura 6.1: Mapa de la cuenca del río Guadalquivir en el que se señalan los puntos de muestreo.

código	Lugar	pH	T(°C)	Sal (g/l)
G2-90	Andujar	6.98	10.5	0.0
G4-90	Córdoba	7.02	11.3	0.0
G5-90	Palma R.	7.25	14.5	0.0
G6-90	Sevilla	7.20	16.6	0.6
G8-90	N. Guadaira	6.82	11.4	6.6
G9-90	B. Este	6.73	12.2	7.8
G11-90	B. Torre	7.02	12.7	18.5

Tabla 6.1: Valores de pH, temperatura y salinidad en aguas del río Guadalquivir recogidas en 1990.

cauce, presentando ligeras variaciones entre 6.73 y 7.25. En cuanto a la temperatura, presenta valores entre 10.5 y 16.6°C, siendo el valor máximo el encontrado en la muestra recogida en Sevilla capital (Puente del Patrocinio). Posteriormente se encuentran valores de temperatura inferiores, los cuales van aumentando ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura. Este hecho es debido a la cada vez mayor influencia del agua de mar.

Podemos observar, con los datos de la salinidad, que la presencia de agua de mar es apreciable en la muestra G8-90 aunque no es hasta la muestra G11-90 donde aparecen valores altos de salinidad. A la vista de los resultados estimamos que en el momento de toma de las muestras, la línea de mezcla entre agua de río y agua de mar estaba situada entre Brazo del Este (muestra G9-90) y Brazo de la Torre (G11-90). Como se verá en lo que sigue, estos resultados pueden ayudar a la interpretación de los resultados que presentamos en las siguientes secciones.

En la sección 6.2 se dan y se discuten los resultados obtenidos en la medida de los isótopos de U, Th y Ra en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en los años 1984, 1989 y 1990. En la sección 6.3 presentamos y discutimos los resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las muestras de sedimento del río Guadalquivir recogidas en 1989, y finalmente en la sección 6.4 resumimos las principales conclusiones obtenidas en este estudio.

6.2 U, Ra y Th en la materia en disolución

En las muestras de 1984, recogidas principalmente en la zona del estuario (desde Sevilla hasta la desembocadura en el océano Atlántico), hemos medido los isótopos de U y Ra. En las muestras de 1989, cuyo muestreo cubre la mayor parte del cauce del río, hemos medido los isótopos de U, Ra y Th y, finalmente, en las muestras de 1990 se midieron, también, los isótopos de U, Ra y Th.

Las muestras fueron aciduladas en el momento de toma con ácido nítrico concentrado. Posteriormente, antes del análisis, fueron filtradas a través de filtros Millipore de 0.45 μm de tamaño de poro. Debido a ello, pudiera ser que la actividad medida provenga tanto de la contenida en la materia en disolución como de parte de la contenida en la materia en suspensión.

Presentamos y discutimos, en primer lugar, los datos obtenidos en las muestras de 1984 y 1989 (Martínez-Aguirre et al, 1990, Morón et al, 1988, Martínez-Aguirre et al, 1991b). Así, en las tablas 6.2 y 6.3 damos los resultados para cada uno de los años respectivamente junto con el lugar de recogida de las muestras y el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo para cada una de ellas. Como es claro, en las muestras de 1984 sólo se analizaron isótopos de U y Ra, mientras que en las de 1989 se analizaron, además, los de Th. Discutimos en primer lugar los datos de U. En el caso del ^{238}U las actividades en las muestras de 1984 varían entre 11.8 ± 1.3 y 32.3 ± 2.6 mBq/l y entre 17.8 ± 1.2 y 40.9 ± 3.3 mBq/l para el ^{234}U . En el caso de



código	lugar	^{238}U	^{234}U	[U] $\mu\text{g}/\text{l}$	^{226}Ra	^{224}Ra
G6-84	Sevilla	13.5±1.0	17.8±1.2	1.09±0.08	5.9±0.4	14.9±1.4
G7-84	Puebla	13.9±1.0	19.7±1.2	1.13±0.08	6.3±0.6	9.5±1.1
G8-84	N.Guadaira	11.8±1.3	20.2±1.9	0.96±0.11	7.7±0.6	6.2±0.7
G9-84	B.Este	21.9±1.8	26.3±2.1	1.78±0.15	15.3±0.9	15.0±1.2
G10-84	Tarfia	20.0±3.6	33.3±4.8	1.62±0.29	24.4±1.4	13.5±0.9
G11-84	B.Torre	19.9±2.5	25.3±2.9	1.61±0.20	N.M.	N.M.
G12-84	Figuerola	21.0±2.0	21.7±2.0	1.70±0.16	17.1±1.7	8.0±0.9
G13-84	Bonanza	32.2±2.6	40.9±3.3	2.61±0.21	N.M.	N.M.

Tabla 6.2: Resultados de la medida de los isótopos de U y Ra (en mBq/l) en aguas del río Guadalquivir recogidas en 1984. Se da también el contenido total de U en $\mu\text{g}/\text{l}$. N.M. significa no medido.

las muestras de 1989 estas variaciones van de 10.7 ± 1.0 a 32.0 ± 2.2 mBq/l para ^{238}U y entre 13.4 ± 1.1 y 40.0 ± 2.6 mBq/l para ^{234}U .

Podemos observar que en ambos años las variaciones son muy similares. Se encuentran los valores más altos en la zona del estuario, donde las actividades aumentan, y el máximo justo en la desembocadura (muestras G13-84 y G13-89).

Las concentraciones de U (ver tablas 6.2 y 6.4) varían entre 0.96 ± 0.11 y 2.61 ± 0.21 $\mu\text{g}/\text{l}$ en 1984 y entre 0.87 ± 0.08 y 2.60 ± 0.18 $\mu\text{g}/\text{l}$ en las muestras de 1989. Un más fácil análisis se puede hacer representándolos gráficamente. Por ello, en las figuras 6.2 y 6.3 representamos la concentración de U en $\mu\text{g}/\text{l}$ a lo largo del cauce del río Guadalquivir para las muestras de 1984 y 1989 respectivamente. Como era de esperar en ambas figuras se observa que la concentración de U disuelta en el río Guadalquivir aumenta ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura.

En ambos años, por otra parte, la concentración de U permanece prácticamente constante en una zona similar donde existen los mínimos de concentración, antes de

código	Lugar	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{226}Ra	^{224}Ra	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
G1-89	C.E.Vallodano	23.0±1.5	1.10±0.16	30.0±1.9	N. M.	N.M.	0.079±0.020	0.177±0.030	N.M.
G2-89	Andujar	21.3±1.1	1.20±0.18	28.3±1.4	6.22±0.22	3.00±0.72	N.M.	N.M.	N.M.
G3-89	EL Carpio	24.0±2.1	0.83±0.26	30.0±2.6	4.95±0.34	7.76±0.42	0.080±0.030	0.48±0.08	N.M.
G4-89	Córdoba	15.6±1.2	0.76±0.27	21.1±1.4	3.06±0.11	0.58±0.30	0.086±0.022	0.30±0.04	0.61±0.06
G5-89	Palma R.	10.7±1.0	0.62±0.31	13.4±1.1	2.36±0.08	2.38±0.39	0.14±0.03	0.32±0.04	0.75±0.07
G7-89	Puebla R.	12.8±1.2	N.D.	17.2±1.4	3.16±0.31	4.08±0.48	0.30±0.04	0.43±0.05	0.76±0.07
G8-89	N. Guadaira	29.0±1.9	1.30±0.17	40.0±2.5	5.62±0.51	8.05±0.58	1.09±0.12	1.18±0.13	N.M.
G9-89	B. Este	24.0±1.5	0.99±0.13	32.0±1.9	19.1±1.6	N. D.	N.M.	N.M.	N.M.
G10-89	T. Tarfia	30.3±2.8	1.60±0.51	37.5±3.3	14.7±0.7	16.4±2.5	N.M.	N.M.	N.M.
G11-89	B. Torre	30.0±1.8	1.40±0.15	37.0±2.2	25.9±0.8	33.8±0.9	3.15±0.26	3.54±0.28	N.M.
G12-89	Figuerola	30.0±1.9	1.30±0.16	38.0±2.4	28.6±1.0	N.D.	3.54±0.46	5.49±0.64	N.M.
G13-89	Bonanza	32.0±2.2	1.70±0.24	40.0±2.6	31.3±1.2	38.7±1.3	2.15±0.30	3.89±0.41	N.M.

Tabla 6.3: Resultados de la medida de los isótopos de U, Ra y Th (en mBq/l) en muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989. N.D. significa no detectado y N.M. no medido.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
G1-89	1.87 ± 0.12	0.020 ± 0.005	0.011 ± 0.003
G2-89	1.73 ± 0.09	N.M.	
G3-89	1.95 ± 0.17	0.020 ± 0.008	0.010 ± 0.004
G4-89	1.26 ± 0.09	0.021 ± 0.005	0.017 ± 0.004
G5-89	0.87 ± 0.08	0.035 ± 0.007	0.040 ± 0.009
G7-89	1.04 ± 0.10	0.074 ± 0.010	0.071 ± 0.012
G8-89	2.35 ± 0.15	0.269 ± 0.029	0.114 ± 0.014
G9-89	1.95 ± 0.12	N.M.	
G10-89	2.45 ± 0.23	N.M.	
G11-89	2.43 ± 0.15	0.777 ± 0.063	0.320 ± 0.033
G12-89	2.43 ± 0.15	0.875 ± 0.113	0.360 ± 0.052
G13-89	2.60 ± 0.18	0.531 ± 0.073	0.204 ± 0.031

Tabla 6.4: Valores de las concentraciones de U y Th así como las relaciones Th/U en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989. N.M. significa no medido.

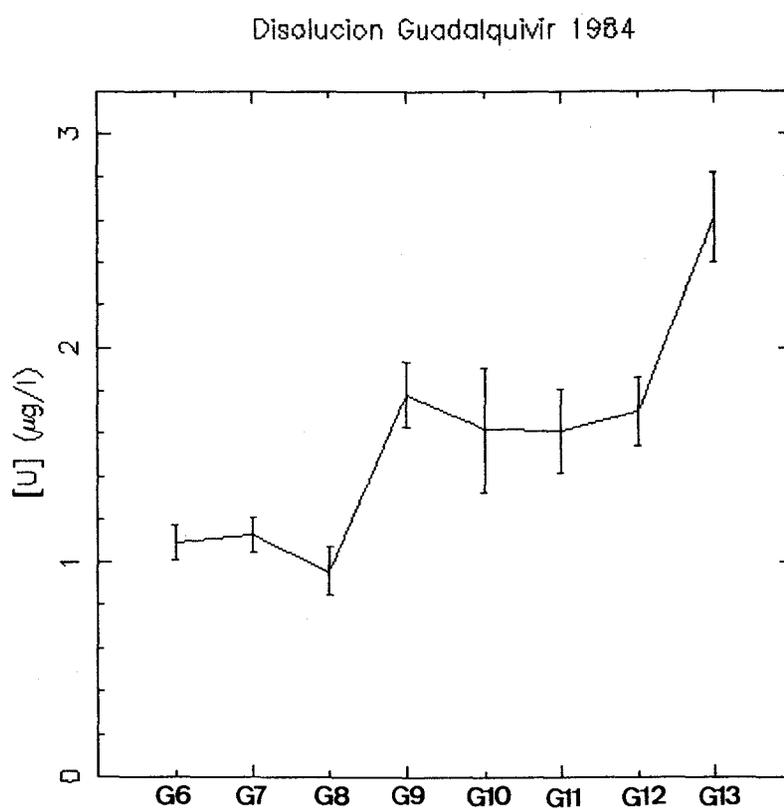


Figura 6.2: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1984.

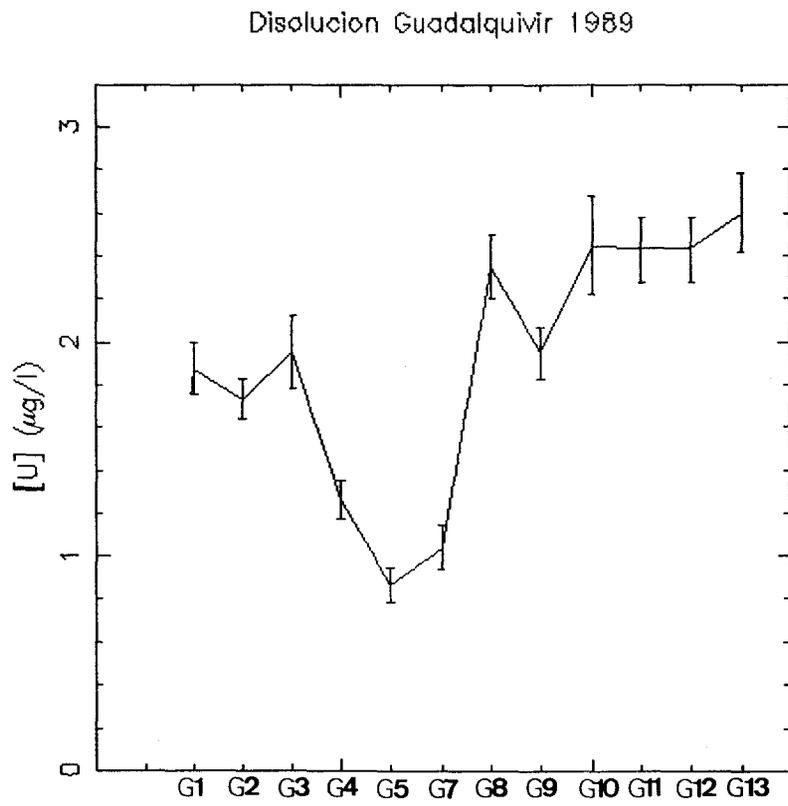


Figura 6.3: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989.

comenzar el aumento descrito.

Los valores de la concentración de U encontrados entre las muestras G1-89 a G3-89, más elevados que los encontrados en la zona inmediatamente anterior al estuario, debe relacionarse con la presencia en las inmediaciones de Andújar de unas minas de U las cuales pueden dar lugar a una pequeña contaminación de las aguas superficiales.

Sin embargo, el aumento de la concentración de U en disolución en el estuario ha sido encontrado en estuarios de otros ríos del resto del mundo (ver capítulo 2). En la mayoría de los casos, dicho aumento ha sido explicado como consecuencia de la mezcla física de dos masas de agua con diferentes concentraciones de U. Así, la concentración de U a lo largo del cauce aumenta desde su valor en agua dulce (antes del estuario) al valor en agua de mar.

Resulta, además, interesante destacar que los valores de concentración de U encontrados en las muestras de Bonanza recogidas en 1984 y 1989, la cual fue recogida justo en la desembocadura del río Guadalquivir son, muy similares.

De medidas realizadas para otros trabajos, tenemos datos de agua del río Guadiana justo en la desembocadura, Ayamonte, así como de agua de mar recogida en las proximidades de Mazagón, cerca del Coto de Doñana. En la primera de ellas obtuvimos 26.0 ± 2.0 mBq/l de ^{238}U , 33.6 ± 2.4 mBq/l de ^{234}U , una concentración de U de 2.11 ± 0.16 $\mu\text{g/l}$ y una relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de 1.29 ± 0.13 . En cuanto a la muestra recogida en Mazagón obtuvimos 31.1 ± 1.7 mBq/l de ^{238}U , 38.0 ± 2.0 mBq/l de ^{234}U , una concentración de 2.52 ± 0.14 $\mu\text{g/l}$ y una relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de 1.22 ± 0.08 . Podemos observar que tanto estos valores como los obtenidos en Bonanza son muy similares y podría indicar que son representativos de la zona costera Atlántica, lo que sugeriría un comportamiento conservativo del U en el estuario del río Guadalquivir.

Finalmente, resulta interesante observar que, a pesar de los errores experimentales, la actividad de ^{234}U es claramente superior a la de ^{238}U , dando lugar a relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 1.03 ± 0.07 y 1.71 ± 0.19 en las muestras recogidas en 1984 y entre 1.23 ± 0.05 y 1.38 ± 0.11 en las de 1989 (ver tablas 6.5 y 6.6). Valores, todos ellos, esperados debido al mayor grado de disolución del ^{234}U respecto del ^{238}U , como se encuentra frecuentemente en otros trabajos. Dichos valores están, además, en muy buen acuerdo con los valores típicos de aguas de ríos, entre 1.20 y 1.30 dados por Scott, 1982.

Hemos de destacar que, si bien los errores obtenidos en las relaciones de actividades son grandes, existe una ligera tendencia de esta relación a disminuir a medida que nos acercamos a la desembocadura y encontrándose en esta (Bonanza) valores similares a los obtenidos en agua de mar recogida en Mazagón. Sin embargo, esta relación presenta valores ligeramente superiores al valor típico de agua de mar (1.14). El hecho de que el valor de la relación se aproxime al valor encontrado en la zona costera (Mazagón), esta de acuerdo, también, con un comportamiento conservativo del U en el estuario.

Es instructivo, además, comparar nuestros resultados con los encontrados en la

literatura. Así, en Borole et al, 1977, la concentración de ^{238}U varía entre 10.33 y 25.50 mBq/l, 4.50 y 23.83 mBq/l y entre 6.50 y 44.67 mBq/l para el estuario de los ríos Narbada, Tapti y Godavari respectivamente. En Borole et al, 1979, se encuentran, también, valores entre 4.00 ± 0.17 y 36.50 ± 0.83 mBq/l de ^{234}U y entre 3.17 ± 0.17 y 32.00 ± 0.67 mBq/l de ^{238}U en el estuario del río Mahanadi en diciembre de 1976 y entre 7.67 ± 0.17 y 42.83 ± 1.20 mBq/l de ^{234}U y entre 6.50 ± 0.17 y 37.33 ± 1.07 mBq/l de ^{238}U en junio de 1977.

Bhat et al, 1969, estudiaron la concentración de U en ríos de la India. Encontraron en el Ganges variaciones entre 1.55 ± 0.16 y 6.55 ± 0.80 $\mu\text{g/l}$ y un valor de 3.50 ± 0.40 $\mu\text{g/l}$ en el río Sabarmati.

Toole et al, 1987, estudiaron la concentración de U en el estuario de tres ríos británicos. Encontraron variaciones entre 0.155 ± 0.005 y 2.78 ± 0.10 $\mu\text{g/l}$ en el río Clyde, entre 0.041 ± 0.003 y 2.83 ± 0.10 $\mu\text{g/l}$ para el Tamor y finalmente en el río Forth encontraron variaciones entre 0.070 ± 0.007 y 3.53 ± 0.11 $\mu\text{g/l}$.

Descamps et al, 1988, estudiaron la concentración de U en diversos ríos del ecosistema francés, el cual dividieron en tres zonas. Una primera zona afectada por la extracción minera de U con variaciones de ^{238}U entre 4400 y 5400 mBq/l, una segunda zona afectada por la operación de centrales nucleares con variaciones entre 0 y 100 mBq/l y una tercera zona no afectado por ningún tipo de actividad nuclear con variaciones entre 1 y 30 mBq/l.

Adicionalmente, hemos comparado nuestros resultados con los obtenidos en algunos ríos españoles. Así, Vera-Tomé, 1989, estudió la concentración de U en los ríos Tajo y Guadiana, el primero en los alrededores de la central nuclear de Almaraz y el segundo en las inmediaciones de unas antiguas minas de uranio, en la zona de extremadura. Encontró en el Tajo 3.3 ± 0.3 $\mu\text{g/l}$ después de la central y 4.4 ± 0.4 $\mu\text{g/l}$ antes de la misma. En el caso del río Guadiana se encontró variaciones entre 3.3 ± 0.3 y 7.4 ± 0.8 $\mu\text{g/l}$.

En definitiva, se ve que las variaciones obtenidas en agua del río Guadalquivir están en muy buen acuerdo con los datos obtenidos en otros ríos del resto del mundo, si bien los obtenidos en aguas de los ríos Tajo y Guadiana son ligeramente superiores. Esta diferencia está justificada, probablemente, por un diferente substrato geológico y, no son, por tanto, sorprendentes.

Sin embargo, hay que destacar que las concentraciones de U encontradas en la zona anterior al estuario (agua de río) son, en general, muy superiores a la media dada en la literatura para aguas de ríos (entre 0.30 y 0.60 $\mu\text{g/l}$) y, por tanto, también superiores a los mínimos de las referencias señaladas anteriormente. En nuestro caso, podemos decir que la concentración media de U en el río Guadalquivir es de aproximadamente 1 $\mu\text{g/l}$. El hecho de que en las muestras G1 a G3 la concentración de U sea superior a este valor, aproximadamente 2 $\mu\text{g/l}$, puede estar relacionado, como ya hemos dicho, con la presencia de unas minas de U, ya abandonadas, en la zona de Andújar. Así, posiblemente, la diferencia este justificada por un diferente tipo de terreno.

Finalmente, si suponemos que la concentración media de U en aguas del río Guadalquivir es de $1 \mu\text{g/l}$, el aporte anual de U al océano, suponiendo una descarga anual de aguas de río al océano de 3.5×10^{16} litros (Livingstone, 1963, y Alekin et al, 1961) será de 3.71×10^{10} g/año. Teniendo en cuenta que el contenido de U en el océano es de 4.5×10^{15} g (considerando una concentración de $3.3 \mu\text{g/l}$), obtenemos un tiempo de residencia medio de U en el océano de 1.2×10^5 años. Para dicho cálculo se ha utilizado la definición utilizada anteriormente en el capítulo 2.

Miyake et al, 1973, encontraron que dicho valor se encuentra entre 1.7 y 4.4×10^5 años. Cochran, 1982, obtuvo valores entre 2.3 y 4.5×10^5 años en el tiempo de residencia medio de U en el océano, considerando una concentración de U en aguas de ríos entre 0.3 y $0.6 \mu\text{g/l}$. Estos valores son del mismo orden de magnitud si bien, utilizando la concentración en el río Guadalquivir se obtiene un tiempo de residencia del U en el océano ligeramente inferior.

En cuanto a los isótopos de Ra podemos observar que en 1984 se producen variaciones a lo largo del cauce entre 5.9 ± 0.4 y 24.4 ± 1.4 mBq/l para ^{226}Ra y entre 6.2 ± 0.7 y 15.0 ± 1.2 mBq/l para ^{224}Ra . Estas variaciones, en las muestras de 1989 van de 2.36 ± 0.08 y 31.3 ± 1.2 mBq/l para ^{226}Ra y entre 0.58 ± 0.30 y 38.7 ± 1.3 mBq/l para ^{224}Ra .

Al igual que en el caso de los isótopos de U las variaciones son muy similares en ambos años, apareciendo los valores máximos en la zona del estuario y aumentando ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura.

En las figuras 6.4 y 6.5 representamos las actividades de los isótopos de Ra a lo largo del cauce del río Guadalquivir para los años 1984 y 1989 respectivamente.

En la literatura se pueden encontrar algunos datos con los que comparar nuestros resultados. En efecto, Moore, 1967, estudió el contenido en ^{226}Ra en aguas de los ríos Amazonas y Mississippi. Encontró en el primero de ellos una concentración de 0.33 mBq/l y de 1.17 mBq/l para el segundo.

Elsinger et al, 1980, estudiaron la concentración de isótopos de Ra en las bahías de Winyah y Delaware (USA). Encontraron en la primera de ellas variaciones entre 0.57 ± 0.08 y 4.28 ± 0.30 mBq/l y entre 0.53 ± 0.12 y 10.48 ± 1.00 mBq/l de ^{226}Ra y ^{224}Ra respectivamente. En la bahía de Delaware encontraron variaciones entre 0.80 ± 0.07 y 2.62 ± 0.22 mBq/l de ^{226}Ra y entre 1.80 ± 0.18 y 6.02 ± 0.80 mBq/l de ^{224}Ra .

Key et al, 1985, estudiaron el contenido en ^{226}Ra en el estuario del río Amazonas, encontrando variaciones entre 0.83 ± 0.03 y 3.62 ± 0.07 mBq/l.

Li et al, 1979, encontraron variaciones en la concentración de ^{226}Ra entre 0.15 y 1.78 mBq/l en el estuario del río Hudson (U.S.A.).

Por su parte Descamps et al, 1988, estudiaron, también, el contenido en ^{226}Ra en ríos franceses. Encontraron para ríos no afectados por actividades nucleares variaciones entre 1 y 30 mBq/l.

Resulta interesante destacar que, en la zona anterior al estuario del río Guadalquivir y en la que, todavía, no está presente el agua del océano, los valores de concen-

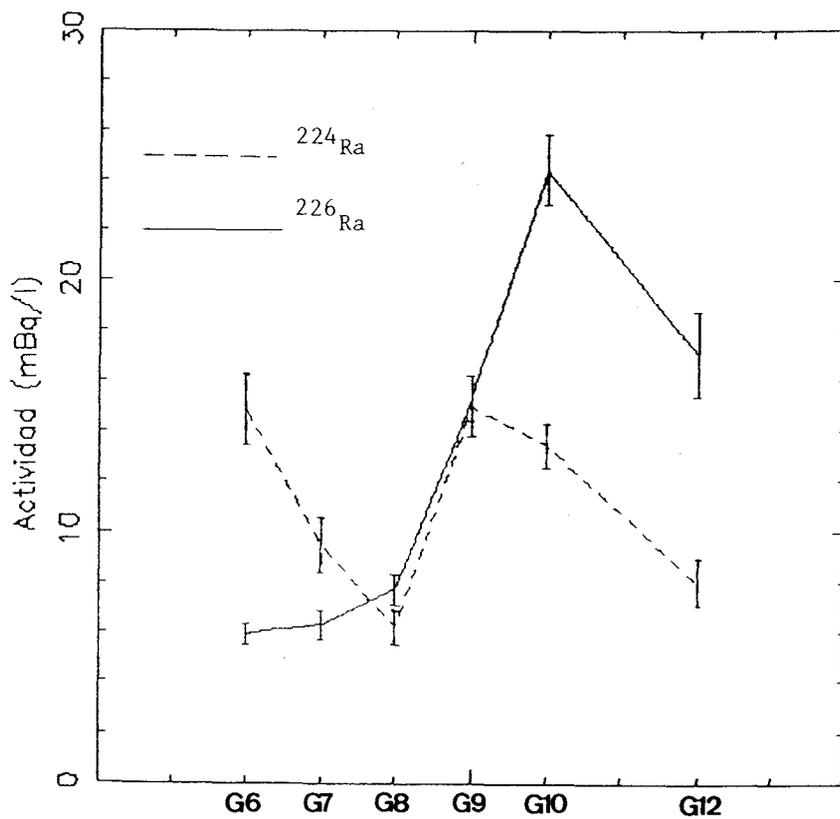


Figura 6.4: Actividades de los isótopos de Ra en mBq/l en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1984.

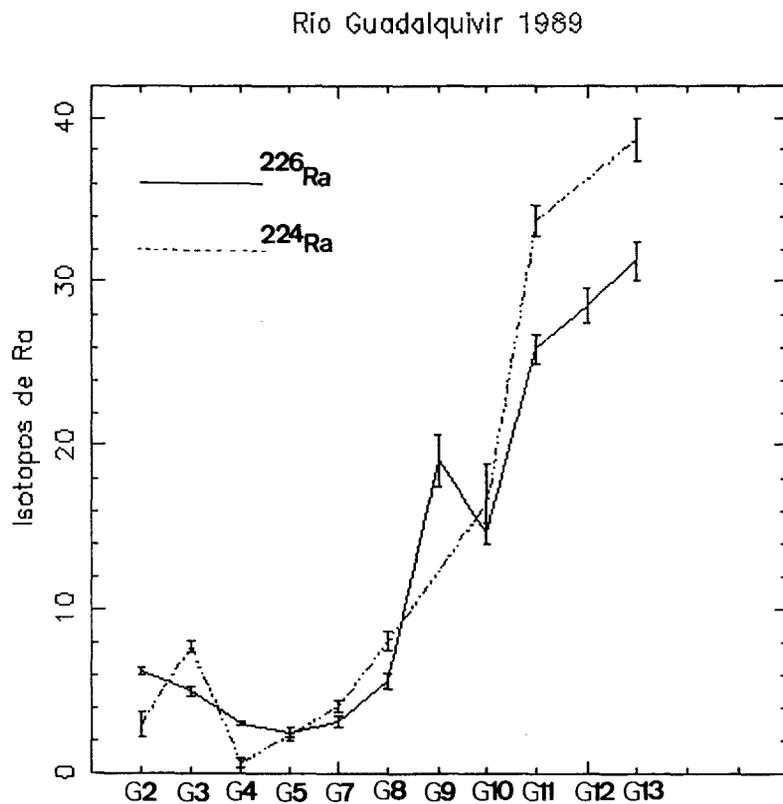


Figura 6.5: Actividades de los isótopos de Ra en mBq/l en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989.



tración tanto de ^{226}Ra como de ^{224}Ra están en muy buen acuerdo con los obtenidos en otros ríos del resto del mundo. Sin embargo, en el caso del estuario las concentraciones son mucho más altas, siendo similares a las obtenidas por Descamps et al, 1988, en ríos franceses no afectados por actividades nucleares.

Además, a diferencia del caso de la concentración de U, las actividades específicas de ^{226}Ra en el estuario del río Guadalquivir son muy superiores al contenido del mismo en agua de mar. Broecker et al, 1976, encontraron una concentración media de ^{226}Ra en el oceano Atlántico de 1.23 mBq/l, valor muy inferior a los 30 mBq/l encontrados en Bonanza.

Este hecho podría indicarnos un comportamiento no conservativo del Ra en la zona de mezcla de los estuarios, produciéndose un aporte de este elemento desde la materia de los alrededores.

No conocemos muchas referencias en la literatura sobre el contenido de ^{224}Ra en aguas de ríos. Sin embargo, podemos observar que el comportamiento es similar al obtenido para el ^{226}Ra , con concentraciones en el estuario muy superiores a las obtenidas en la zona de agua dulce. Estas últimas son, además, similares a las obtenidas por Elsinger et al, 1980, en las bahías de Winyah y Delaware.

El efecto encontrado no es desconocido. Por el contrario, existen algunas publicaciones en las que se encuentran resultados similares y que fueron comentados en el capítulo 2.

Así, en la zona de mezcla del estuario, se produce aumento en la salinidad de las aguas con el consecuente aumento en el contenido de sales disueltas. Este aumento de sales en disolución favorecerá la formación de compuestos de Ra solubles.

Este hecho nos confirma que se produce una redisolución de Ra desde la materia de los alrededores.

De acuerdo con los resultados encontrados en las referencias anteriormente indicadas y observando las figuras 6.4 y 6.5, en las que representamos la actividad de ^{226}Ra a lo largo del cauce, podemos pensar en una posible línea de mezcla entre el agua del río Guadalquivir y el Océano Atlántico situada, en el momento de toma de las muestras, entre Nuevo Guadaira y Brazo del Este en 1984 y entre Puebla del Rio y Nuevo Guadaira en 1989, donde se produce una mayor dilución de isótopos de Ra, debido a un posible aumento en la salinidad del agua.

El hecho de que las concentraciones en el estuario del río Guadalquivir sean mayores a los valores encontrados en otros ríos del resto del mundo, nos hace pensar que la contribución del Ra presente en aguas de ríos, al contenido de este elemento en los océanos sea incluso mayor al propuesto por Li et al, 1977 (ver capítulo 2).

En efecto, si consideramos que el contenido de ^{226}Ra en el agua de río que fluye a los océanos es de 30 mBq/l y que se produce una descarga anual de agua de río al oceano de 3.5×10^{16} litros, la descarga anual de ^{226}Ra al oceano será de 1.05×10^{18} mBq/año. Por otra parte, si consideramos que el ^{226}Ra desaparece de la columna de agua debido, tan sólo, a su propio decaimiento radiactivo ($T_{1/2} = 1602$ años), el contenido de ^{226}Ra en el océano debería ser de 1.78 mBq/l. Este valor está de

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$
G6-84	1.21±0.09	0.33±0.03	0.44±0.04
G7-84	1.30±0.08	0.32±0.04	0.45±0.05
G8-84	1.56±0.17	0.38±0.05	0.65±0.09
G9-84	1.20±0.12	0.58±0.04	0.70±0.07
G10-84	1.67±0.12	0.73±0.11	1.22±0.23
G11-84	1.27±0.09		
G12-84	1.03±0.07	0.79±0.11	0.81±0.11
G13-84	1.27±0.17		

Tabla 6.5: *Relaciones de actividades en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1984.*

acuerdo con el obtenido por Broecker et al, 1976, en agua del océano Atlántico e indicaría un mayor contribución del Ra contenido en aguas de ríos al contenido de este elemento a los océanos.

Como indicamos anteriormente, la concentración de ^{226}Ra permanece inferior a la de los isótopos de U con valores de las relaciones de actividades $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ menores de la unidad (ver tablas 6.5 y 6.6).

En las figuras 6.6 y 6.7 representamos la relación de actividades $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ a lo largo del cauce para ambos años respectivamente. Podemos observar, que dicha relación va aumentando a medida que nos acercamos a la desembocadura del río, pasando en las muestras de 1984 de un valor 0.33 ± 0.03 a 0.79 ± 0.11 justo en la desembocadura y de 0.141 ± 0.016 a 0.783 ± 0.059 , también justo en la desembocadura, para las muestras de 1989.

Dicha relación permanece, prácticamente constante hasta llegar a la zona del estuario y es a partir de Nuevo Guadaira (muestra G8-84) y Puebla del Rio (muestra G7-89) cuando la relación aumenta produciéndose el máximo en la desembocadura.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{224}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
G1-89	1.30±0.05	0.047±0.006			0.006±0.001		2.24±0.68	0.003±0.001		
G2-89	1.34±0.06	0.056±0.009	0.292±0.019	0.218±0.013						
G3-89	1.26±0.08	0.035±0.011	0.206±0.023	0.165±0.018	0.015±0.003	11.1±2.0	5.60±2.30	0.003±0.001	97.0±36.8	
G4-89	1.38±0.11	0.050±0.018	0.197±0.016	0.145±0.011	0.014±0.002	10.3±1.5	3.47±1.02	0.006±0.001	6.70±3.90	7.08±1.94
G5-89	1.30±0.14	0.061±0.031	0.220±0.022	0.176±0.016	0.024±0.004	7.28±1.02	2.32±0.56	0.013±0.003	17.0±4.4	5.36±1.15
G7-89	1.36±0.14		0.246±0.033	0.184±0.024	0.025±0.004	7.37±1.14	1.43±0.25	0.023±0.004	13.7±2.3	2.55±0.39
G8-89	1.37±0.04	0.044±0.006	0.194±0.022	0.141±0.016	0.029±0.004	4.78±0.67	1.08±0.17	0.038±0.005	7.40±1.0	
G9-89	1.30±0.04	0.041±0.005	0.795±0.083	0.596±0.061						
G10-89	1.27±0.11	0.056±0.018	0.484±0.050	0.391±0.039						
G11-89	1.23±0.04	0.046±0.005	0.864±0.059	0.701±0.047	0.096±0.009	7.33±0.62	1.13±0.13	0.108±0.011	10.7±0.9	
G12-89	1.29±0.04	0.045±0.005	0.952±0.069	0.751±0.054	0.142±0.036	5.29±0.64	1.53±0.30	0.118±0.017		
G13-89	1.25±0.05	0.055±0.007	0.978±0.079	0.783±0.059	0.098±0.012	7.97±0.89	2.08±0.36	0.059±0.009	20.5±2.9	

Tabla 6.6: Relaciones de actividades en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989.

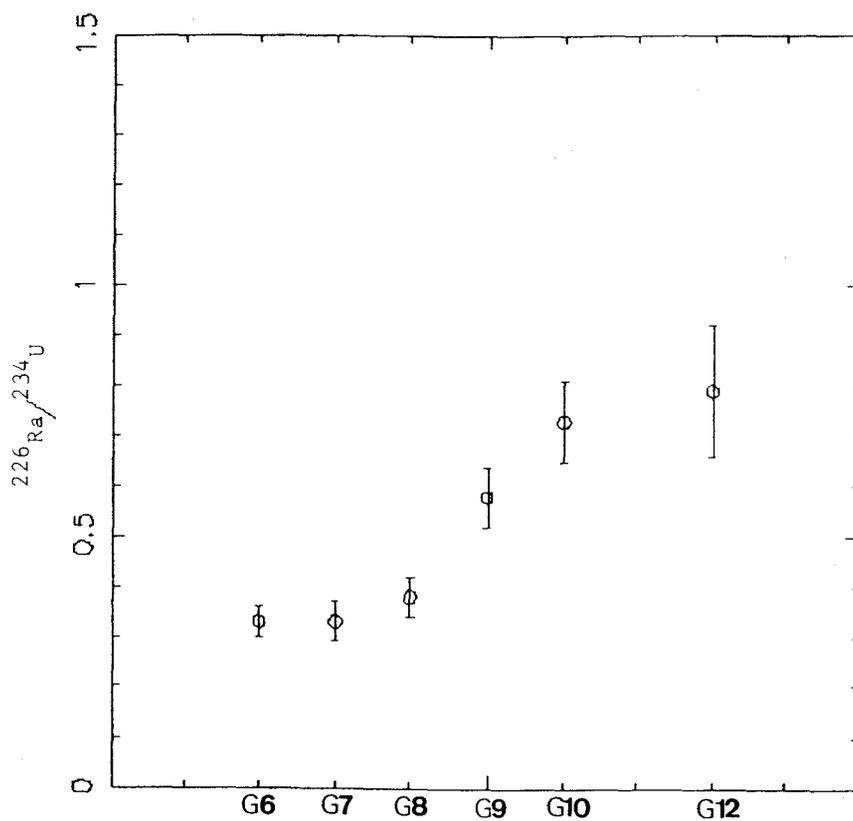


Figura 6.6: Relación de actividades $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1984.

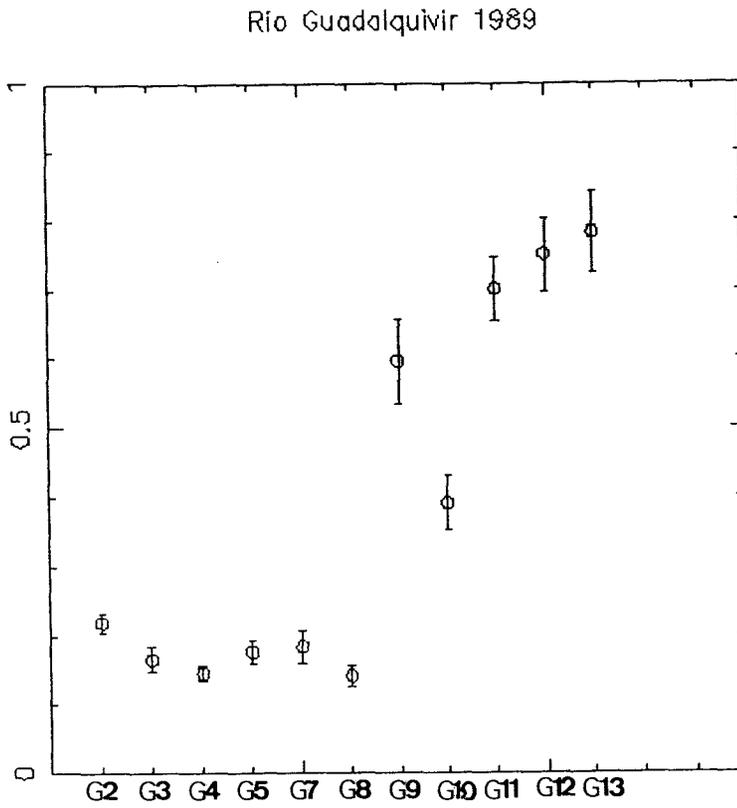


Figura 6.7: Relación de actividades $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989.

El aumento de la relación de actividades es paralelo al de las concentraciones, tanto de U como de Ra (ver figuras anteriores). Refleja, en términos relativos, que el progresivo aumento de la concentración de ^{226}Ra es más rápido que el de ^{234}U (o ^{238}U) y nos confirma la redisolución de ^{226}Ra y, posiblemente también de ^{224}Ra , desde la materia sólida de los alrededores.

Estudiemos ahora la evolución de los isótopos de Th. En la tabla 6.3 presentamos los resultados obtenidos en la medida de los isótopos de Th en algunas de las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989. Como podemos observar las concentraciones son mucho menores a las de los isótopos de U y de Ra con variaciones entre 0.079 ± 0.020 y 3.54 ± 0.46 mBq/l de ^{232}Th y entre 0.177 ± 0.030 y 5.50 ± 0.64 mBq/l de ^{230}Th . Tan sólo hemos medido el ^{228}Th en tres de las muestras, obteniendo 0.609 ± 0.060 , 0.751 ± 0.065 y 0.761 ± 0.069 mBq/l en cada una de ellas. Por otra parte, la concentración de Th varía entre 0.020 ± 0.008 y 0.875 ± 0.113 $\mu\text{g/l}$ (ver tabla 6.4). Como era de esperar la concentración de Th en disolución es muy inferior a la concentración de U, dado que es un hecho bien documentado. De hecho, los valores de la relación Th/U son menores que 0.36 en todos los casos.

En general las actividades más altas corresponden al isótopo de ^{228}Th seguido del ^{230}Th , siendo las actividades más bajas las correspondientes al ^{232}Th , progenitor de una serie radiactiva natural. Esto puede explicarse debido a la mayor solubilidad de los isótopos de U y de Ra, los cuales pueden pasar a la solución creando en ella el átomo descendiente correspondiente. Así, el ^{230}Th es creado en solución por decaimiento del átomo padre, el ^{234}U . Por otra parte, el ^{228}Th es creado por decaimiento del ^{232}Th a través del ^{228}Ra . Este isótopo de Ra, al ser más soluble, puede pasar a la solución creando en ella el átomo de ^{228}Th descendiente, mientras que el ^{232}Th permanecerá unido a la fase sólida.

Existen pocos datos de concentración de Th en aguas de ríos del resto del mundo. Descamps et al, 1988, midieron, también, el contenido de ^{232}Th en diversos ríos franceses. Tan sólo encontraron niveles apreciables en la zona afectada por actividades nucleares con variaciones entre 0 y 22 mBq/l. Moore, 1967, encontró 0.18 mBq/l de ^{232}Th en aguas del río Mississippi y 0.40 mBq/l en aguas del río Amazonas. Santschi et al, 1979, encontraron en la bahía de Narragansett entre 0.007 ± 0.002 y 0.267 ± 0.027 mBq/l de ^{230}Th , entre 0.003 ± 0.001 y 0.283 ± 0.033 mBq/l de ^{232}Th y entre 0.022 ± 0.004 y 0.283 ± 0.033 mBq/l de ^{228}Th en muestras recogidas entre 1976 y 1979.

Miyake et al, 1964, encontraron entre 0.0087 y 0.045 $\mu\text{g/l}$ de Th en muestras de agua de diez ríos japoneses, los cuales corresponden a variaciones entre 0.032 y 0.167 mBq/l de ^{232}Th .

Miyake et al, 1972, estudiaron el contenido en isótopos de Th en diversos ríos de Japon en muestras recogidas en 1961, 1966 y 1967. En 1961 encontraron actividades desde 0.036 a 0.197 mBq/l para ^{232}Th , desde 0.039 ± 0.005 a 0.316 ± 0.035 mBq/l para ^{230}Th y desde 0.033 ± 0.006 a 5.46 ± 0.36 mBq/l para ^{228}Th . En el caso de las muestras recogidas en 1966 y 1967, estas actividades variaban, desde 0.045 ± 0.002 a

0.238 ± 0.013 mBq/l para ^{232}Th , desde 0.059 ± 0.002 a 0.362 ± 0.019 mBq/l para ^{230}Th y desde 0.073 ± 0.006 a 0.759 ± 0.046 mBq/l de ^{228}Th .

Todos los muestreos realizados en las referencias anteriores han considerado tan sólo la zona del río anterior al estuario de los mismos, en la cual no existe mezcla entre agua de río y de mar.

Resulta interesante destacar que los valores encontrados en aguas del río Guadalquivir para ^{232}Th y ^{230}Th en la zona anterior al estuario son similares y están en muy buen acuerdo con los valores dados en las referencias anteriores. En el caso del ^{228}Th las actividades encontradas son superiores a las dadas por Santschi et al, 1979, en la bahía de Narrangasett y son, sin embargo, similares a las obtenidas por Miyake et al, 1972, en ríos japoneses.

Es a partir de la muestra G7-89, es decir, en la zona del estuario del río, donde aparecen valores más altos, en algunos casos más de un orden de magnitud, a los obtenidos anteriormente y a los que se encuentran en la literatura. Reencontramos, al igual que ocurre con los isótopos de U y de Ra, que los valores más altos corresponden a la zona del estuario, produciéndose un aumento considerable entre las muestras G5-89 y G8-89.

No conocemos en la literatura científica estudios sobre el comportamiento de los isótopos de Th en una zona de estuario. Sin embargo, nuestros resultados indican que el comportamiento de los isótopos de Th es muy parecido al de los isótopos de U y Ra (ver figura 6.8). Este, resulta en un aumento de la concentración de cada uno de los isótopos de Th en disolución en la zona de mezcla con el agua del océano.

En la zona de los estuarios se produce una precipitación de óxidos de hierro y manganeso (Sholkovitz, 1976). Esto nos indica que no sería posible una redisolución de este elemento desde la materia sólida de los alrededores, como ocurre en el caso del Ra. Por otra parte, la concentración de Th en aguas del océano es muy inferior a los valores encontrados en el estuario del río Guadalquivir. A diferencia de lo que ocurre en el caso del U, no podríamos pensar en que este aumento es debido a la mezcla de dos masas de agua con diferentes concentraciones de Th.

Otro proceso que se produce durante la mezcla en el estuario es la resuspensión de partículas y coloides (Santschi et al, 1979). Estas partículas, fundamentalmente las de pequeño tamaño y los coloides, atravesarán el filtro de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro utilizado para la separación de la materia en suspensión y, formarán parte de la fracción en disolución. Estas partículas están enriquecidas en Th respecto a la disolución y su presencia puede dar lugar a un aumento de concentración en esta fracción.

Sin embargo, el conocimiento del comportamiento del Th en una zona de estuario requiere un estudio más profundo que el hecho en este trabajo y que constituirá uno de los futuros objetivos.

Existen en la literatura científica pocos estudios sobre el contenido de Th en agua de mar. Sin embargo, algunos autores han establecido como límite superior una concentración de $0.08 \mu\text{g}/1000\text{l}$ (Ivanovich et al, 1982). Este valor es similar a los

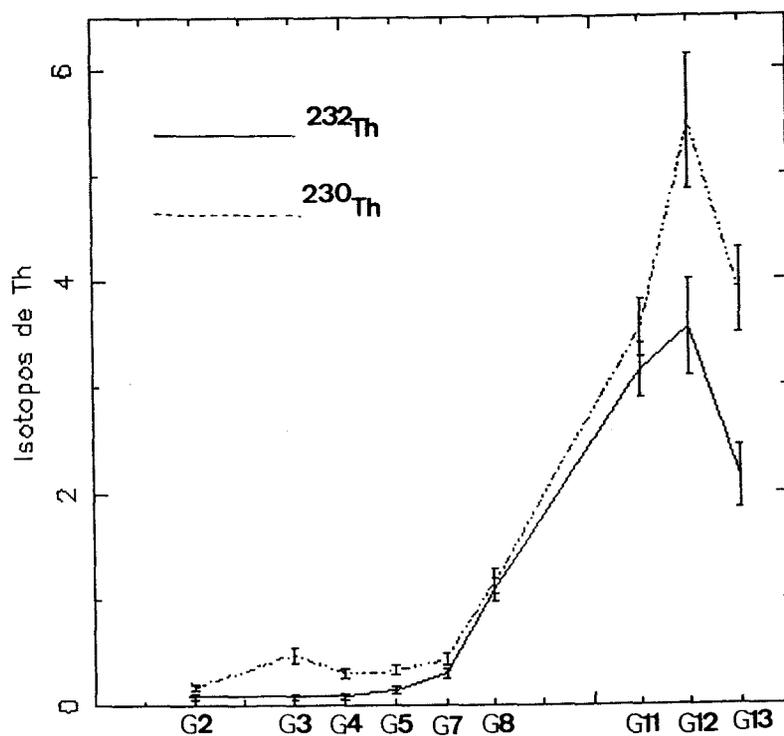


Figura 6.8: Actividades de los isótopos de Th en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1989.

0.07 $\mu\text{g}/1000\text{l}$ calculados por Turekian et al, 1973. Pero como ya hemos comentado este valor es muy inferior a los valores de concentración específica de Th en aguas de ríos.

Al igual que en el caso del U, podemos hacer un cálculo del tiempo de residencia medio de Th (^{232}Th) en el océano. Para ello, consideraremos que en el océano existen 0.08 $\mu\text{g}/1000\text{l}$ de Th y que el contenido medio en disolución en la zona anterior al estuario es de 0.034 $\mu\text{g}/\text{l}$ (media entre las muestras G1 a G5). Con dicho valor la descarga anual de Th al océano es de 1.19×10^9 g/año. Así, utilizando la definición dada en el capítulo 2, se obtiene un tiempo de residencia medio de Th en el océano de 92.4 años.

Brewer et al, 1980, utilizando la relación $^{228}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ en partículas, obtuvo un tiempo de residencia de Th en el océano de 27 años. Broecker et al, 1973, obtuvo, sin embargo, un tiempo de residencia medio de 0.7 años en aguas superficiales del océano. Estos valores son inferiores a los calculados por nosotros. Sin embargo, si consideramos que la concentración en agua de río (al menos la que fluye hacia el océano) es la media entre las muestras del estuario (G11 a G13), de aproximadamente 0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$, se obtiene un tiempo de residencia de 4.4 años. Este valor está en mejor acuerdo con los obtenidos en las referencias anteriores.

Este hecho nos podría indicar que la descarga de Th hacia los océanos es mayor de lo que se ha venido pensando y que algún proceso de redisolución de Th se puede estar produciendo en el estuario.

Estudiamos ahora los valores de las diferentes relaciones de actividades obtenidos en aguas del río Guadalquivir no estudiadas hasta ahora y que presentamos en la tabla 6.6. El análisis de tales relaciones aporta mucha información sobre el comportamiento de todos estos isótopos en la naturaleza.

Por ejemplo, en el caso de la relación $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$, existen variaciones entre 4.78 ± 0.67 y 11.1 ± 2.0 . Debido a los errores en dichos valores, no podemos observar ningún comportamiento particular de esta relación a lo largo del cauce, si bien, y como cabía esperar existe exceso de ^{226}Ra respecto de ^{230}Th . Esto es debido, posiblemente (ver introducción) a la mayor solubilidad del ^{226}Ra y al retroceso alfa en el decaimiento del ^{230}Th al ^{226}Ra .

Si observamos los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, vemos que en todos los casos existe un defecto significativo de ^{230}Th respecto de su progenitor, con valores en la relación de actividades entre 0.006 ± 0.001 y 0.142 ± 0.036 . Podemos observar que los valores máximos se encuentran en la zona del estuario. Este hecho nos confirma que se está produciendo aporte de ^{230}Th a la disolución en la zona.

Andrews, 1989, estudió la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ en diversos ríos de Gran Bretaña. Encontró en dicha relación valores siempre menores de 0.1, los cuales están en acuerdo con los encontrados en el río Guadalquivir y revelan la mayor predisposición del Th a asociarse a la fase sólida.

En el caso de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, se producen variaciones entre 1.08 ± 0.17 y 5.59 ± 2.30 , disminuyendo ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura.

cadura. Estos valores nos indican la mayor presencia de ^{230}Th en disolución debido a la mayor solubilidad de los isótopos de U, en concreto del ^{234}U , del que descende.

Miyake et al, 1972, encontraron relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en las muestras de 1961 desde 0.85 ± 0.15 a 1.90 ± 0.35 y, en general, desde 5.20 ± 0.86 a 37.0 ± 5.8 en la relación de actividades $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. En las muestras de 1966 y 1967 encontraron para la primera variaciones desde 1.10 ± 0.11 a 1.70 ± 0.17 y desde 0.92 ± 0.13 a 3.20 ± 0.89 para la segunda. Estas variaciones están, en general, en buen acuerdo con las encontradas en aguas del río Guadalquivir.

Los valores de la relación de actividades $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ se mantienen en todos los casos por debajo de la unidad y con variaciones entre 0.003 ± 0.001 y 0.118 ± 0.017 . Esto nos confirma la mayor solubilidad del U en aguas y por tanto su mayor presencia en disolución. El hecho de que los valores más altos en dicha relación se encuentren en la zona del estuario está de acuerdo con el posible aporte de Th a la disolución comentado anteriormente.

Las relaciones $^{224}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, por último, nos indican, al ser mayor que 1, la mayor probabilidad de encontrar isótopos de Ra en la fase acuosa frente a los isótopos de Th. Recuérdese que el ^{228}Th descende del ^{228}Ra .

Comentamos a continuación los resultados para las muestras de agua recogidas en 1990. En ellas medimos las condiciones de pH, temperatura y salinidad, cuyos datos aparecen en la tabla 6.1. En estas muestras han sido medidos los isótopos de U, Ra y Th y los resultados los presentamos en la tabla 6.7. Además, en la tabla 6.8 presentamos los valores de la concentración de U y Th para cada muestra así como los valores de las relaciones Th/U en cada una de ellas.

Podemos observar que se producen variaciones entre 16.0 ± 1.0 y 24.4 ± 1.2 mBq/l para ^{238}U y entre 22.0 ± 1.4 y 30.9 ± 1.4 mBq/l para ^{234}U , con concentraciones de U que van de 1.30 ± 0.08 a 1.99 ± 0.10 $\mu\text{g/l}$ (ver tabla 6.8). En la figura 6.9 representamos estos valores a lo largo del cauce del río. La concentración permanece prácticamente constante a lo largo de cauce, produciéndose un aumento en el último punto de muestreo. Básicamente los resultados siguen la misma tendencia que los comentados previamente e indican que dicho aumento está relacionado con la mayor presencia de agua de mar en la zona (aumento del valor de la salinidad). Hemos de exceptuar aquí el nivel encontrado en la muestra G6-90, recogida en Sevilla capital. Este valor, superior al encontrado en las muestras recogidas en las alrededores, puede ser debido a la existencia en dicha ciudad de diversas industrias que podrían producir una pequeña contaminación del cauce en la zona.

En efecto, los niveles son similares a los encontrados en los años 1984 y 1989, así como las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ver tabla 6.9).

En cuanto a los isótopos de Ra (ver figura 6.10), se producen variaciones entre 6.48 ± 0.83 y 26.7 ± 1.1 mBq/l de ^{226}Ra y entre 4.92 ± 0.69 y 32.1 ± 0.7 mBq/l de ^{224}Ra , valores similares a los encontrados en las muestras de 1984 y 1989. Podemos observar que las actividades de ^{226}Ra permanecen prácticamente constantes a lo largo del cauce, experimentando un aumento de concentración en la muestra G11-90.

código	Lugar	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{226}Ra	^{224}Ra	^{232}Th	^{230}Th
G2-90	Andujar	24.0±1.6	1.50±0.20	32.0±2.1	13.7±0.9	26.1±0.9	0.631±0.080	0.938±0.099
G4-90	Cordoba	16.0±1.0	0.79±0.11	22.0±1.4	8.11±0.61	20.6±0.7	0.938±0.083	1.26±0.10
G5-90	Palma R.	18.0±1.1	0.80±0.11	26.0±1.6	10.1±0.6	32.1±0.7	1.32±0.16	1.85±0.20
G6-90	Sevilla	25.0±1.6	1.40±0.17	34.0±2.1	6.75±0.65	4.92±0.69	0.560±0.055	0.736±0.065
G8-90	N.Guadaira	18.0±1.3	0.90±0.16	24.0±1.6	6.48±0.83	13.2±0.9	1.07±0.09	1.07±0.09
G9-90	B.Este	18.0±1.2	0.92±0.13	24.0±1.6	11.5±0.9	11.0±0.9	0.87±0.26	1.90±0.48
G11-90	B.Torre	24.4±1.2	0.78±0.11	30.9±1.4	26.7±1.1	N.D.	N.M.	N.M.

Tabla 6.7: Actividades de los isótopos de U, Ra y Th en mBq/l de las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1990. N.D. significa no detectado y N.M. no medido.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
G2-90	1.95 ± 0.13	0.156 ± 0.020	0.080 ± 0.012
G4-90	1.30 ± 0.08	0.232 ± 0.021	0.178 ± 0.019
G5-90	1.46 ± 0.09	0.326 ± 0.040	0.223 ± 0.031
G6-90	2.03 ± 0.13	0.138 ± 0.014	0.068 ± 0.008
G8-90	1.46 ± 0.11	0.265 ± 0.021	0.182 ± 0.020
G9-90	1.46 ± 0.10	0.215 ± 0.063	0.147 ± 0.044
G11-90	1.99 ± 0.10	N.M.	

Tabla 6.8: Valores de la concentración de U y Th y relaciones Th/U en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1990. N.M. significa no medido.

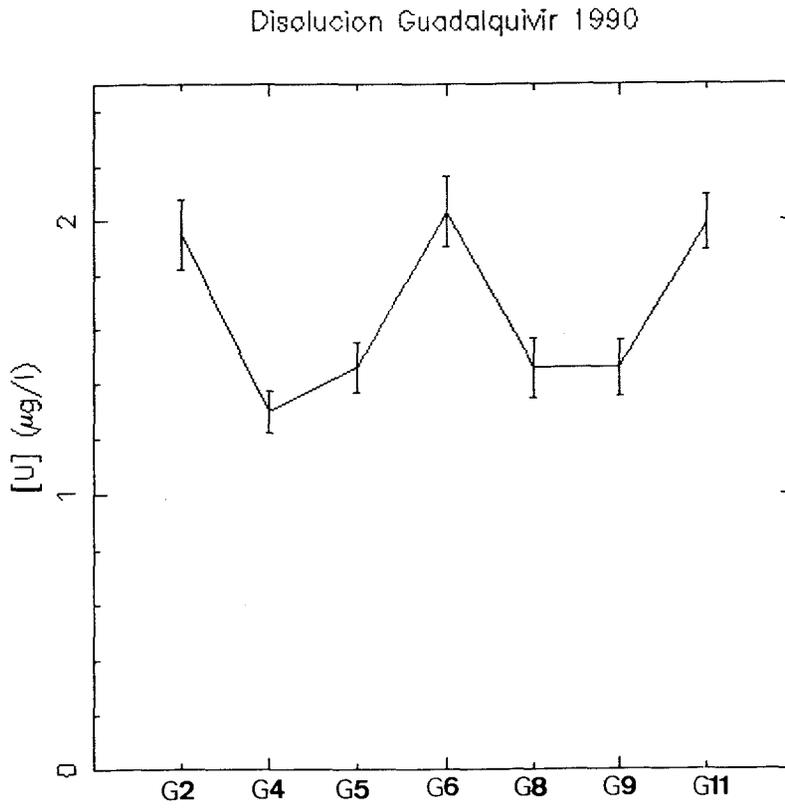


Figura 6.9: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1990.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{224}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$
G2-90	1.38±0.05	0.065±0.008	0.570±0.052	0.428±0.039	0.029±0.004	14.6±1.8	1.49±0.25	0.026±0.004	41.4±5.5
G4-90	1.40±0.05	0.050±0.006	0.507±0.050	0.368±0.036	0.057±0.006	6.45±0.70	1.34±0.16	0.059±0.006	21.9±2.1
G5-90	1.44±0.05	0.044±0.006	0.563±0.049	0.390±0.034	0.071±0.009	5.47±0.68	1.41±0.23	0.073±0.010	24.4±3.1
G6-90	1.36±0.04	0.055±0.006	0.270±0.031	0.199±0.023	0.022±0.002	9.17±1.20	1.31±0.17	0.022±0.003	8.8±1.5
G8-90	1.31±0.06	0.050±0.009	0.360±0.053	0.270±0.039	0.045±0.005	6.05±0.92	1.00±0.11	0.060±0.006	12.3±1.4
G9-90	1.35±0.05	0.051±0.007	0.639±0.064	0.480±0.048	0.079±0.021	6.06±1.61	2.18±0.85	0.048±0.015	12.7±4.0
G11-90	1.27±0.04	0.032±0.004	1.09±0.07	0.864±0.054					

Tabla 6.9: Relaciones de actividades en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1990.

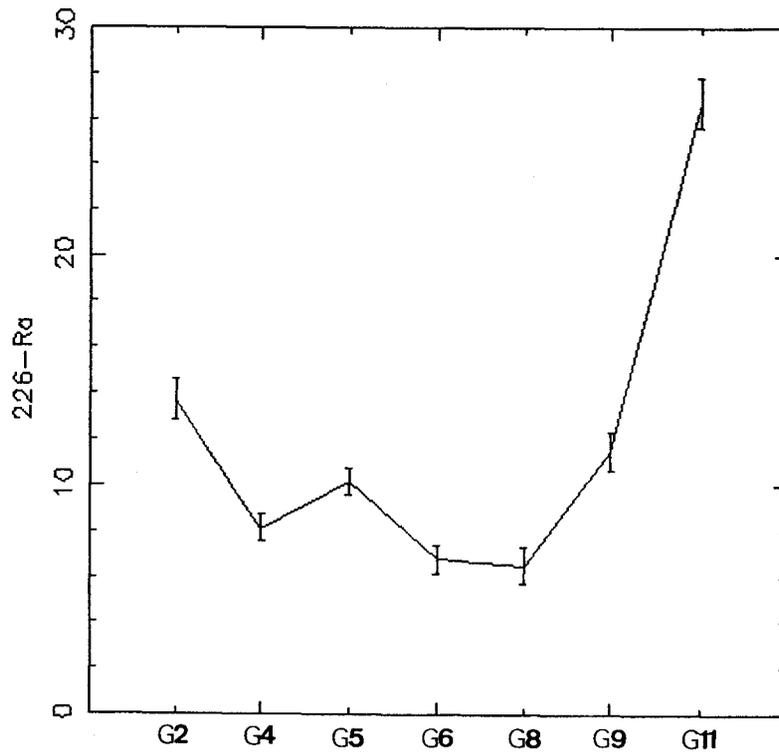


Figura 6.10: Actividades de ^{226}Ra en mBq/l en las muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1990.

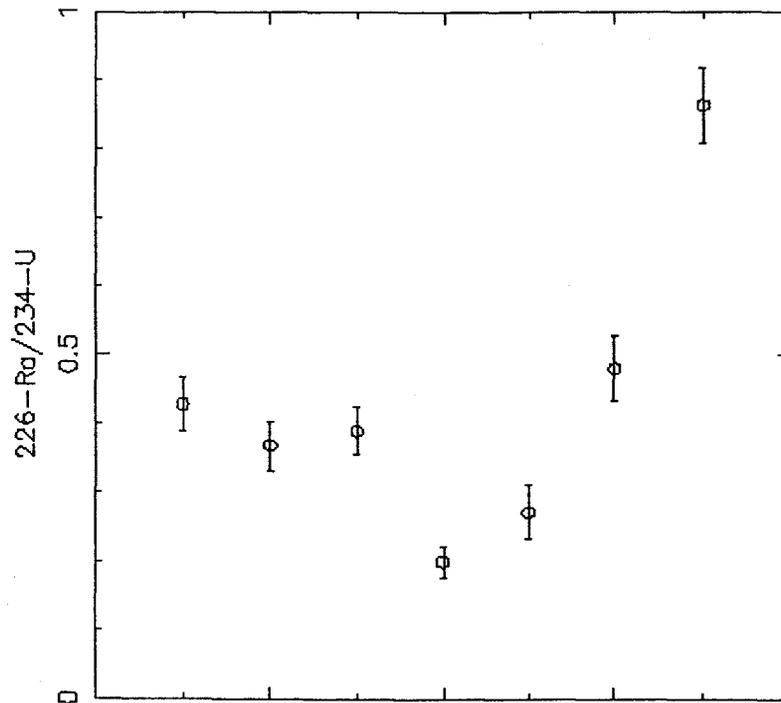


Figura 6.11: Relaciones $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ a lo largo del cauce del río Guadalquivir en las muestras recogidas en 1990.

Si consideramos los valores de salinidad de la tabla 6.1, podemos observar que es precisamente entre las muestras G9-90 y G11-90 donde se produce un aumento en la salinidad del agua, coincidiendo con los aumentos en concentración específica de U y de ^{226}Ra en disolución. Este hecho es coherente con la explicación dada anteriormente a los aumentos de actividad encontrados en el estuario.

En la tabla 6.9 podemos estudiar las relaciones de actividades $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$. Al igual que en el caso de las muestras de 1984 y 1989 estas relaciones van aumentando a medida que nos acercamos a la desembocadura, siendo este aumento más pronunciado en la muestra G7-90 (ver figura 6.11).

Desde este punto de vista podríamos afirmar que, en el momento de la toma de las muestras de agua de 1984 la línea de mezcla entre agua del río Guadalquivir y el agua del Océano Atlántico estaba situada en algún punto entre Nuevo Guadaira y Brazo del Este. Para el caso del muestreo de 1989, dicha línea estaba situada entre Puebla del Rio y Nuevo Guadaira y en 1990 entre Brazo del Este y Brazo de la Torre.

En cuanto a los resultados de la medida de los isótopos de Th en las muestras de 1990, se producen variaciones entre 0.560 ± 0.055 y 1.32 ± 0.16 mBq/l de ^{232}Th y entre 0.736 ± 0.065 y 1.90 ± 0.48 mBq/l de ^{230}Th . Si bien estos valores están de acuerdo con las variaciones encontradas en 1989, los valores mínimos son muy superiores en 1990 y con variaciones mucho menos significativas de un punto a otro. Hay que destacar que esto mismo ocurre para el caso de los isótopos de U respecto a los resultados obtenidos en 1989.

En la tabla 6.9 presentamos las relaciones de actividades $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en cada una de las muestras.

Podemos observar que al igual que en las muestras de 1989, existe un exceso de ^{226}Ra respecto del ^{230}Th , con variaciones en la relación $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ entre 5.47 ± 0.68 y 18.6 ± 1.6 . Esto nos confirma, como cabía esperar, la mayor solubilidad del Ra en aguas naturales.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ se mantiene, también, menor de 0.1 en todos los casos y con variaciones entre 0.022 ± 0.002 y 0.071 ± 0.009 , similares a los valores obtenidos en las muestras de 1989.

Por otra parte, si bien en las muestras de 1989 sigue existiendo una mayor concentración específica de ^{230}Th que de ^{232}Th , las variaciones son ahora mucho menores, encontrándose relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ entre 1.00 ± 0.11 y 1.49 ± 0.25 .

6.3 U y Th en sedimentos

Como indicamos anteriormente, durante 1989 recogimos, además, muestras de sedimentos a lo largo del río Guadalquivir. En tales muestras hemos analizado el contenido en isótopos de U y Th. Los resultados se presentan en la tabla 6.10 junto con el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo y el lugar de recogida de cada muestra.

Analizamos, en primer lugar, los datos referentes a los isótopos de U. Podemos observar que existen pequeñas variaciones en la actividad específica de los isótopos de U en los sedimentos a lo largo del cauce del río Guadalquivir. Para ^{238}U se encuentran valores entre 6.20 ± 0.45 y 10.0 ± 0.7 mBq/g y entre 5.80 ± 0.47 y 11.0 ± 0.8 mBq/g para ^{234}U . En la tabla 6.11 damos los valores correspondientes de la concentración de U. Estos varían entre 0.50 ± 0.04 y 0.81 ± 0.06 $\mu\text{g/g}$ y se representan en la figura 6.12.

En general, podemos decir que si bien parece que la concentración de U disminuye ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura, los errores obtenidos en los resultados nos indican que la concentración de U es prácticamente constante a lo largo del cauce. Existe, sin embargo un máximo de concentración en la muestra SG8-89, correspondiente al primer punto del estuario.

Si bien, en la mayoría de estudios sobre estuarios, se encuentra que el U se comporta de forma conservativa durante la mezcla en el mismo, algunos autores

código	Lugar	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
SG1-89	Vallodano	7.70 ± 0.60	9.60 ± 0.71	N.M	N.M	N.M
SG4-89	Córdoba	6.20 ± 0.45	6.20 ± 0.45	13.0 ± 0.8	11.07 ± 0.71	29.80 ± 4.88
SG8-89	N. Guadaira	10.0 ± 0.7	11.0 ± 0.8	23.5 ± 1.6	18.2 ± 1.3	24.2 ± 6.2
SG9-89	Brazo Este	7.90 ± 0.58	9.30 ± 0.67	19.7 ± 1.6	17.1 ± 1.5	23.3 ± 1.9
SG10-89	Tarfia	7.10 ± 0.58	8.70 ± 0.68	23.5 ± 2.1	18.4 ± 1.7	20.7 ± 1.9
SG11-89	Brazo Torre	6.80 ± 0.58	7.50 ± 0.62	10.7 ± 0.7	11.9 ± 0.8	9.09 ± 0.64
SG13-89	Bonanza	6.50 ± 0.51	5.80 ± 0.47	15.1 ± 1.1	18.4 ± 1.4	14.1 ± 1.1

Tabla 6.10: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en mBq/g en sedimentos del río Guadalquivir. N.M. significa no medido.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	[Th] ($\mu\text{g/g}$)	Th/U
SG1-89	0.62 ± 0.05	N.M.	
SG4-89	0.50 ± 0.04	3.21 ± 0.20	6.42 ± 0.65
SG8-89	0.81 ± 0.06	5.79 ± 0.39	7.15 ± 0.72
SG9-89	0.64 ± 0.05	4.87 ± 0.40	7.61 ± 0.86
SG10-89	0.58 ± 0.05	5.81 ± 0.52	10.0 ± 1.2
SG11-89	0.55 ± 0.05	2.64 ± 0.18	4.80 ± 0.55
SG13-89	0.53 ± 0.04	3.74 ± 0.28	7.06 ± 0.75

Tabla 6.11: Valores de la concentración de U y Th, así como las relaciones Th/U en la muestras de sedimentos del río Guadalquivir recogidas en 1989. N.M. significa no medido.

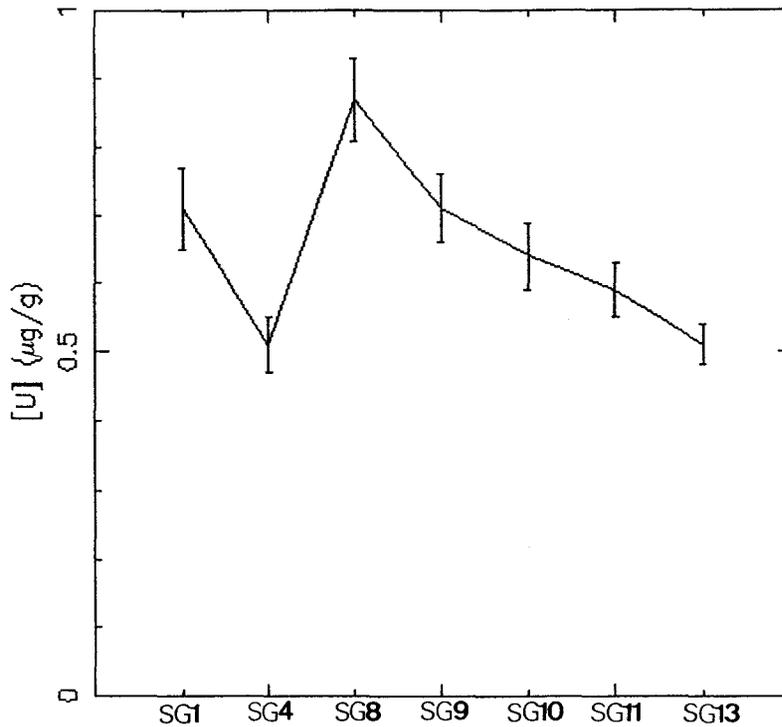


Figura 6.12: Concentración de U en $\mu\text{g/g}$ en sedimentos del río Guadalquivir.

(ver capítulo 2) han encontrado que en la zona de bajos valores de salinidad (0.25% o menores) se produce una adsorción de U de la columna de agua. Esto podría dar lugar a un pequeño aporte de U hacia el sedimento en la zona, que con el tiempo produciría un aumento de concentración en el mismo.

Podemos pensar que el máximo de concentración encontrado en la muestra SG8-89 está relacionado con el proceso de adsorción descrito anteriormente.

En la tabla 6.12 presentamos los valores obtenidos en las relaciones de actividades interesantes encontradas en cada una de las muestras.

Existen variaciones en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 0.89 ± 0.07 y 1.25 ± 0.09 , siendo en la mayoría de las muestras prácticamente la unidad, teniendo en cuenta los errores. Consecuentemente, se puede decir que, en general, ambos isótopos se encuentran en equilibrio secular. Osmond y Cowart, 1976b encontraron que 0.94 es un valor típico de dicha relación para sedimentos de ríos. Nosotros, salvo el caso de la muestra SG13-89, no hemos encontrado un defecto del isótopo descendiente y existiendo, como ya hemos dicho, prácticamente equilibrio secular entre ambos isótopos.

Podemos acudir a la literatura para comparar los datos obtenidos, aunque diferencias en la concentración específica en sedimentos no son extrañas, pues esta puede depender de la naturaleza del sedimento (mayor o menor compacidad, tamaño de las partículas, composición del sedimento, etc.....).

Así, Descamps et al, 1988, encontraron concentraciones de ^{238}U en sedimentos de ríos franceses, no afectados por ningún tipo de actividad nuclear, entre 1.62 y 6.89 $\mu\text{g/g}$. Morón et al, 1988, estudiaron el contenido de U en sedimentos del río Júcar, en los alrededores de la central Nuclear de Cofrentes, antes del comienzo de su funcionamiento, encontrando variaciones entre 0.75 ± 0.10 y 1.25 ± 0.09 $\mu\text{g/g}$.

Scott y Salter, (Ivanovich et al, 1982) encontraron variaciones en la concentración de U entre 1.19 ± 0.03 y 4.71 ± 0.06 $\mu\text{g/g}$ en diversos ríos que desembocan en el Golfo de México. Finalmente, Kaufman (Ivanovich et al, 1982) encontró en el río Mississippi concentraciones de U comprendidas entre 0.55 ± 0.01 y 3.31 ± 0.06 $\mu\text{g/g}$.

En general, los resultados obtenidos en sedimentos del río Guadalquivir son inferiores a los de las referencias señaladas anteriormente, si bien están de acuerdo con los valores mínimos obtenidos por Morón et al, 1988 en el río Júcar y por Kaufman (Ivanovich et al, 1982) en el río Mississippi. Sin embargo, estas diferencias pueden indicar, tan sólo, una diferente composición de los sedimentos.

En cuanto a los isótopos de Th se pueden hacer los siguientes comentarios. Las actividades de ^{232}Th varían desde 10.7 ± 0.7 a 23.5 ± 1.6 mBq/g, las de ^{230}Th desde 11.0 ± 0.7 a 18.4 ± 1.7 mBq/g y las de ^{228}Th desde 9.09 ± 0.64 y 29.8 ± 4.9 mBq/g. No se observa ningún comportamiento particular a lo largo del cauce, si bien, en general, las concentraciones al final del mismo son algo inferiores a la media del resto de las localizaciones. En este caso, nuestros resultados son más comparables a otros presentados en diversas publicaciones.

En efecto, Descamps et al, 1988, obtuvieron variaciones en la actividad específica de ^{232}Th entre 23 y 52 mBq/g, en sedimentos de ríos no afectados por actividades nucleares.

Martin et al, 1978b, analizaron sedimentos del estuario del río Charente obteniendo concentraciones de ^{232}Th entre 24.52 ± 1.21 y 39.70 ± 0.53 mBq/g. Analizaron, también, las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ obteniendo variaciones entre 1.06 ± 0.09 y 1.46 ± 0.15 para la primera de ellas y entre 0.75 y 1.82 para la segunda.

Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982) obtuvieron concentraciones de ^{232}Th entre 17.16 ± 0.12 y 85.64 ± 0.65 mBq/g en ríos que desembocan en el Golfo de México y encontrando valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ entre 0.78 ± 0.01 y 1.98 ± 0.04 .

Si observamos, ahora, los valores de las relaciones de actividades de la tabla 6.12 vemos que, en general, son compatibles a las comentadas anteriormente. Pero se puede ahondar un poco más y se observa que la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ refleja siempre un exceso de ^{230}Th respecto de su progenitor. Ello está de acuerdo con el hecho, puesto anteriormente de manifiesto, de que el U tiende a ser más soluble y, por tanto, a pasar a la fase acuosa. A ello ha de añadirse el hecho de que el ^{230}Th inicialmente

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
SG1-89	1.25±0.09				
SG4-89	1.00±0.07	1.79±0.17	0.85±0.05	2.29±0.40	2.10±0.21
SG8-89	1.05±0.06	1.66±0.16	0.78±0.08	1.03±0.27	2.35±0.23
SG9-89	1.18±0.08	2.50±0.27	0.87±0.08	1.18±0.08	2.50±0.28
SG10-89	1.21±0.10	2.11±0.26	0.78±0.06	0.87±0.07	3.31±0.40
SG11-89	1.11±0.10	1.59±0.17	1.12±0.07	0.85±0.06	1.57±0.17
SG13-89	0.89±0.07	3.17±0.35	1.21±0.08	0.93±0.07	2.33±0.25

Tabla 6.12: Relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en sedimentos del río Guadalquivir.

en la fase líquida pasa fácilmente a incorporarse a la fase sólida. Esto nos explica además las diferencias encontradas en dicha relación entre las fases sólida y líquida, variando entre 1.59 y 3.17 en la primera de ellas y entre 0.006 y 0.14 en la segunda.

Las mismas razones explican que las relaciones $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ sean siempre superiores a la unidad y, similares a las obtenidas para $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Para la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se encuentran valores entre 0.78 y 1.21, coherentes con el hecho de que el origen del ^{230}Th , descendiente del ^{234}U , haga que parte del mismo se cree en la fase acuosa. De todas maneras, parece que en la desembocadura la relación supera ligeramente a 1, lo que podría explicarse si suponemos que, como ya se comentó, existe en la fase acuosa más abundancia de ^{234}U . El ^{230}Th creado por él podría enriquecer el sedimento.

La relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es muy próxima a 1 o menor, excepto en la muestra SG4-89. El hecho de que la relación sea algo más claramente menor que 1 en la zona de estuario refleja, a nuestro parecer, la desaparición del ^{228}Ra de la fase sólida coherente con el enriquecimiento en Ra del agua comentado anteriormente.

6.4 Conclusiones

Hemos presentado en este capítulo un amplio estudio sobre la presencia de isótopos de U, Ra y Th en aguas y sedimentos del río Guadalquivir. Dicho estudio, desde nuestro punto de vista, caracteriza completamente la evolución y comportamiento de la Radiactividad Natural en dicho sistema. Son muchas las conclusiones del trabajo, pero destacamos las siguientes.

La variación de la concentración de U, así como la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtenidas en aguas del río Guadalquivir son similares a las obtenidas en otros ríos del resto del mundo. Sin embargo, el valor promedio de U en agua de río (anterior a la zona del estuario) es superior al valor medio, típico, dado por Scott, 1982, entre 0.3 y 0.6 $\mu\text{g}/\text{l}$. En nuestro caso y considerando tan sólo la zona de los mínimos encontramos un valor de aproximadamente 1 $\mu\text{g}/\text{l}$.

En el caso del contenido de Ra, la concentración específica es, en general, al menos un orden de magnitud superior a la de otros ríos. Hay que destacar, sin embargo, que están en muy buen acuerdo con los obtenidos por Descamps et al, 1988, en aguas de ríos franceses no afectados por actividades nucleares.

Por otra parte, hemos encontrado un aumento en la concentración de isótopos de U y Ra en disolución a medida que nos acercamos a la desembocadura del río. Para el U la concentración en el estuario es ligeramente inferior a los valores dados en la literatura para agua de mar, siendo el contenido de Ra en el mismo muy superior al valor dado para aguas de mar. Este efecto de aumento ha sido encontrado frecuentemente en estuarios de otros ríos.

En caso del U, el aumento de la concentración en disolución es debida a la mezcla física de dos masas de agua con diferentes concentraciones de U en la que

una presenta una concentración mayor que la otra. Para el Ra el aumento observado es producido por la redisolución de este elemento desde la materia sólida de los alrededores, debido a la formación de complejos solubles con las sales presentes en disolución. Ello se confirma con los resultados de las relaciones de actividades $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$, que aumenta conforme nos acercamos a la desembocadura.

Hemos encontrado que las concentraciones de U en la desembocadura de los ríos Guadalquivir y Guadiana, así como en agua de mar recogida en Mazagón presentan valores muy similares y podrían indicar el valor de la concentración de U en la zona costera del Océano Atlántico. Dichos valores, por otra parte, están en acuerdo con los obtenidos en otros estudios para aguas de mar cercanas a la costa.

En el caso de los isótopos de Th se ha observado el mismo efecto de aumento de la concentración en disolución en la zona del estuario. No existen en la literatura estudios sobre el comportamiento de los isótopos Th en una zona de estuario. Sin embargo, podría ser explicado debido a la resuspensión de partículas de pequeño tamaño (de diámetro menor de $0.45\ \mu\text{m}$) o coloides en la zona del estuario. El Th contenido en estas partículas pasará a formar parte de la materia en disolución, produciéndose un aumento en la actividad específica en la zona del estuario.

Como era de esperar, las concentraciones de isótopos de Th en disolución son inferiores a las concentraciones de U y Ra y estando en general en el orden $^{228}\text{Th} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th}$. Los valores obtenidos en la zona anterior al estuario están en acuerdo con los encontrados en otros ríos, si bien en el estuario se encuentran concentraciones un orden de magnitud superiores.

En las muestras de sedimentos encontramos valores de concentración de U similares a los valores mínimos obtenidos en otros ríos del resto del mundo. Las actividades parecen ser prácticamente constantes a lo largo del cauce, si bien se observa un ligero aumento de concentración en el comienzo del estuario. Este aumento puede estar relacionado con la absorción del U de la columna de agua, frecuentemente encontrado en otros trabajos, en la zona de baja salinidad de los estuarios.

Las concentraciones de isótopos de Th en sedimentos son superiores a las concentraciones de U en cada muestra y son prácticamente constantes a lo largo de todo el cauce. En general, los valores encontrados de concentración así como de las relaciones de actividades, están en buen acuerdo con los obtenidos en sedimentos de otros ríos del resto del mundo, y confirman la mayor solubilidad de isótopos de Ra y de U.

Capítulo 7

Radiactividad natural en la provincia de Huelva

7.1 Introducción

La provincia de Huelva constituye una de las zonas más industrializadas del sur de España.

Una de las actividades industriales más importantes, y que previsiblemente constituye uno de los focos principales de contaminación radiactiva en la provincia de Huelva, es la fabricación de fertilizantes. Los residuos sólidos de tales industrias constituyen la mayor parte de las balsas de yesos situadas en la Cuenca del Tinto y, además, parte de los residuos líquidos de tales industrias, que contienen cantidades elevadas de partículas en suspensión, son arrojados directamente a los ríos Tinto y Odiel.

Es bien sabido que tanto la extracción, el procesamiento, como el uso de materiales fertilizantes en grandes cantidades da lugar a una redistribución de elementos radiactivos naturales en el medio ambiente, principalmente de U, Ra y sus productos de desintegración.

Para la fabricación de fertilizantes se utilizan rocas fosfáticas, cuyo contenido en elementos radiactivos naturales dependerá del lugar del que provenga dicho mineral (ver tabla 7.1).

Así, típicamente, la mayoría de las rocas contienen unas pocas partes por millón de U, con un promedio de 2.8 ppm (UNSCEAR 1977, 1982). Sin embargo, las rocas fosfáticas, normalmente utilizadas para la elaboración de fertilizantes, pueden contener incluso más de 120 ppm de U.

FESA posee en Huelva dos factorías de fabricación de fertilizantes, una de ellas es la antigua factoría de Fosfórico Español y la otra era la que constituía anteriormente Abonos Huelva.

En la factoría Fosfórico Español se utilizan anualmente 1,360,000 Tm de roca

origen	% fosfato	^{226}Ra	^{238}U	^{232}Th
Marruecos	34	1.6	1.7	0.01
Marruecos	35	1.6	1.7	0.02
Taiga-Togo	35	1.1	1.3	0.03
Senegal	34	0.9	0.9	0.007
Kola (U.S.S.R.)	39	0.03	0.04	0.08
U.S.A.(Florida)	32	1.6	1.5	0.02
U.S.A.(Oeste)	31	1.0	1.0	

Tabla 7.1: Concentraciones en Bq/g de algunos elementos radiactivos naturales en rocas fosfáticas de diversas zonas del mundo (Guimond et al, 1989).

fosfática procedente de Marruecos con un contenido en P_2O_5 de aproximadamente el 32%. En el caso de Abonos Huelva se utilizan anualmente 222,000 Tm de roca fosfática procedente de Marruecos, Senegal y Togo con un contenido en P_2O_5 entre el 32 y el 36%.

Si tenemos en cuenta los datos obtenidos por Guimond et al, 1989, (ver tabla 7.1) para rocas fosfáticas de origen marroquí, encontramos que anualmente entran en juego, debido a la primera factoría, 2.176 TBq de ^{226}Ra , 2.312 TBq de ^{238}U y 1.360 TBq de ^{232}Th . Todo esto junto con lo contenido en la segunda factoría podría dar lugar a un gran impacto radioecológico en los alrededores de la zona industrial de Huelva.

En la figura 7.1 (Guimond et al, 1989) presentamos un esquema del proceso normalmente llevado a cabo en la fabricación de fertilizantes fosfáticos primarios.

Junto a la producción del ácido fosfórico se forma un precipitado de sulfato de calcio, llamado yeso, fosfogypsum o gypsum, a razón de 5 TM por cada TM de ácido fosfórico. Este yeso se sitúa, normalmente al aire libre, formando balsas. El Ra inicialmente contenido en la roca fosfática precipita junto con el sulfato de calcio, dando lugar a que estas balsas constituyan una importante fuente de radiactividad natural al medio ambiente, mientras que el U y el Th permanecen en la fracción de ácido fosfórico. En general, los niveles de radiactividad son más altos en los yesos derivados de rocas fosfáticas de origen sedimentario (rocas procedentes de Marruecos, Senegal y Togo) que ígneo (Mays et al, 1986).

En todo el mundo son producidos anualmente aproximadamente 100 MT de fosfogypsum, las cuales son parcialmente situadas al aire libre en balsas y parcialmente descargadas en ríos o mares. La comunidad económica europea importa, en general, alrededor de 15 a 17 MT de roca fosfática al año y la transforma en fosfogypsum. De éste, entre unos 6 a 7 MT al año son descargadas directamente al mar mientras que el resto (entre 8 y 11 MT) se sitúan en balsas (Baetslé, 1991).

Como referencia, una planta que utilice 1000 TM de mineral al día produce aproximadamente 240,000 TM de fosfogypsum al año, con una concentración media de ^{226}Ra entre 800 y 1250 Bq/Kg.

Estas balsas no están protegidas de la lluvia, el viento..., y están conectadas hidráulicamente con aguas superficiales y acuíferos. En las balsas, el ^{226}Ra está presente como $RaSO_4$, relativamente insoluble, pero teniendo en cuenta la actividad del ión Ca^{2+} y la presencia de carbonatos, es posible que se produzca alguna filtración hacia los acuíferos o descargas en aguas superficiales.

El gypsum descargado en los estuarios o aguas costeras, se deposita en el fondo del río, sin embargo, se moverá gradualmente debido al movimiento de las olas y será disuelto en el agua de mar. La solubilidad del gypsum es de aproximadamente 2g/l, lo cual significa que después de un tiempo en el agua todo el depósito de $CaSO_4$ habrá sido disuelto (Baetslé, 1991).

El ^{210}Po es el radionúclido más crítico para la biología marina, su descarga incrementa la dosis por radiación anual en 12 $\mu Sv/año$. Los moluscos, por otra

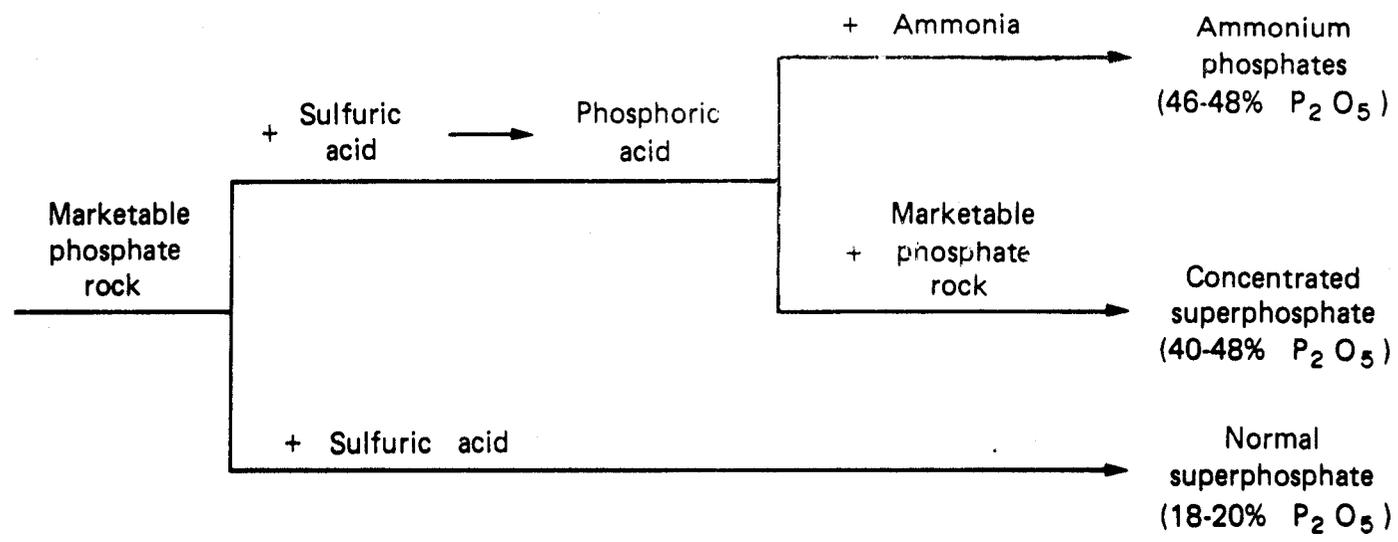


Figura 7.1: Proceso de producción de fertilizantes fosfáticos primarios.

parte, son concentradores de ^{210}Po e incrementan la dosis individual, si se consume 7 kg/año, a 147 $\mu\text{Sv/año}$.

Se han hecho varios estudios sobre el contenido de elementos naturales en el gypsum depositados en balsas. Así, Horton, 1986, obtuvo un promedio de 0.9 Bq/g de Ra en dos balsas situadas en Florida. En 1987 la U.S. Environmental Protection Agency midió en tales balsas una concentración de Ra de 1.1 Bq/g, siendo la concentración de U de 0.1 Bq/g.

Por su parte, Strain, 1979, encontró un aumento significativo en la concentración de Ra en aguas de acuíferos en los alrededores de una industria de fertilizantes situada en Carolina del Norte. Encontró en la mayoría de las muestras de agua una concentración de Ra por debajo de 0.07 Bq/l y en cuatro de ellas encontró concentraciones tan altas como 6 y 700 Bq/l. También encontró que la concentración de Ra en agua de río aguas abajo de la industria (0.1 Bq/l) era dos veces más alta que la concentración aguas arriba de la industria (0.05 Bq/l) (Guimond et al, 1989). Van der Heijde et al, 1988, observaron la influencia de la disposición de este tipo de balsas en la zona final del río Rhin, Holanda, (producen aproximadamente 2 MT/año de gypsum) en la concentración de radionúclidos naturales en disolución, sedimentos y peces en el Mar del Norte. Encontraron aumentos en la concentración de ^{210}Po de 2 ó 3 veces en moluscos en relación con aquellos no influenciados por las descargas de las industrias de fertilizantes. El efecto de estas descargas en el ser humano produce una fuente adicional a la dosis radiactiva producida por el consumo de pescado.

Paul et al, 1980, estudiaron la influencia de una industria de producción de fertilizantes en aguas del río Perijar, el más largo de la provincia de Kerala al sur de la India. Tal industria utiliza el río para la descarga de sus vertidos químicos. El procesamiento de las rocas fosfáticas da lugar a niveles significativos de ^{226}Ra en los vertidos sólidos (CaCO_3 y CaSO_4). Esto explica la gran fracción de actividad contenida en los sólidos en suspensión de los vertidos líquidos, que pueden contener actividades hasta de 3700 mBq/l, siendo el 97% el contenido en la materia en suspensión.

Las descargas directas debido a los efluentes líquidos contribuyen a una fracción pequeña de la actividad. Sin embargo, la filtración que se produce desde las balsas debido al agua de lluvia o descargas directas de éstas a los ríos, pueden producir una mayor influencia de ^{226}Ra y otros elementos contenidos en ellas en el río.

Estudiando la posible influencia de estas industrias en la dosis recibida por la población debido al consumo de pescado, encontraron un aumento considerable de radiactividad en pescado recogido en la zona industrial, en comparación con otros recogidos aguas arriba de la misma.

Koster et al, 1985, estudiaron el contenido en elementos radiactivos naturales de los residuos sólidos de las industrias de fertilizantes situadas en la zona final del río Rhin, así como en los sólidos en suspensión en el Mar del Norte. Obtuvieron en dichos residuos sólidos concentraciones de 220 mBq/l de ^{238}U y ^{234}U y de 1100

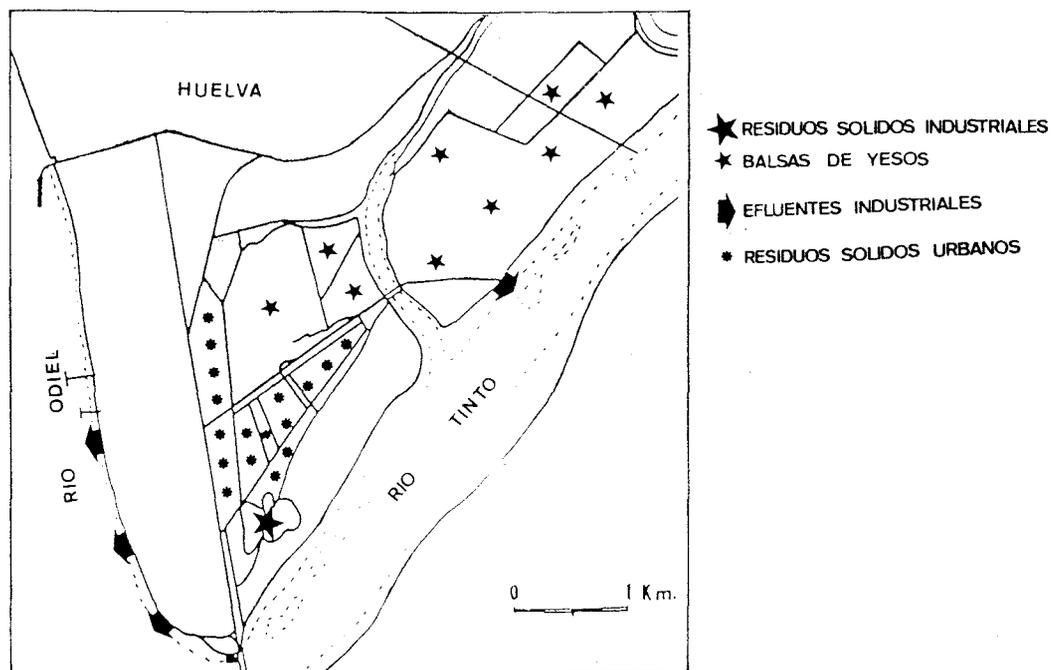


Figura 7.2: Mapa de la zona industrial de Huelva, donde se señalan las balsas de yesos y los puntos de vertido a los ríos Odiel y Tinto desde las industrias (Borrego Flores y Pendón Martín, 1988).

mBq/l de ^{226}Ra y ^{210}Po . Observaron en la fase disuelta concentraciones de 0.5 a 2 veces superiores en la zona influenciada por las descargas en el caso del ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{210}Po , no encontrando aumentos significativos en el caso de los isótopos de U. En la materia en suspensión encontraron aumentos de 2.5 y 2 veces para el ^{230}Th y el ^{210}Po siendo el aumento menor de 0.02 veces para el resto de los radionúclidos.

Teniendo en cuenta la influencia que este tipo de industrias tiene en el medio ambiente y a la existencia en la Cuenca del río Tinto (Huelva) de una amplia zona donde están situados los vertidos sólidos (yesos) de las industrias de fertilizantes, hemos hecho una estimación previa del contenido en elementos radiactivos naturales en dichas balsas. Posteriormente, abordaremos el estudio del impacto radiológico ambiental de este complejo industrial.

En el mapa de la figura 7.2 damos la localización de tales balsas de yesos, así como la localización de los puntos de vertidos a ambos ríos procedentes de las industrias situadas a lo largo del cauce del río Odiel.

Hemos recogido en agosto de 1988 ocho muestras en diferentes puntos del área donde están situadas las balsas de yesos. En ellas hemos medido la concentración

de los isótopos de U y Th, el ^{226}Ra y el ^{210}Po cuyos datos presentamos en la tabla 7.2 y en la tabla 7.3. Damos, además, los valores de la concentración de U y Th en $\mu\text{g/g}$ y de la relación Th/U para cada una de las muestras.

En ella observamos que las concentraciones de cada uno de los radionúclidos medidos varían claramente de un punto a otro de medida. Las concentraciones más altas corresponden a todos los radionúclidos pertenecientes a la cadena de desintegración del ^{238}U , siendo las concentraciones de ^{232}Th y de ^{228}Th menores.

Podemos observar que la concentración de U varía desde 1.27 ± 0.06 a 74.5 ± 2.5 $\mu\text{g/g}$ y la concentración de Th en las muestras medidas desde 0.57 ± 0.07 a 5.86 ± 0.31 $\mu\text{g/g}$. La relación Th/U encontradas en las muestras es también muy variable, entre 0.019 ± 0.002 y 0.446 ± 0.061 , encontrándose el valor siempre por debajo de la unidad.

Las actividades específicas de los dos isótopos de Th pertenecientes a la cadena de desintegración del ^{232}Th son bajas en todas las muestras analizadas y con variaciones desde 2.30 ± 0.30 a 23.8 ± 1.3 mBq/g para ^{232}Th y desde 4.57 ± 0.52 a 26.0 ± 1.4 mBq/l para ^{228}Th . Estos resultados nos sugieren que el impacto medioambiental debido a elementos de esta cadena de desintegración no será pronunciado y que posiblemente, la roca fosfática utilizada para la fabricación de fertilizantes no contiene una concentración elevada de dicho elemento (^{232}Th).

En el caso de elementos de la serie de decaimiento del ^{238}U , las cosas parecen ser bien diferentes. Existen, en algunas de las muestras analizadas, concentraciones tanto de U, de ^{230}Th , de ^{226}Ra y de ^{210}Po muy elevadas. Tan sólo la muestra Y1 presenta una concentración de U muy elevada con 74.5 $\mu\text{g/g}$, con menos de 23.5 $\mu\text{g/g}$ en el resto de las muestras. En esta muestra existen, también, concentraciones elevadas de los elementos descendientes.

En general, podemos decir que, el contenido en ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{210}Po en los yesos, es elevado respecto al contenido de U en las mismas, indicándonos el fraccionamiento de tales elementos en el proceso de fabricación. Existen concentraciones de ^{210}Po tan elevadas como $2,683$ mBq/g en la muestra Y1 y el ^{226}Ra alcanza valores de $2,017$ mBq/g en la muestra Y5.

Es interesante, también, estudiar las relaciones de actividades entre los diferentes radionúclidos medidos y que se presentan en la tabla 7.4.

Los dos isótopos de U (^{238}U y ^{234}U) permanecen en equilibrio secular en todas las muestras como era de esperar, ya que es el valor típico en minerales utilizados para la fabricación de los fertilizantes. Las relaciones entre el ^{230}Th con su inmediato progenitor, ^{234}U , son en general, superiores a la unidad excepto en las muestras Y1 e Y2, indicándonos un enriquecimiento de Th en esta fracción. En la primera de ellas existe un exceso de ^{234}U respecto al ^{230}Th y en la segunda ambos radionúclidos se encuentran en equilibrio secular. La relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es, como ya esperábamos, mayor de la unidad, en algunos casos tiene valores de 100 o más, ya que el ^{230}Th es descendiente de la cadena del ^{238}U de cuyo elemento están enriquecidas las rocas fosfáticas.

Para el caso del isótopo ^{226}Ra , existe un exceso del mismo respecto a sus pro-



código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th	^{226}Ra	^{210}Po
Y1	927±31	945±31	5.63±0.43	451±11	11.8±0.8	184.9±1.7	2683±135
Y2	170.0±4.2	186.9±4.3	23.8±1.3	192.3±5.5	26.0±1.4	N.M.	N.M.
Y3	106.3±6.1	113.3±6.5	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	586±33
Y4	15.8±0.8	16.9±0.8	2.30±0.30	23.6±1.1	5.15±0.55	83.0±3.9	N.M.
Y5	143.1±3.5	146.4±3.5	4.13±0.43	442±11	4.57±0.52	2017±6	N.M.
Y6	85.5±2.6	87.7±2.6	8.33±1.68	889±32	7.50±3.42	N.M.	N.M.
Y7	172.7±4.6	176.8±4.7	4.42±0.48	624±15	6.58±0.88	654±7	N.M.
Y8	281±18	302±19	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	642±28

Tabla 7.2: Resultados en mBq/g de la medida de los isótopos de U, Th ^{226}Ra y ^{210}Po en las muestras de las balsas de yeso situadas en las Marismas del Tinto. N.M significa no medido.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	[Th] ($\mu\text{g/g}$)	Th/U
Y1	74.5 \pm 2.5	1.39 \pm 0.11	0.019 \pm 0.002
Y2	13.7 \pm 0.3	5.9 \pm 0.3	0.428 \pm 0.025
Y3	8.8 \pm 0.4	N.M	
Y4	1.27 \pm 0.06	0.57 \pm 0.07	0.446 \pm 0.061
Y5	11.5 \pm 0.3	1.02 \pm 0.11	0.089 \pm 0.010
Y6	6.9 \pm 0.2	2.06 \pm 0.42	0.299 \pm 0.061
Y7	13.9 \pm 0.4	1.09 \pm 0.12	0.078 \pm 0.009
Y8	23.5 \pm 1.0	N.M.	

Tabla 7.3: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/g}$ y relación Th/U en las muestras recogidas en las balsas de yesos. N.M. significa no medido.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
Y1	1.02±0.01	0.48±0.02	79.9±6.0	2.09±0.20	0.196±0.007	0.41±0.01	0.006±0.001
Y2	1.10±0.03	1.03±0.04	8.08±0.40	1.09±0.07			0.140±0.008
Y3	1.07±0.09						
Y4	1.01±0.06	1.48±0.10	10.3±1.4	2.25±0.37	5.21±0.35	3.52±0.23	0.15±0.02
Y5	1.02±0.02	3.02±0.11	106.8±10.0	1.11±0.17	13.8±0.3	4.60±0.10	0.029±0.003
Y6	1.03±0.03	10.1±0.5	106.6±10.0	0.90±0.45			0.10±0.02
Y7	1.02±0.03	3.53±0.13	141.5±10.0	1.49±0.26	3.70±0.10	1.05±0.02	0.026±0.003
Y8	1.07±0.09						

Tabla 7.4: Relaciones de actividades en las muestras de las balsas de yeso.

genitores, ^{234}U y ^{230}Th . En la muestra Y1, sin embargo, el contenido de U es muy grande en comparación con el resto de los descendientes (salvo el ^{210}Po). Así, salvo la muestra Y1, las relaciones de actividades del ^{226}Ra con sus progenitores son superiores a la unidad. Sin embargo, este exceso de ^{226}Ra no es tan pronunciado como cabía esperar. Como indicamos anteriormente, en el proceso de fabricación de ácido fosfórico, la fracción de gypsum está fuertemente enriquecida en ^{226}Ra mientras el U y el Th se encuentran fundamentalmente en la fracción de ácido fosfórico. Teniendo en cuenta esto, se podría pensar que la muestra Y5 proviene precisamente de la fabricación de ácido fosfórico.

Las relaciones de actividades entre los dos progenitores de las cadenas radiactivas naturales presentan, como ya esperabamos, valores mucho menores a la unidad (siempre menor de 0.15) indicándonos un fuerte enriquecimiento en U de la roca fosfática.

Podemos observar que, en general, las relaciones son muy variables. Esto puede ser debido a que existen diversas industrias que arrojan sus vertidos sólidos en la Cuenca del Tinto, dando lugar a que la procedencia de cada muestra pueda ser diferente. Aparte, hemos de pensar que tales balsas existen desde los años 50. Desde entonces hasta nuestros días es posible, por su parte, que la roca fosfática utilizada para la fabricación de fertilizantes sea diferente o, incluso, que el proceso de fabricación de los fertilizantes sea distinto.

Debido a que dichas balsas de yeso están situadas en las proximidades de los ríos Tinto y Odiel, conteniendo en algunos casos concentraciones elevadas en elementos radiactivos naturales, y a los vertidos directos de las industrias de fertilizantes a ambos ríos, hemos comenzado el estudio de estos sistemas. El objeto ha sido determinar el impacto radioecológico tanto de estas balsas de yesos como de los vertidos directos en las cuencas del Tinto y del Odiel. También hemos estudiado la posible influencia de la fabricación de fertilizantes en el acuífero Almonte-Marismas, en los alrededores de la zona industrial.

Así, en la sección 7.2 estudiamos el contenido en algunos elementos naturales en la materia en disolución, materia en suspensión

7.2 Cuenca del río Tinto

7.2.1 Introducción

Hemos analizado muestras a lo largo del cauce del río Tinto desde Niebla hasta su desembocadura en el Océano Atlántico, en las proximidades de Huelva capital. Para ello, hemos recogido muestras de agua y sedimentos durante los veranos de 1988 y 1989. Las muestras de agua fueron separadas en materia en suspensión y materia en disolución, aunque sólo fue analizada la materia en suspensión correspondiente a las muestras de 1989. En el mapa de la figura 7.3 señalamos los puntos de muestreo.

Para la separación utilizamos filtros Nuclepore de policarbonato de 14.2 cm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro. Antes de dicha separación, y en el momento de toma de las muestras correspondientes al verano de 1989, se midieron los valores de pH y temperatura. Los datos se presentan en la tabla 7.5 junto con el lugar de recogida de las muestras y el código de identificación utilizado a lo largo de este trabajo.

Una vez filtradas, las muestras de agua fueron acidificadas con HNO_3 concentrado con objeto de evitar el crecimiento de microorganismos y minimizar la interacción con las paredes del recipiente. De las muestras recogidas en el verano de 1988 tan sólo medimos el pH de las aguas. Estas muestras fueron filtradas en el momento del análisis, posteriormente a la acidificación de las muestras, por ello pudiera ser que parte de la concentración en las partículas en suspensión esté contenida en la disolución.

El pH varía desde 6.50 a 7.90, aumentando ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura. Tenemos que excluir en este caso el valor tan ácido encontrado en la muestra T1, aguas arriba del río Tinto, alejado todavía de la zona industrial de Huelva capital. Por su parte la temperatura presenta un comportamiento inverso al anterior, produciéndose una disminución a medida que nos acercamos a la unión con el agua de mar, variando entre 26.1 y 22.8 °C.

El comportamiento que presentan todos estos datos es el normalmente esperado en una zona de estuario y son debidos a la cada vez mayor influencia del agua de mar.

7.2.2 U y Th en disolución

Presentamos en primer lugar los resultados obtenidos en las muestras de agua. En las correspondientes al año 1988 tan sólo fueron medidos los isótopos de U, mientras que en las muestras de 1989 se midieron los isótopos de U y Th.

En la tabla 7.6 presentamos los resultados para las muestras de 1988 (Martínez-Aguirre et al, 1990, García-León et al, 1990, Martínez-Aguirre et al, 1991, Manjón et al, 1991), así como el código de identificación (columna 2) utilizado a lo largo del

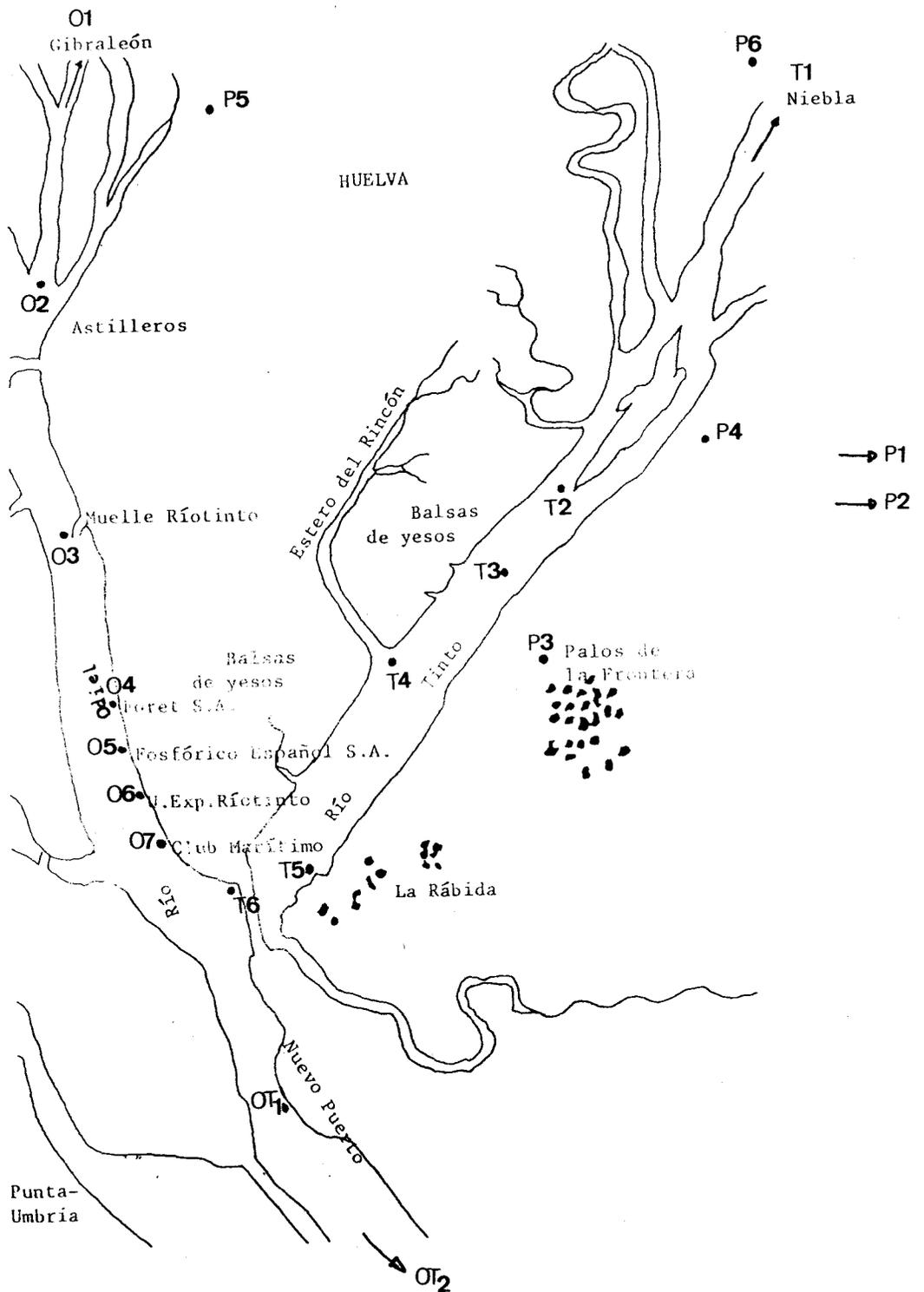


Figura 7.3: Mapa de Huelva donde se señalan los puntos de muestreo a lo largo de los ríos Tinto y Odiel, la localización de las balsas de yesos y los puntos de muestreo del acuífero Almonte-Marismas (muestras P).

Lugar recogida	código	pH	T (°C)
Niebla	T1	2.58	27.9
Tuberia	T2	6.50	26.1
Palos F.	T3	6.75	25.7
Estero R.	T4	7.00	25.4
M.Rabida	T5	7.35	23.8
M.Colon	T6	7.77	23.1
N.Puerto	OT ₁	7.90	22.9
Mazagon	OT ₂	7.85	22.8

Tabla 7.5: Valores de pH y temperatura encontrados en los puntos de muestreo del río Tinto en el verano de 1989.

Lugar recogida	código	pH	^{238}U	^{234}U	[U] $\mu\text{g/l}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Niebla	T1	2.0	170.0 \pm 11.0	350.0 \pm 2.2	13.8 \pm 0.9	2.02 \pm 0.06
Palos F.	T3	5.0	37.0 \pm 3.8	41.0 \pm 4.1	3.00 \pm 0.31	1.09 \pm 0.11
Estero R.	T4	5.0	24.8 \pm 3.0	30.3 \pm 3.4	2.01 \pm 0.24	1.22 \pm 0.20
M.Rabida	T5	5.5	26.0 \pm 2.0	23.0 \pm 2.0	2.11 \pm 0.16	0.88 \pm 0.10
N.Puerto	OT ₁	5.5	31.0 \pm 5.1	46.0 \pm 6.4	2.51 \pm 0.41	1.48 \pm 0.26
Mazagón	OT ₂	6.0	31.1 \pm 1.7	38.0 \pm 2.0	3.52 \pm 0.14	1.22 \pm 0.08

Tabla 7.6: Resultados de la medida de los isótopos de U (mBq/l), concentración de U y relación de actividades en las muestras de agua del río Tinto correspondientes a 1988. Se dan también los valores de pH medidos en las aguas.

trabajo junto con el pH medido en las muestras, único parámetro obtenido en este muestreo.

Observamos valores muy similares a los encontrados en aguas del río Guadalquivir, con variaciones, en los alrededores de Huelva capital, desde 24.8 \pm 3.0 a 37.0 \pm 3.8 mBq/l para ^{238}U y desde 23.0 \pm 2.0 a 46.0 \pm 6.4 mBq/l para ^{234}U . Las concentraciones de U, que van de 2 a 3 $\mu\text{g/l}$, también se dan en la tabla 7.6 y lógicamente son similares a las encontradas en el río Guadalquivir.

En las tablas 7.7 y 7.8 presentamos los resultados obtenidos para las muestras de agua recogidas en 1989. En la primera de ellas mostramos las actividades en mBq/l de los isótopos de U y de Th y en la segunda las concentraciones en $\mu\text{g/l}$ de U y de Th, así como la relación Th/U encontrada en cada una de ellas.

Si observamos la primera de ellas y comparamos con los resultados obtenidos en las muestras del año anterior, vemos que, aunque las actividades son muy similares, las de 1989 parecen ser ligeramente superiores a las de 1988, con variaciones desde 39.8 \pm 2.2 a 49.3 \pm 1.3 mBq/l para ^{238}U y desde 42.6 \pm 2.0 a 53.7 \pm 1.4 mBq/l para ^{234}U , todo ello en los alrededores de Huelva capital. En la tabla 7.8 observamos, por otra parte, que la concentración de U varía entre 2.8 y 4.0 $\mu\text{g/l}$ en la misma zona. Estos

código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
T1	115.2±4.0	210.7±7.1	19.6±0.9	52.2±2.2	70.5±2.9
T2	39.8±2.2	42.6±2.0	47.9±14.5	91.2±27.0	12.9±4.3
T3	47.6±2.2	51.7±2.4	0.78±0.10	5.65±0.35	1.00±0.13
T4	48.1±2.4	53.4±2.6	21.6±4.9	41.1±9.0	2.25±0.78
T5	42.6±1.0	46.1±1.1	0.55±0.10	3.92±0.28	N.D.
T6	45.8±1.5	49.3±1.6	0.63±0.07	3.80±0.17	0.68±0.08
OT ₁	49.3±1.3	53.7±1.4	0.55±0.07	3.22±0.17	0.50±0.08
OT ₂	34.5±2.0	38.2±2.2	0.083±0.030	0.610±0.082	N.D.

Tabla 7.7: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en mBq/l en las muestras de agua del río Tinto correspondientes a 1989. N.D. significa no detectado.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
T1	9.26 \pm 0.32	4.82 \pm 0.23	0.521 \pm 0.031
T2	3.20 \pm 0.15	11.8 \pm 3.6	3.69 \pm 1.13
T3	3.82 \pm 0.18	0.193 \pm 0.028	0.050 \pm 0.006
T4	3.87 \pm 0.19	5.33 \pm 1.21	1.38 \pm 0.32
T5	3.42 \pm 0.08	0.136 \pm 0.024	0.040 \pm 0.007
T6	3.68 \pm 0.12	0.155 \pm 0.015	0.042 \pm 0.004
OT ₁	3.97 \pm 0.11	0.135 \pm 0.016	0.034 \pm 0.004
OT ₂	2.80 \pm 0.16	0.021 \pm 0.008	0.008 \pm 0.003

Tabla 7.8: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/l}$ y relaciones Th/U en las muestras de agua del río Tinto recogidas en el verano de 1989.

valores, al igual que los presentados en la tabla 7.6 son comparables, aunque algo superiores, a los encontrados en aguas del río Guadalquivir y en otros ríos del resto del mundo.

En la figura 7.4 representamos la concentración de U a lo largo del río Tinto para las muestras recogidas en 1988. El comportamiento encontrado en el muestreo de 1989 es prácticamente igual al representado en dicha figura.

Resulta interesante destacar el máximo de actividad que se produce en la muestra T1, para ambos años. El punto de muestreo corresponde a Niebla, población alejada de la zona industrial de Huelva. Los aumentos de actividad deben relacionarse con el valor de pH del agua recogida que, obsérvese, fueron 2.0 y 2.6 para 1988 y 1989 respectivamente. Parece que este hecho da lugar a que la mayoría del U presente en la materia sólida de los alrededores (sedimentos o materia en suspensión) sea diluido y pase a encontrarse en disolución. Los efectos del pH se observan también en las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, obtenidas en los años 1988 y 1989. Los valores 2.02 y 1.83, reflejan un claro alejamiento del equilibrio secular

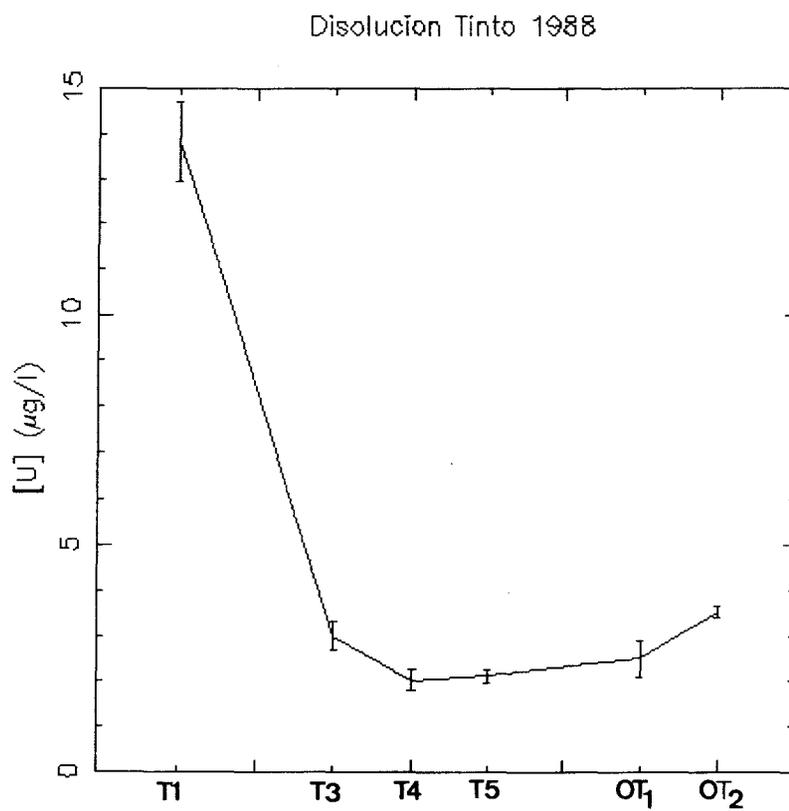


Figura 7.4: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Tinto recogidas en 1988.

entre ambos isótopos. Por el contrario, en el resto de los puntos de muestreo, dicha relación, para los dos años, es compatible bien con equilibrio secular o con los pequeños desequilibrios frecuentemente encontrados en sistemas naturales. Este hecho sí se encuentra reflejado en la literatura explorada. En efecto, Dooley et al, 1966, sostienen que en aguas moderadamente ácidas los efectos del fraccionamiento de los isótopos de U son más pronunciados, debido al mayor grado de disolución del ^{234}U respecto del ^{238}U . Lo que está de acuerdo con nuestros resultados de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Hemos de destacar, también, que los valores de esta relación para el resto de los puntos no son típicos de agua de río. Scott, 1982 encontró que dicha relación presenta valores entre 1.2 y 1.3, de acuerdo con el ligero desequilibrio en este tipo de sistemas. Sin embargo, en el río Tinto encontramos un valor medio de 1.09, calculado con los datos más precisos de 1989, no usual en aguas de ríos.

En definitiva, de todo lo comentado y observando la figura 7.4 no parece existir, al menos en lo que se refiere a los datos de U, una influencia clara e inambigua de la zona industrial de Huelva sobre el río Tinto.

Es importante hacer notar los valores encontrados en la muestra OT₂. Recuérdese que dicha muestra fué recogida en la zona costera del océano Atlántico, cerca de Mazagón. En ella, los valores de concentración de U y de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ están en acuerdo con los valores medios típicos de agua de mar, 3.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ y 1.14 respectivamente. No se observan, por tanto, tampoco valores anómalos en lo que se refiere al U en dicha muestra.

Consideremos ahora los isótopos de Th, los cuales fueron medidos en las muestras recogidas en 1989. Podemos ver en la tabla 7.7 que existen variaciones para ^{232}Th que van desde 0.55 ± 0.07 a 47.9 ± 14.5 mBq/l, para ^{230}Th desde 3.22 ± 0.17 a 91.2 ± 27.0 mBq/l y finalmente para ^{228}Th desde 0.50 ± 0.08 a 70.5 ± 2.9 mBq/l. Existe, claramente, mayor variabilidad de un punto a otro en la concentración de isótopos de Th que la que existe en el caso de los isótopos de U.

En la figura 7.5 representamos la concentración de cada uno de los isótopos de Th a lo largo del cauce del río Tinto. En ella podemos observar que, a diferencia de lo que ocurría en el caso del U, existen una serie de máximos de actividad situados en el caso del ^{232}Th y ^{230}Th en las muestras T1, T2 y T4 y en las muestras T1 y T2 para el caso del ^{228}Th , aunque se insinúe también en T4.

Es interesante destacar que, al igual que encontramos un máximo de U en la muestra T1, existen máximos para los tres isótopos de Th en la misma muestra. Esto nos indicaría que, por efectos de pH, se produce una redisolución tanto del U como del Th desde las partículas sólidas situadas en los alrededores. Si es esta, efectivamente, la causa del máximo de concentración de U y de Th en la muestra T1, es de suponer que existirán tanto en la materia en suspensión como en el sedimento mínimos de concentración de U y de Th. Más adelante presentaremos los resultados obtenidos en ambos sistemas.

Los valores de la concentración de Th varían entre 0.135 ± 0.016 y 11.8 ± 3.6 $\mu\text{g}/\text{l}$,

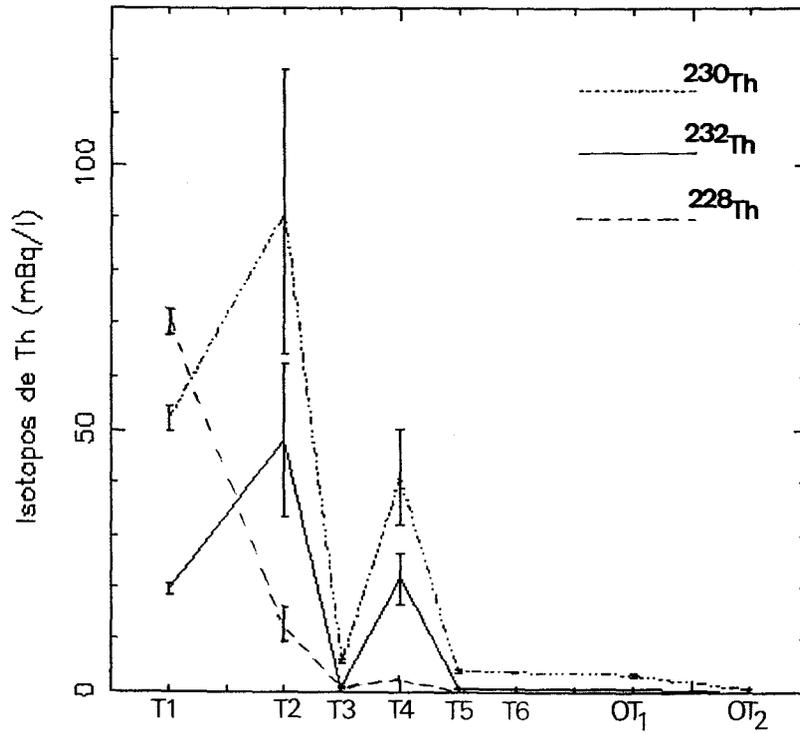


Figura 7.5: Actividades en mBq/l de los isótopos de Th en las muestras de agua del río Tinto recogidas en 1989.

con valores altos bien definidos en las muestras T1, T2 y T4, siendo en el resto de los puntos las concentraciones muy similares.

Los valores altos de concentración encontrados en las muestras T2 y T4 seguramente están relacionados con la influencia de los residuos sólidos (yesos) de las industrias, los cuales están situadas en la margen derecha (ver mapa de la figura 7.3) del cauce del río Tinto y en los alrededores de dichos puntos.

Así, la muestra T2, fue recogida cerca de una tubería que proviene de la zona donde están situados los yesos. Es posible que a través de tal tubería sean arrojados al río Tinto algunos residuos tanto líquidos como sólidos que, producirían una pequeña contaminación del río.

Por otra parte la muestra T4 fue recogida en la desembocadura del Estero del Rincón en el río Tinto. Tal afluente atraviesa la zona donde están situados los residuos sólidos y es posible que arrastre en disolución algunos radionúclidos presentes en los yesos lo que producirá una pequeña contaminación en dicho río.

Los vertidos que, lógicamente, deben producirse en tales puntos, contendrán actividades de isótopos de U y Th. Sin embargo, como ya se comentó, el U es más móvil en medio acuoso que el Th. Por ello, una vez introducido en las aguas de ríos, obviamente en pequeñas concentraciones (recuérdense los resultados obtenidos), tiende a homogeneizarse y movilizarse a lo largo de la fase acuosa. Consecuentemente, la influencia de los vertidos, en lo que se refiere a U, queda suavizada. El caso del Th es distinto. Dada su baja movilidad, tiende a incorporarse pronto a la fase sólida. Por tanto no se homogeneiza como el U, apareciendo picos localizados característicos. Esta hipótesis, como veremos más adelante, es coherente con las relaciones de actividades entre los isótopos de Th y U. Antes, no obstante, vamos a analizar comparativamente los datos obtenidos.

Si comparamos los niveles encontrados de Th en el río Tinto (ver tabla 7.7) con los encontrados en aguas del río Guadalquivir (ver tabla 6.3 y 6.6) veremos que son bastante superiores en la zona de los máximos, sin embargo, fuera de ellos, disminuyen rápidamente hasta alcanzar los niveles máximos encontrados en el río Guadalquivir. Además, comparando nuestros resultados con los obtenidos por Moore en 1967, en aguas de los ríos Mississippi y Amazonas vemos que los valores mínimos encontrados en aguas del río Tinto están de acuerdo con el valor en aguas del río Amazonas aunque son superiores a los obtenidos en el río Mississippi así como a los obtenidos por Miyake et al, 1972, en diversos ríos japoneses. En conclusión, parece que se está produciendo una contaminación de las aguas del río Tinto, que no pudo ser revelada analizando los datos de U como era de esperar.

Observemos ahora los valores de la relación Th/U encontrados en el río Tinto (ver tabla 7.8). Según lo comentado anteriormente debido a la baja solubilidad del Th, tales valores son inferiores a 0.05, salvo en las muestras donde aparecen los máximos. En estos, en algún caso, la concentración de Th es incluso mayor que la de U. Esto es coherente con el comentario hecho anteriormente y parece confirmar que se está produciendo una contaminación del río Tinto en dicha zona.

En el caso de la concentración de Th hay que destacar el mínimo encontrado en la muestra OT₂ así como el pequeño valor de la relación Th/U en la misma. Estos valores son los típicos de agua de mar e indican la baja solubilidad de este elemento en dicho sistema.

La hipótesis realizada se refuerza cuando se analizan las relaciones de actividades de la tabla 7.9.

Si fuese correcta nuestra interpretación de los datos comentados deberían aparecer los siguientes comportamientos en las relaciones de actividades.

En el caso de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ encontraremos valores menores que 1, lejos del equilibrio secular, porque el Th es menos conservativo, pero deben aumentar en los puntos T2 y T4, si se producen aportes de actividad. Y ello porque el U introducido se distribuirá de una manera menos local. En el caso de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ encontraremos valores mayores que 1, puesto que el ^{230}Th desciende del ^{234}U , pero debe disminuir en los puntos citados, por la misma razón anterior. En cuanto a la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ deberemos encontrar valores próximos a la unidad, indicando equilibrio secular, pero han de disminuir en los puntos T2 y T4, puesto que al producirse un aporte extra de actividad, el ^{228}Ra , intermedio entre el ^{232}Th y el ^{228}Th tiende a alejarse de la fuente más rápidamente que el Th. Los mismos comentarios se harían para la relación de actividades $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Esperaremos valores menores que 1, excepto en los puntos T2 y T4, donde deben aumentar. Esto es lo que se observa, en efecto, en la tabla 7.9 y en las figuras 7.6a a 7.6d. Comentaremos a continuación cada una de estas relaciones de actividades más detenidamente.

Si exceptuamos las muestras T2 y T4, la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ presenta valores inferiores a 0.1, similares a los encontrados en el río Guadalquivir. Sin embargo, los valores encontrados en estos dos puntos de muestreo son muy superiores, indicando, como ya esperabamos, un aporte de U y sus descendientes al río Tinto.

En el caso de la relación de actividad entre los dos isótopos de Th, ^{232}Th y ^{230}Th , se observa la misma conclusión. Es decir, dicha relación presenta, exceptuando las mismas muestras, valores muy superiores a la unidad (mayor o igual a 6) indicando la mayor presencia relativa del ^{230}Th . Sin embargo, los valores de tal relación en los puntos T2 y T4 (aproximadamente 2) indican que se producen vertidos de ^{232}Th y, posiblemente, sus descendientes. Resulta interesante destacar, sin embargo, que en el río Tinto se obtienen valores de esta relación muy superiores a los obtenidos en otros ríos del resto del mundo, así como a los obtenidos en el río Guadalquivir. Así, por ejemplo, Moore, 1967, obtuvo valores de 1.30 y 0.74 en los ríos Amazonas y Mississippi; Miyake et al, 1972, encontró en diversos ríos japoneses variaciones entre 0.85 y 1.90. Dichos valores nos confirman, también, el aporte de U y sus descendientes al río Tinto.

Resulta muy interesante, además, observar los valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. En aguas naturales es usual encontrar o bien equilibrio entre ambos isótopos o bien un exceso del isótopo descendiente, debido a la mayor solubilidad del isótopo in-

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
T1	1.83±0.03	0.25±0.01	2.67±0.09	3.60±0.12	0.17±0.01
T2	1.07±0.04	2.14±0.64	1.90±0.21	0.27±0.05	1.20±0.37
T3	1.09±0.04	0.11±0.01	7.20±0.82	1.27±0.22	0.016±0.002
T4	1.11±0.04	0.77±0.17	1.90±0.21	0.10±0.03	0.45±0.11
T5	1.08±0.02	0.085±0.007	7.09±1.28		0.013±0.002
T6	1.08±0.03	0.077±0.004	6.03±0.61	1.09±0.17	0.014±0.002
OT ₁	1.09±0.02	0.060±0.004	5.89±0.71	0.91±0.18	0.011±0.001
OT ₂	1.11±0.05	0.016±0.002	7.38±2.78		0.002±0.001

Tabla 7.9: Relaciones de actividades en las muestras de agua del río Tinto recogidas en 1989.

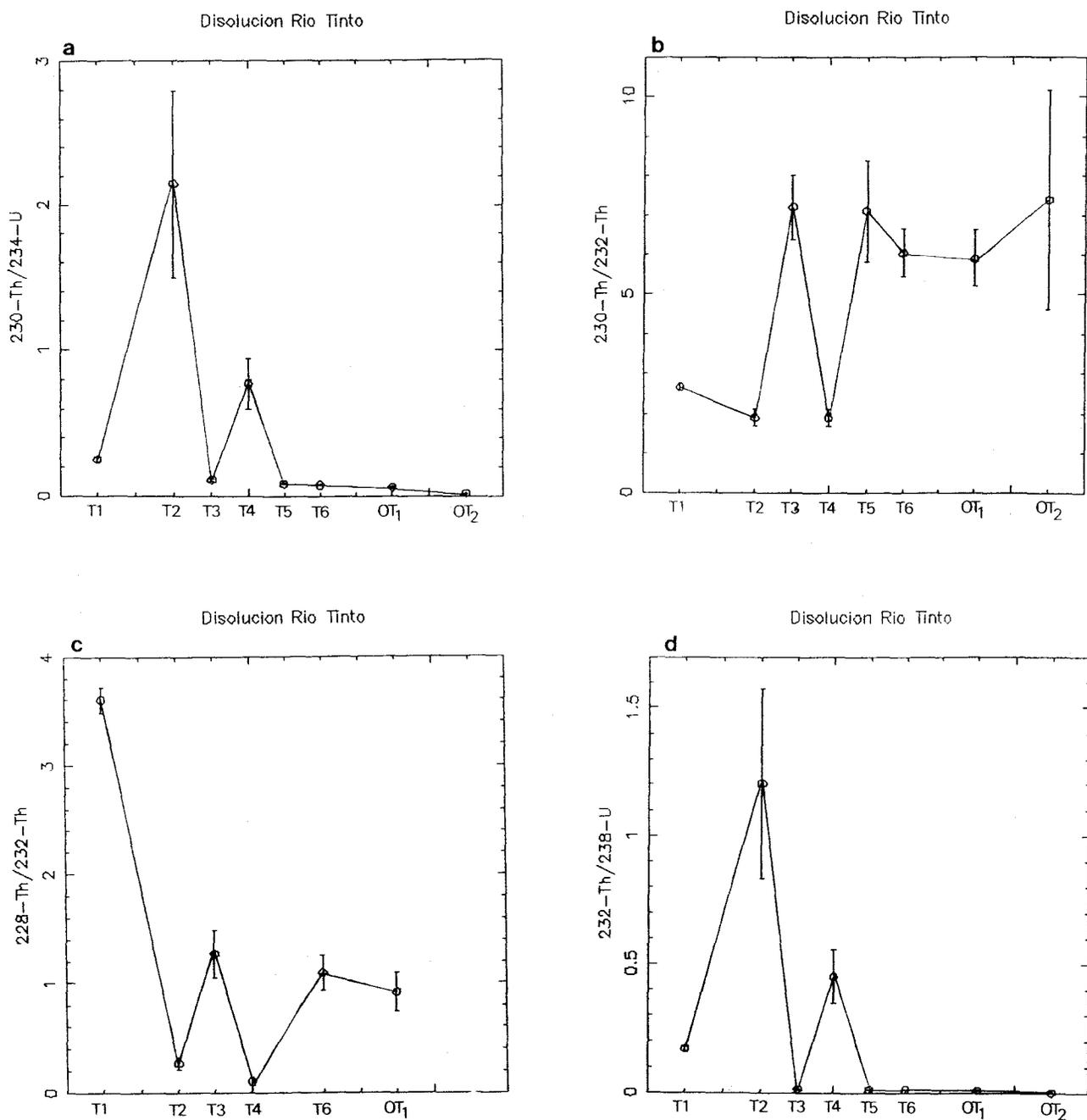


Figura 7.6: Relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (a), $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (b), $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (c) y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (d) a lo largo del cauce del río Tinto en las muestras de agua recogidas en 1989.

termedio de Ra en aguas naturales. Así, en las mismas referencias anteriores, se encuentran valores de 1.20 y 1.40 para los ríos Mississippi y Amazonas respectivamente y variaciones entre 0.92 y 37.0 para ríos japoneses. Estos valores están de acuerdo, exceptuando al igual que antes las muestras T2 y T4, con los encontrados en el río Tinto. Sin embargo, el fuerte desequilibrio, con defecto del isótopo descendiente, encontrado en estas muestras nos puede indicar que se producen aportes de material en el cual el Ra es muy insoluble. Recuérdese que el Ra presente en los yesos forma un compuesto químico muy insoluble en aguas naturales.

Todo lo dicho anteriormente queda, finalmente, confirmado si observamos los datos obtenidos en la relación entre los dos progenitores de las cadenas naturales, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Como es bien conocido, dicha relación en aguas naturales presenta valores muy inferiores a la unidad, normalmente menor de 0.01. Este valor, exceptuando las muestras ya comentadas, son similares a los obtenidos en el río Tinto. Los valores mayores de 0.5 encontrados en estas muestras nos indican la procedencia externa de tales elementos. Lo mismo puede observarse con la relación Th/U. En las muestras T2 y T4 se obtienen valores más próximos al valor 3.5 típico de rocas (ver capítulo 2).

Merece la pena, finalmente, comentar los resultados obtenidos en el punto de muestreo T1. Las relaciones de actividades son claramente distintas a las encontradas en el resto del curso del río (no tenemos en cuenta los casos T2 y T4, que ya han sido comentados). Estas relaciones anómalas se deben al valor de pH de las aguas de 2.5. Por ejemplo, para el caso de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se obtiene un valor de 3.6, muy lejano del equilibrio secular. El desequilibrio debe provenir de una redisolución preferente del ^{228}Ra desde el lecho del río. Ello provoca un exceso de actividad de ^{228}Th en la fase acuosa.

Por otra parte, los valores tan bajos de las relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ encontrados en la muestra OT₂ indican, como era de esperar, la baja solubilidad del Th en agua de mar y su rápida incorporación a las partículas en suspensión.

7.2.3 U y Th en la materia en suspensión

Desafortunadamente, por problemas experimentales, no tuvimos acceso a la concentración de materia en suspensión en los puntos de toma de muestras. Así, las concentraciones de actividad están dadas según el agua filtrada. Ello impide extraer conclusiones definitivas acerca de los valores encontrados. Sí podremos comentar los resultados de las relaciones isotópicas. A pesar de ello, en las tablas 7.10 y 7.11 damos los valores de las concentraciones de actividad medidas de isótopos de U y Th, así como las concentraciones de tales elementos respectivamente.

A pesar de que la comparación de los niveles de radiactividad entre las muestras no es significativo ya que dependen de la cantidad de materia en suspensión en la muestra de agua, se pueden hacer algunas. Así, Miyake et al, 1972, calcularon el contenido de isótopos de Th en la materia en suspensión (por litro de agua filtrada)

código	Lugar	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
FT1	Niebla	0.252 ± 0.027	0.317 ± 0.029	0.092 ± 0.015	0.215 ± 0.021	0.125 ± 0.038
FT2	Moguer	1.08 ± 0.08	0.975 ± 0.071	0.073 ± 0.015	0.891 ± 0.056	0.058 ± 0.019
FT3	Palos F	1.96 ± 0.09	2.04 ± 0.09	0.170 ± 0.020	1.40 ± 0.06	0.153 ± 0.022
FT4	E.Rincon	2.08 ± 0.09	2.30 ± 0.10	0.133 ± 0.018	1.33 ± 0.06	0.223 ± 0.025
FT5	M.Rabida	1.05 ± 0.08	1.27 ± 0.10	0.134 ± 0.032	1.32 ± 0.08	0.116 ± 0.032
FT6	Colon	0.218 ± 0.019	0.261 ± 0.032	0.041 ± 0.009	0.258 ± 0.019	0.061 ± 0.029
FOT ₁	N.Puerto	1.19 ± 0.07	1.17 ± 0.07	0.128 ± 0.020	1.13 ± 0.06	N.D.
FOT ₂	Mazagon	1.93 ± 0.12	2.22 ± 0.12	0.483 ± 0.050	3.62 ± 0.17	0.517 ± 0.050

Tabla 7.10: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en mBq/l en la materia en suspensión del río Tinto. N.D. significa no detectado.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
FT1	0.020 \pm 0.002	0.023 \pm 0.004	1.150 \pm 0.231
FT2	0.086 \pm 0.006	0.018 \pm 0.004	0.209 \pm 0.049
FT3	0.158 \pm 0.007	0.042 \pm 0.005	0.266 \pm 0.034
FT4	0.167 \pm 0.007	0.033 \pm 0.005	0.198 \pm 0.031
FT5	0.084 \pm 0.007	0.034 \pm 0.007	0.405 \pm 0.090
FT6	0.018 \pm 0.002	0.010 \pm 0.002	0.556 \pm 0.127
FOT ₁	0.095 \pm 0.006	0.032 \pm 0.005	0.337 \pm 0.057
FOT ₂	0.156 \pm 0.009	0.120 \pm 0.012	0.769 \pm 0.089

Tabla 7.11: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/l}$ y relaciones Th/U en la materia en suspensión del río Tinto.

en diversos ríos japoneses. Encontraron variaciones desde 0.115 a 1.36 mBq/l para ^{232}Th , desde 0.208 a 1.30 mBq/l para ^{230}Th y desde 0.167 a 1.49 mBq/l para ^{228}Th .

En relación a nuestros resultados, podemos decir que los niveles encontrados por Miyake et al, 1972, para los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th son comparables a los obtenidos en la materia en suspensión del río Tinto. Los niveles, más altos, encontrados en el caso del ^{230}Th nos podría confirmar el enriquecimiento en U y sus descendientes de tales partículas.

Por otra parte, resulta interesante destacar que la concentración más alta de isótopos de Th se observa en la muestra de agua de mar (FOT₂). Tal hecho, como esperabamos, nos confirma (recuérdese que en la disolución existía un mínimo de concentración) la poca solubilidad de Th en dicho sistema.

Si bien, como ya hemos dicho, no podemos hacer un estudio comparativo del contenido en materia en suspensión, sí podemos comparar el contenido en la muestra de agua completa.

Así, se puede considerar que la concentración en aguas del río Tinto está formada por la concentración en la fase disuelta más la concentración en la fase en suspensión y, por tanto, suma de las actividades específicas presentadas en las tablas 7.7 y 7.10.

Con esta consideración se puede decir que, en el caso de los isótopos de U, más del 95% de la concentración en agua está contenida en la fase disuelta y con tan sólo un 5% en la fase en suspensión. No se observa ninguna clara diferencia entre las muestras.

Sin embargo, en el caso de los isótopos de Th existen diferencias de un punto a otro del río. En los puntos T1, T2 y T4, en las que encontramos máximos en disolución, existe más del 90% de cada isótopo en la fase disuelta y siendo la contribución de la fase en suspensión prácticamente despreciable. En el resto de los puntos de muestreo existe entre el 70 y 80% de isótopos ^{232}Th y ^{230}Th en la fase disuelta y con el correspondiente 20-30% en la fase en suspensión. La diferencia que se observa para el ^{228}Th , siempre un 90% o más en la fase disuelta, debe ser debido a la migración del ^{228}Ra a la solución.

Tenemos que destacar, por otra parte, la muestra OT₂ recogida en la zona costera del océano atlántico. En ella, la mayor parte de la concentración de isótopos de Th está contenida en la fase en suspensión, con aproximadamente el 86% y con tan sólo un 14% en la fase disuelta.

Además, las concentraciones en agua (disolución + suspensión) en las muestras OT₁ y OT₂ son, prácticamente iguales, si bien siendo la contribución de cada fase diferente, respectivamente. Así, la mayor parte del Th que se encontraba en disolución en el punto OT₁ ha pasado a incorporarse a la fase en suspensión en el punto OT₂. Esto confirma, de nuevo, la menor solubilidad del Th en agua de mar y su rápida incorporación a las partículas en suspensión en zonas de alta salinidad.

Si consideramos ahora los valores de la relación Th/U (ver columna 4 de la table 7.11) vemos que existe siempre un exceso de concentración de U respecto a la de Th y con valores de tal relación, en algunos casos, muy inferiores a la unidad.

Según Martin et al, 1983, el valor medio global de esta relación para partículas en suspensión es de aproximadamente 5. En cualquier caso dicha relación debe ser mayor de la unidad (Lofvendahl, 1991). Así, nuestros resultados nos indican que tales partículas se encuentran enriquecidas en U y posiblemente en todos sus descendientes.

En la tabla 7.12 listamos las relaciones interesantes entre las actividades de los isótopos medidos.

La relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no es típica de ríos. Normalmente, como se comentó, suele encontrarse un cierto exceso de ^{234}U en la materia en disolución, acompañado de un defecto del mismo en materia en suspensión, cosa que no ocurre aquí. Bien al contrario, parece existir, dentro de los errores experimentales, un relativo buen acuerdo con el hecho del equilibrio secular. Ello sugiere un origen que no relacionado con el substrato geológico de la actividad encontrada en la materia en suspensión. El caso de la muestra FT1 es interesante puesto que, tal como se ve, disminuye el claro desequilibrio encontrado en la muestra T1, lo que abunda en la idea de la dependencia con el pH de las relaciones isotópicas.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ es, en general, compatible con la existencia de equilibrio secular, excepto en las muestras FT1, FT3 y FT4. En la primera se encuentra un defecto de ^{230}Th menor que el observado en la muestra T1, lo que sugiere de nuevo la mayor tendencia del Th, en condiciones naturales, a asociarse a la materia en suspensión. Lo mismo ocurre en la muestra FT3 y la explicación es seguramente la misma. Sin embargo, en la muestra FT4, el defecto de ^{230}Th es mayor que en la T4. Y, obsérvese, que en la FT2 ocurre igual con respecto a la T2. Ello, desde nuestro punto de vista, confirma el aporte en tales puntos de muestreo de materiales ricos en actividad, no relacionado con el substrato geológico del lecho del río. El caso de la muestra FOT₂ está relacionado con el hecho de que tal punto de muestreo se encuentra, como ya observamos, en la zona costera del océano atlántico. El valor 1.63 encontrado en la relación indica la rápida adsorción de Th en las partículas sólidas y está de acuerdo con el valor tan bajo encontrado anteriormente para la disolución.

Es interesante resaltar los valores, para la relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, encontrados por Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982) en la materia en suspensión de ríos que desembocan en el Golfo de México. El rango es de 0.88 a 1.72. Tales valores están de acuerdo con lo encontrado para el río Tinto, excepto en la muestras comentadas. El caso de la muestra FT2 es muy especial, teniendo en cuenta el resultado encontrado en la muestra T2.

En el caso de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ encontramos un alto exceso sistemático de ^{230}Th . Y son valores muy distintos a los que se encuentran en la literatura. Por ejemplo, Martin et al, 1978a, encuentran valores de 1.16 a 1.32 en los ríos Charente y Gironde; Moore, 1967, encuentra en el río Amazonas un valor de 0.66, mientras que en el Mississippi obtiene 1.32; Miyake et al, 1972, encuentran variaciones entre 0.88 y 1.40 en diversos ríos japoneses. Excepto en el caso de la muestra FT1, la

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
FT1	1.26±0.17	0.68±0.09	2.36±0.44	1.37±0.47	0.365±0.071
FT2	0.91±0.09	0.91±0.09	12.1±2.7	0.79±0.30	0.068±0.015
FT3	1.04±0.06	0.69±0.04	8.3±1.0	0.91±0.16	0.087±0.011
FT4	1.11±0.06	0.580±0.036	10.0±1.4	1.67±0.30	0.064±0.009
FT5	1.22±0.13	1.04±0.10	9.4±2.0	0.81±0.28	0.127±0.032
FT6	1.20±0.15	0.98±0.11	6.4±1.4	1.50±0.76	0.188±0.044
FOT ₁	0.98±0.08	0.97±0.08	8.8±1.4		0.108±0.018
FOT ₂	1.15±0.08	1.63±0.12	7.4±0.8	1.06±0.15	0.250±0.030

Tabla 7.12: Relaciones de actividades en las muestras de materia en suspensión del río Tinto recogidas en 1989.

más próxima a los valores que se dan en la literatura, aunque todavía algo alta, debido posiblemente al efecto del pH, la relación de actividades es muy diferente. Hay que destacar, sin embargo, que las relaciones en las muestras FT2 y FT4 se parecen más entre si que el resto, y son las más altas, correspondiéndose con un menor exceso en las muestras T2 y T4. Los valores encontrados reflejan, de nuevo, el aporte al río Tinto de materiales ricos en actividad, especialmente en isótopos de U. De esta manera, se encuentran disponibles a lo largo del cauce tales isótopos y sus descendientes. Ello produce este exceso de ^{230}Th , especialmente, como era de esperar, en materia en disolución.

Los valores encontrados para la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ son, en general, compatibles con la existencia de equilibrio secular entre ambos isótopos. Y, están de acuerdo con los valores encontrados en la literatura (ver por ejemplo, Martin et al, 1978a, que encuentran valores de 0.81 a 1.13 en los ríos Charente y Gironde y Miyake et al, 1972, de 0.92 a 1.50 en ríos japoneses).

En cuanto a la relación $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ cabe realizar los siguientes comentarios. Se encuentra en la muestra FT1 un menor defecto de ^{232}Th que en la T1, lo que está de acuerdo con la tendencia del Th a asociarse a la materia en suspensión. En el resto de las muestras hay, también, mayor abundancia relativa de ^{232}Th en la materia en suspensión que en la en disolución, y crece la relación conforme nos acercamos a la confluencia con el Odiel. Esta situación se rompe en el caso de las muestras FT2 y FT4, donde el defecto de ^{232}Th parece aumentar respecto al encontrado en materia en disolución. Todo ello está de acuerdo con el comentario hecho anteriormente sobre la afinidad del Th a la fase sólida; pero, también, indica que un exceso de U, asociado a la materia en suspensión aparece en las muestras FT2 y FT4. Ello está de acuerdo con los razonamientos expuestos en el apartado de la materia en disolución.

7.2.4 U, Th, ^{210}Po y ^{226}Ra en sedimentos

Presentamos, finalmente, los resultados obtenidos en la medida de diversos radionúclidos naturales en sedimentos del río Tinto recogidos en las mismas tandas de muestreo de 1988 y 1989. En los primeros medimos los isótopos de U y el ^{210}Po y en los últimos los isótopos de U, Th y el ^{226}Ra .

En el año 1988 tan sólo pudimos recoger 4 muestras de sedimentos a lo largo del río Tinto (Martínez-Aguirre et al, 1990, García-León et al, 1990, Martínez-Aguirre et al, 1991, Manjón et al, 1991), cuyos resultados presentamos en la tabla 7.13 junto con el código de identificación y el lugar de recogida de cada una de las muestras. Además, en la tabla 7.14 presentamos la concentración de U en cada una de las muestras, así como las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{210}\text{Po}/^{234}\text{U}$.

Podemos observar que se producen variaciones en la actividad de ^{238}U entre 100.0 ± 7.8 y 277.0 ± 13.0 mBq/g, observándose el valor más pequeño en la muestra

código	Lugar	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{210}Po
ST3	Palos F	100.0±7.8	3.60±0.72	110.0±8.1	N.M.
ST4	E.Rincon	250.0±1.7	11.0±1.2	260.0±1.7	252.0±10.0
ST5	M.Rabida	277.0±13.0	10.3±0.8	290.0±14.0	341.0±12.0
SOT ₁	N.Puerto	264.1±29.6	N.D.	275.7±30.8	339.4±13.3

Tabla 7.13: Resultados de la medida de los isótopos de U y el ^{210}Po en mBq/g en los sedimentos del río Tinto recogidos en 1988. N.D significa no detectado y N.M. no medido.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{234}\text{U}$
ST3	8.5±1.6	1.04±0.05	0.035±0.008	
ST4	21.0±1.9	1.04±0.03	0.045±0.004	0.97±0.04
ST5	23.5±1.2	1.05±0.07	0.037±0.004	1.18±0.07
SOT ₁	21.3±1.7	1.04±0.16		1.23±0.15

Tabla 7.14: Concentración de U y relaciones de actividades en las muestras de sedimentos del río Tinto recogidas en 1988.

ST3, a partir de la cual las actividades son muy similares. La concentración de U varía entre 8.5 ± 1.6 y 23.5 ± 1.2 $\mu\text{g/g}$ (ver tabla 7.14).

En la misma tabla se observa equilibrio secular entre ^{234}U y ^{238}U , y la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ alcanza valores entre 0.035 ± 0.008 y 0.045 ± 0.004 , los cuales están en buen acuerdo con el valor teórico de 0.046.

Tan sólo hemos medido el ^{210}Po en tres de las muestras. Los valores, que se dan en la tabla 7.13, se encuentran entre 252.0 ± 10.0 y 341.0 ± 12.0 mBq/g. Por otra parte, la relación $^{210}\text{Po}/^{234}\text{U}$ varía entre 0.97 ± 0.04 y 1.23 ± 0.15 . Esta relación parece que aumenta ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura pero los valores obtenidos son compatibles con la existencia de equilibrio secular entre ambos isótopos.

Más adelante estudiaremos comparativamente los niveles de U encontrados en los sedimentos. Con respecto al ^{210}Po hemos encontrado pocos valores de referencia en la literatura. Descamps et al, 1988, obtuvieron entre 24 y 160 mBq/g de ^{210}Po en sedimentos de ríos franceses no afectados por actividades nucleares. Estos valores son sensiblemente inferiores a los obtenidos por nosotros en los sedimentos del río Tinto.

En el caso de las muestras de 1989 hemos llevado a cabo un estudio más profundo sobre el comportamiento de los isótopos de U, de Th y del ^{226}Ra . Para ello hemos recogido siete muestras. Los resultados, junto con el lugar de recogida y el código de identificación utilizado, los presentamos en la tabla 7.15. En la tabla 7.16 presentamos, además, los valores de la concentración de U y de Th en $\mu\text{g/g}$ y la relación Th/U en cada una de las muestras.

Analicemos, en primer lugar, los isótopos de U. Sus actividades (ver tabla 7.15) varían entre 15.7 ± 1.3 y 516.9 ± 15.9 mBq/g para ^{238}U y entre 16.8 ± 0.8 y 531.2 ± 16.3 mBq/g para ^{234}U . Las concentraciones de U (ver tabla 7.16) varían entre 1.26 ± 0.06 y 41.6 ± 1.3 $\mu\text{g/g}$. Los valores más bajos de actividad y concentración son los correspondientes a la muestra ST1 y los altos a la muestra ST6, situada cerca de la unión del Tinto con el Odiel.

La concentración de U (ver figura 7.7) va aumentando a medida que nos acercamos a la unión con el río Odiel, encontrándose un máximo relativo en la muestra ST2 y un máximo absoluto en la ST6.

Como era de esperar, y aventuramos anteriormente, la concentración de U en la muestra ST1 es muy baja debido, posiblemente, a que el valor ácido de pH del agua produce una redisolución de U desde el sedimento dando lugar a bajas concentraciones en éste y altas en la disolución (ver parágrafo correspondiente a materia en disolución).

El máximo relativo encontrado en la muestra ST2, que fue recogida en las inmediaciones de la tubería que proviene de las balsas de yesos, puede ser debido a la deposición en el fondo de residuos sólidos procedentes de la misma que darán lugar a un aumento en la concentración específica de U en el sedimento.

En la muestra ST4 comienza de nuevo a aumentar la actividad específica. Sin

código	lugar	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th	^{226}Ra
ST1	Niebla	15.7 ± 1.3	16.8 ± 0.8	11.5 ± 3.0	20.3 ± 4.0	N.D.	25.2 ± 0.9
ST2	Moguer	195.2 ± 4.4	198.5 ± 4.5	30.8 ± 1.0	341.7 ± 11.6	34.3 ± 1.5	146.0 ± 2.7
ST3	Palos	74.5 ± 2.8	80.9 ± 3.0	45.0 ± 4.0	66.4 ± 5.2	48.9 ± 4.8	33.2 ± 0.5
ST4	E. Rincón	133.1 ± 3.8	137.8 ± 3.9	36.1 ± 3.6	88.6 ± 6.6	36.3 ± 4.1	49.6 ± 1.1
ST5	M. Rábida	342.0 ± 7.5	363.8 ± 7.9	25.3 ± 2.0	231.0 ± 12.3	30.8 ± 2.3	46.1 ± 1.0
ST6	M. Colón	516.9 ± 15.9	531.2 ± 16.3	47.5 ± 4.0	490.8 ± 23.3	41.0 ± 4.0	149.9 ± 0.8
SOT ₁	N. Puerto	299.0 ± 12.6	304.5 ± 12.8	53.7 ± 4.1	279.5 ± 15.1	55.4 ± 4.0	50.3 ± 1.7

Tabla 7.15: Actividades en mBq/g de los isótopos de U, Th y ^{226}Ra en sedimentos del río Tinto recogidos en 1989. N.D. significa no detectado.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	[Th] ($\mu\text{g/g}$)	Th/U
ST1	1.26 ± 0.06	2.84 ± 0.74	2.24 ± 0.59
ST2	15.7 ± 0.4	7.6 ± 0.3	0.485 ± 0.023
ST3	6.0 ± 0.2	11.1 ± 1.0	1.85 ± 0.18
ST4	10.7 ± 0.3	8.9 ± 0.9	0.831 ± 0.087
ST5	27.5 ± 0.6	6.2 ± 0.5	0.226 ± 0.019
ST6	41.6 ± 1.3	11.7 ± 1.0	0.282 ± 0.025
SOT ₁	24.0 ± 1.0	13.2 ± 1.0	0.550 ± 0.048

Tabla 7.16: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/g}$ y relaciones Th/U en las muestras de sedimentos del río Tinto recogidas en 1989.

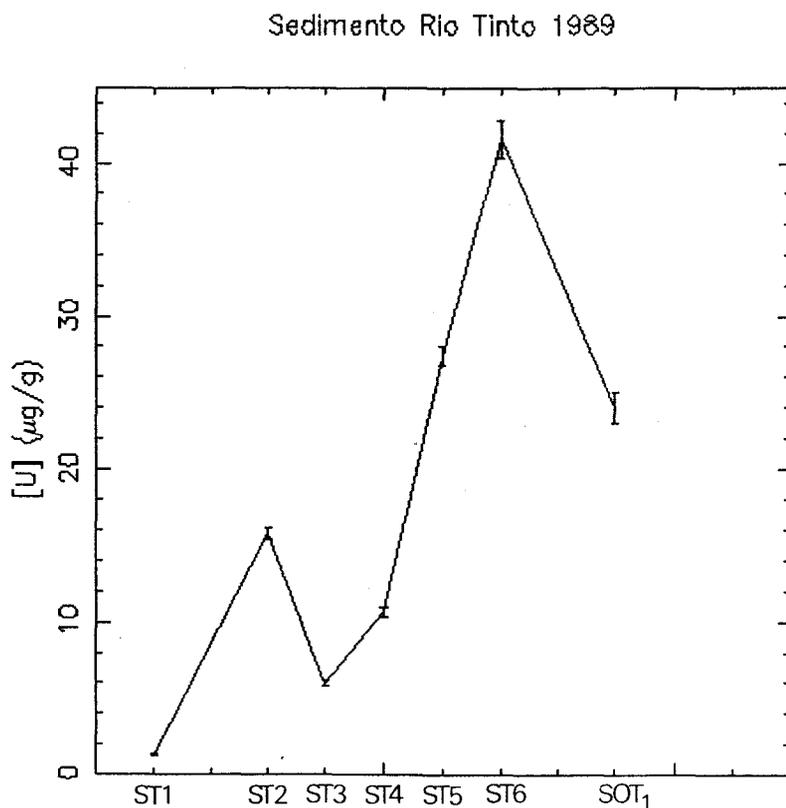


Figura 7.7: Concentración de U en $\mu\text{g/g}$ en sedimentos del río Tinto recogidos en 1989.

embargo, ya el aumento es continuo conforme nos acercamos al río Odiel. Por ello, no podemos afirmar ahora, como lo hacemos para el caso de la muestra ST2, que los resultados son coherentes con la discusión hecha anteriormente.

El hecho de que la concentración específica del sedimento aumente a medida que nos acercamos a la unión con el río Odiel puede ser debido a la influencia cada vez mayor de este en el río Tinto, debido a la influencia de las mareas. Como veremos en la sección siguiente, la mayor parte de los residuos líquidos de las industrias de fertilizantes son arrojados directamente al río Odiel. Tales residuos contienen altas cantidades de partículas en suspensión que irán alejándose río abajo y depositándose en el fondo del río. La subida de mareas puede dar lugar a que parte de estas partículas en suspensión se redistribuyan y pasen al fondo del río Tinto, siendo esta deposición menor en zonas más alejadas de la unión y disminuyendo, por tanto, la concentración río arriba.

En la literatura encontramos algunos valores de la concentración de U en sedimentos fluviales. Así, Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982) dan para los ríos que

desembocan en el Golfo de México valores que van de 1.19 a 4.71 $\mu\text{g/g}$. En el río Mississippi, Kaufman (Ivanovich et al, 1982) encuentra de 0.55 a 3.31 $\mu\text{g/g}$. Li et al, 1979 dan valores desde 1.01 a 7.48 $\mu\text{g/g}$ en sedimentos costeros del Mar Arábigo. Scott, 1968, encuentra, para ríos del este y sur de E.U.A., variaciones entre 2.42 y 4.78 $\mu\text{g/g}$. Descamps et al, 1988 encontraron en sedimentos de ríos franceses no afectados por actividades nucleares variaciones entre 20 y 85 mBq/g para ^{238}U .

Si exceptuamos la muestra ST1 que, por cierto, da un resultado comparable a los comentados, las concentraciones de U obtenidas en el río Tinto son claramente mayores a las encontradas en las referencias anteriores, así como a los obtenidos en el río Guadalquivir (ver capítulo 6). Ello refleja cómo material rico en U está siendo incorporado al río Tinto por diversas vías probablemente.

En cuanto a los isótopos de Th se producen variaciones entre 11.5 ± 3.0 y 53.7 ± 4.1 mBq/g para ^{232}Th , entre 20.3 ± 4.0 y 490.8 ± 23.3 mBq/g para ^{230}Th y entre 28.0 ± 1.1 y 55.4 ± 4.0 mBq/g para ^{228}Th . Es evidente que el valor más alto de concentración es el correspondiente al ^{230}Th , descendiente de la cadena del ^{238}U .

Sin embargo, el comportamiento de la concentración de Th es bastante diferente a la de U. El mínimo se encuentra, también, en la muestra ST1, debido, posiblemente, al mismo efecto de redisolución por valores ácidos de la fase líquida.

En la figura 7.8 representamos la evolución de la concentración de Th a lo largo del cauce del río Tinto. Si comparamos con la figura donde representamos la concentración de U, que el comportamiento es diferente.

En cuanto al ^{230}Th sigue, exactamente, el mismo comportamiento que su progenitor, el ^{234}U , produciéndose el máximo absoluto en la confluencia de ambos ríos (ST6) y observándose, también, un máximo relativo en la muestra ST2, más pronunciado en el caso del ^{230}Th que en el de los isótopos de U (ver figura 7.9).

En las referencias comentadas anteriormente se encuentran, también, valores de concentración de Th con las que comparar. Tenemos así valores entre 4.2 y 21.2 $\mu\text{g/g}$ de Th en Ivanovich et al, 1982, así como 7.7 y 18.8 $\mu\text{g/g}$ en Scott, 1968. Martin et al, 1978a, por ejemplo, encuentra valores de 6.1 a 9.8 $\mu\text{g/g}$ de Th en el río Charente.

En general, se puede decir, que las concentraciones de Th encontradas por nosotros son compatibles con las que se dan en la literatura y, aunque ligeramente superiores, son también comparables a las obtenidas en el río Guadalquivir, salvo en el caso de la muestra ST1, cuya excepcionalidad ya hemos comentado.

No ocurre lo mismo en el caso del ^{230}Th . Nuestros resultados son, en algunos casos, sensiblemente superiores a los que se dan en las referencias citadas y, en general, muy superiores a los obtenidos en el río Guadalquivir. Ello está en relación con el aporte al río Tinto de material rico en U.

Este enriquecimiento en U de los sedimentos del río Tinto queda reflejado en los valores de la relación Th/U. Existen, en este caso, valores en general muy inferiores a la unidad y bien diferentes a lo encontrados en sedimentos del río Guadalquivir, mayores o iguales a 5 en todos los casos (ver tabla 6.11).

En cuanto a los valores obtenidos de ^{226}Ra se pueden realizar los siguientes co-

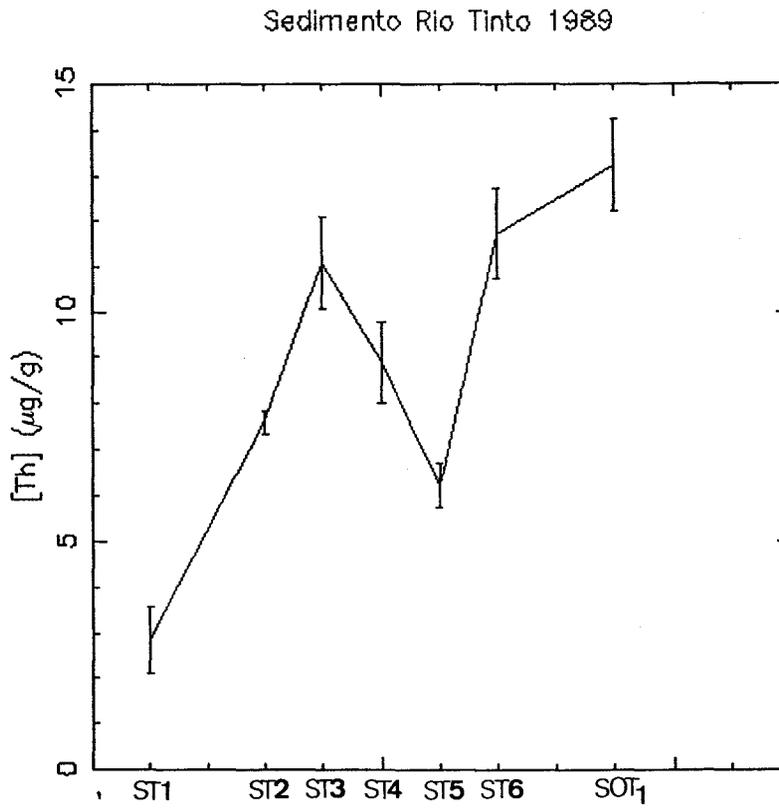


Figura 7.8: Concentración de Th en $\mu\text{g/g}$ en sedimentos del río Tinto recogidos en 1989.

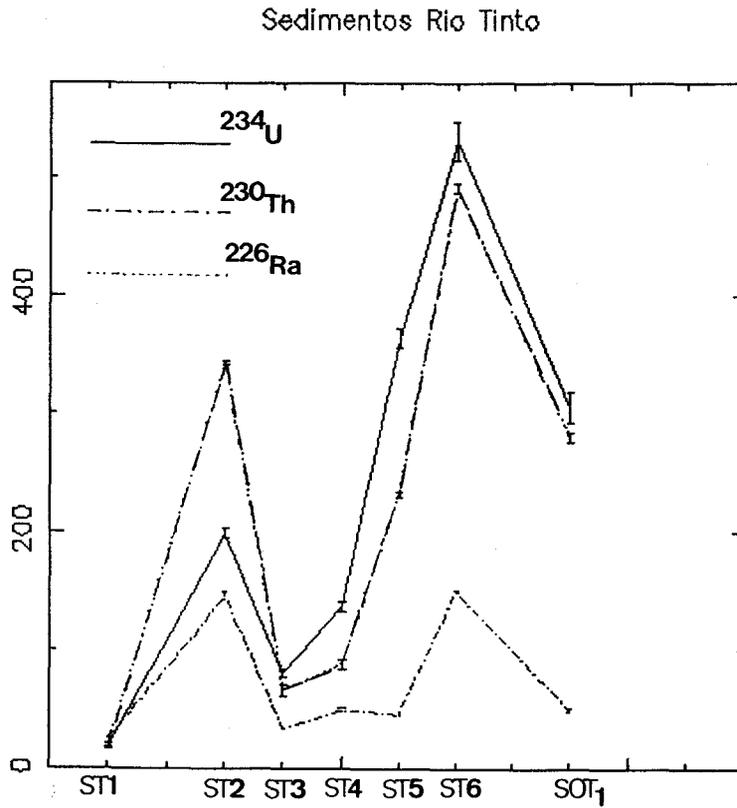


Figura 7.9: Actividades en mBq/l de los isótopos ^{234}U , ^{230}Th y ^{226}Ra en sedimentos del río Tinto.

mentarios. Existen variaciones entre 25.2 ± 0.9 y 149.9 ± 0.8 mBq/g con dos máximos de actividad en las muestras ST2 y ST6 de igual magnitud, siguiendo un comportamiento similar al de sus progenitores, el ^{234}U y el ^{230}Th (ver figura 7.9), y un mínimo, causado posiblemente por el valor de pH, en la muestra ST1. El resto de valores está en muy buen acuerdo con los encontrados por Descamps et al, 1988, en ríos franceses.

Finalmente, en la tabla 7.17, presentamos los valores de las relaciones de actividad interesantes entre los isótopos medidos.

La relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es compatible a lo largo de todo el cauce con la existencia de equilibrio secular. No es normal este resultado, ya que se espera un defecto de actividad de ^{234}U en el sedimento acompañado de un exceso en la fase disuelta (Osmond y Cowart, 1976a encontraron 0.94 como valor típico en sedimentos de ríos). Ello revelaría que el sedimento se encuentra mezclado con materiales en los que la relación de actividades es cercana, o idéntica, a la de rocas minerales. Por ello, la relación de actividades no refleja el desequilibrio usual en sistemas acuosos naturales. Sin embargo, hemos de considerar que dicho desequilibrio tampoco fue encontrado en el caso de los sedimentos del río Guadalquivir (ver tabla 6.12).

En principio, esta explicación no es aplicable al caso de la muestra ST1. Sin embargo, si comparamos los resultados obtenidos con los de las muestras FT1 y T1, vemos que ya se restaura el equilibrio secular.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ es interesante también. Para la muestra ST1 se encuentra un exceso de ^{230}Th compatible con el exceso de ^{234}U en la materia en disolución encontrado en la muestra T1, ya explicado. El resto de los valores son claramente distintos a los que se dan en la literatura. Por ejemplo, Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982) encuentran siempre valores superiores a la unidad, entre 1.04 y 1.98, y nosotros encontramos valores entre 1.59 y 3.17 en el río Guadalquivir, como es esperable siguiendo la tendencia del Th a asociarse rápidamente a la fase sólida. Ello indica, de nuevo, la presencia de materiales ricos en U mezclados con el sedimento natural del río Tinto. El caso de la muestra ST2 llama la atención. Sin embargo, hay que recordar la discusión realizada para las muestras T2 y FT2. Parece que en tal punto de muestreo hay vertidos de materiales ricos en radiactividad y, mientras que los isótopos de U se dispersan más rápidamente siguiendo la evolución de las aguas, los de Th desaparecen de la fase acuosa en dirección a la sólida, lo que explicaría el enriquecimiento de ^{230}Th encontrado.

Esta discusión es coherente con los resultados obtenidos para la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Martín et al, 1978a, encuentran que dicha relación es ligeramente superior a la unidad y similares a las encontradas por nosotros en el río Guadalquivir (entre 0.78 y 1.21). No es este nuestro caso: las relaciones son, en general, superiores a 2, reflejando la presencia de materiales ricos en U. Los valores encontrados son similares, pero no iguales, a los que se ven en la materia en suspensión. No tienen porque ser iguales, suponiendo que la composición del sedimento no tiene porque ser idéntica a la de dicha materia.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
ST1	1.07 ± 0.07	1.21 ± 0.25	1.77 ± 0.56		1.50 ± 0.09	1.24 ± 0.25	0.73 ± 0.20
ST2	1.02 ± 0.02	1.72 ± 0.07	11.1 ± 0.5	1.11 ± 0.05	0.74 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.158 ± 0.006
ST3	1.09 ± 0.05	0.82 ± 0.07	1.48 ± 0.15	1.09 ± 0.13	0.41 ± 0.02	0.50 ± 0.04	0.60 ± 0.06
ST4	1.04 ± 0.03	0.64 ± 0.05	2.46 ± 0.26	1.01 ± 0.14	0.36 ± 0.01	0.56 ± 0.04	0.27 ± 0.03
ST5	1.06 ± 0.02	0.64 ± 0.04	9.15 ± 0.61	1.22 ± 0.10	0.127 ± 0.004	0.20 ± 0.01	0.074 ± 0.006
ST6	1.03 ± 0.02	0.92 ± 0.05	10.3 ± 0.8	0.86 ± 0.10	0.282 ± 0.009	0.305 ± 0.015	0.092 ± 0.008
SOT ₁	1.02 ± 0.03	0.92 ± 0.06	5.21 ± 0.34	1.04 ± 0.09	0.165 ± 0.009	0.18 ± 0.01	0.18 ± 0.02

Tabla 7.19: Relaciones de actividades en los sedimentos del río Tinto recogidos en 1989.

El acuerdo con los datos de Martin et al, 1978b, y con los obtenidos en el río Guadalquivir, se produce cuando estudiamos la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Los resultados obtenidos son compatibles con la existencia de equilibrio secular, efecto ya encontrado en la materia en suspensión.

Las relaciones $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ presentan un comportamiento similar. El caso de la muestra ST1 se explica por el exceso de ^{230}Th encontrado previamente. En el resto de las muestras encontramos un defecto de ^{226}Ra . Este es compatible con la riqueza de U de los materiales vertidos al Tinto, ya comentado, o bien con la pobreza en Ra de los mismos, relacionada con el proceso de fabricación de fertilizantes.

Estas relaciones, además, van disminuyendo ligeramente a medida que nos acercamos a la desembocadura. Si recordamos (ver capítulo 6) el aumento de tal relación en aguas del río Guadalquivir, esta disminución podría estar relacionada con la redisolución del ^{226}Ra desde la fase sólida y que, consecuentemente, produciría un aumento de concentración en la fase líquida.

Por último, la relación $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ refleja la mayor riqueza de Th de la fase sólida ya encontrada al estudiar la materia en suspensión.

7.2.5 Conclusiones

Hemos observado una pequeña contaminación del río Tinto en los alrededores de la zona donde están situadas las balsas de yesos. Dicha contaminación ha sido encontrada tanto en la materia en disolución y en suspensión como en el sedimento.

Debido a la rápida movilización y homogeneización del U en aguas naturales, los niveles de U en las muestras de agua han sido constantes y con valores similares a los encontrados en el estuario del río Guadalquivir y de otros ríos del resto del mundo. Esto ha dado lugar a que no se observara, en principio, una contaminación del río Tinto debido a la fabricación de fertilizantes. Sin embargo, los valores de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, próximos a la unidad y diferentes a los valores 1.20 y 1.30 típicos de aguas de ríos, podrían haber indicado una procedencia externa de tal elemento.

Una clara e inambigua contaminación del río ha sido observado al estudiar la concentración de Th en disolución, la cual fue posteriormente encontrada al estudiar el U y el Th en la materia en suspensión y en el sedimento.

Debido a la baja solubilidad del Th en aguas naturales, es rápidamente absorbido en la superficie de la materia sólida de los alrededores. Así, un aporte externo de este elemento daría lugar a la presencia de una serie de máximos de actividad en los alrededores del punto de vertido, valores que disminuirían rápidamente a lo largo del cauce. Esto ha sido precisamente lo encontrado en la materia en disolución del río Tinto. Además las actividades específicas de los isótopos de Th en estos puntos máximos han sido mucho mayores a los niveles usuales en aguas de ríos y en particular a los encontrados en el río Guadalquivir. Todo esto nos confirma el aporte al río de material rico en Th.

Los niveles de concentración de los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th en los sedimentos, así como los valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ son similares a los encontrados frecuentemente en la literatura. Sin embargo, en el caso de elementos de la cadena del ^{238}U , las concentraciones encontradas son muy superiores a éstas y en particular a los niveles en sedimentos del río Guadalquivir. Esto está de acuerdo con un aporte al río Tinto de material rico en U.

Hemos encontrado, también, una gran influencia del río Odiel en el Tinto debido, posiblemente, a la influencia de las mareas. De esta forma, la concentración de cada elemento estudiado en el sedimento aumenta a medida que nos acercamos a la unión, observándose los máximos justo en ella.

Esta contaminación alrededor de las balsas de yesos queda, además, confirmada estudiando las diferentes relaciones de actividades a lo largo del cauce, tanto en la materia en disolución, materia en suspensión como en el sedimento y encontrando, para las tres fases, valores anómalos en dicha zona.

Los valores de la relación de actividad entre los dos isótopos de U han mostrado que tales elementos se encuentran en equilibrio secular en las tres fases, no observándose los disequilibrios típicos de sistemas fluviales.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ en disolución y en las fases sólidas nos reflejan, como esperábamos la mayor asociación del isótopo de Th a la materia sólida, con valores de la relación mucho menores de la unidad en la fase disuelta y con valores próximos al equilibrio en ambas fases sólidas. Sin embargo, los valores anómalos de esta relación en los alrededores de las balsas de yesos, cercanos a la unidad o superiores en la fase disuelta y menores a la unidad en la fase en suspensión, nos indican el aporte, en la zona, de material enriquecido en U y sus descendientes. Exactamente el mismo comportamiento puede observarse en el caso de la relación $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, indicándonos los aportes de U en la zona.

Por otra parte, los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, muy superiores a la unidad para todas las fases y a los valores que se encontraron en el río Guadalquivir, indican una fuerte contaminación en ^{230}Th y, posiblemente en todos los elementos de la cadena del ^{238}U , de todo el cauce. De nuevo, los valores considerablemente menores de esta relación en los alrededores de las balsas de yeso, en las tres fases, nos indican que en tales puntos se producen aportes de material rico en ^{232}Th .

En el caso de la muestra recogida en Niebla (T1), en la que encontramos un valor de pH ácido, 2.6, obtenemos máximos de concentración tanto de U como de Th en disolución así como mínimos en las correspondientes materia en suspensión y sedimento. Esto ha sido explicado debido a la redisolución de tales elementos desde la materia sólida de los alrededores (materia en suspensión y sedimento) por influencia del pH ácido de las aguas y queda corroborado por los valores de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ obtenidos en la fase líquida (Dooley et al, 1966), así como en los valores anómalos de las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en las tres fases.

7.3 Cuenca del río Odiel

7.3.1 Introducción

Al igual que en el caso del río Tinto, hemos recogido muestras de agua y sedimentos del río Odiel durante los veranos de 1988 y 1989. En las muestras de agua de 1989 fueron medidos los valores de pH y temperatura y posteriormente fueron filtradas a través de filtros Nuclepore de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro antes de la acidulación con ácido nítrico para su almacenamiento. En las de 1988 sólo se midió el pH. Estas muestras fueron filtradas después de la acidulación con ácido nítrico y tan sólo medimos los isótopos de U en la disolución. En las muestras de 1989 fueron medidos los isótopos de U y Th tanto en la materia en disolución como en la materia en suspensión.

En la tabla 7.18 presentamos los valores de los parámetros, anteriormente indicadas, medidos en las muestras de agua del río Odiel correspondientes a 1989, así como el lugar de recogida de las muestras (ver mapa de la figura 7.3) y el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo.

Si comparamos los datos de la tabla 7.18 con los presentados anteriormente en la tabla 7.5 podemos observar que el comportamiento de estos parámetros no es exactamente el mismo al observado a lo largo del cauce del río Tinto.

Esta variación de las condiciones de pH y temperatura es debida, posiblemente, a los vertidos ácidos de las industrias, los cuales provocan cambios anómalos en dichos valores.

Así, en el caso del río Tinto, el pH de las aguas va aumentando progresivamente a medida que nos acercamos a la desembocadura. Sin embargo, en el caso del río Odiel, alrededor de las industrias (muestras O4, O5 y O6) se produce una disminución del pH, debido, posiblemente a los vertidos algo ácidos de las mismas. A pesar de ello ambos ríos mantienen en los alrededores de Huelva capital un valor medio del pH muy similar, 7.07 y 7.09 respectivamente.

Si consideramos los valores de temperatura del agua encontrados a lo largo del río Odiel, vemos que se produce un aumento pronunciado en los alrededores de las industrias, 31.3°C en la muestra O6. Comparando con los valores obtenidos en el río Tinto vemos que, en general, la temperatura es superior en el primero de ellos, con valores medios en los alrededores de Huelva capital de 27.0 y 25.0°C respectivamente.

7.3.2 U y Th en disolución

Hemos recogido, como ya indicamos, muestras de agua a lo largo del cauce del río Odiel desde Gibraleón hasta su desembocadura en el Océano Atlántico, en los años 1988 y 1989.

Al igual que el río Tinto, en las muestras de 1988 fueron medidos los isótopos de U y, tanto estos, como los de Th fueron medidos en las muestras de 1989.

Lugar recogida	código	pH	T (°C)
Gibraleon	O1	3.01	25.8
Astilleros	O2	7.40	26.1
M. Riotinto	O3	7.20	26.1
Foret	O4	7.12	26.0
Fosfórico E.	O5	7.08	26.3
Ex. Riotinto	O6	6.80	31.3
Club Náutico	O7	6.96	25.9
Nuevo Puerto	OT ₁	7.90	22.9
Mazagón	OT ₂	7.85	22.8

Tabla 7.18: *Parámetros medidos en las muestras de agua del río Odiel recogidas en el verano de 1989.*

Lugar	código	pH	^{238}U	^{234}U	[U] ($\mu\text{g/l}$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Gibraleón	O1	3.0	66.0 \pm 8.0	121.0 \pm 13.0	5.35 \pm 0.65	1.83 \pm 0.30
Astilleros	O2	5.5	20.0 \pm 2.7	22.0 \pm 2.8	1.62 \pm 0.22	1.10 \pm 0.17
M.Riotinto	O3	5.5	13.9 \pm 2.6	20.3 \pm 3.1	1.13 \pm 0.21	1.47 \pm 0.35
Forét	O4	4.5	206.5 \pm 18.8	206.5 \pm 18.9	16.8 \pm 1.5	1.00 \pm 0.07
Fosfórico	O5	4.5	778.0 \pm 50.0	777.0 \pm 50.0	63.1 \pm 4.1	1.00 \pm 0.02
E.Riotinto	O6	4.5	60.0 \pm 8.1	50.0 \pm 7.0	4.87 \pm 0.66	0.83 \pm 0.12
C.Naútico	O7	5.5	30.0 \pm 4.0	36.0 \pm 4.6	2.43 \pm 0.32	1.20 \pm 0.18
N.Puerto	OT ₁	5.5	31.0 \pm 5.1	46.0 \pm 6.4	2.51 \pm 0.41	1.40 \pm 0.09
Mazagón	OT ₂	6.0	31.1 \pm 1.7	38.0 \pm 2.0	2.52 \pm 0.14	1.22 \pm 0.08

Tabla 7.19: Resultados de la medida de los isótopos de U en mBq/l junto con la concentración de U en $\mu\text{g/l}$ y la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1988.

En la tabla 7.19 presentamos los resultados de las muestras de 1988 junto con el valor de pH de las muestras, el lugar de recogida de cada una y el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo.

Las actividades de los isótopos de U varían entre 13.9 \pm 2.6 y 778.0 \pm 50.0 mBq/l para ^{238}U y entre 20.3 \pm 3.1 y 777.0 \pm 50.0 mBq/l para ^{234}U . La concentración de U varía entre 1.13 \pm 0.21 y 63.1 \pm 4.1 $\mu\text{g/l}$ (Martínez-Aguirre et al, 1990, García-León et al, 1990, Martínez-Aguirre et al, 1991, Manjón et al, 1991)

En la figura 7.10 representamos la concentración de U a lo largo del cauce del río Odiel. En ella podemos observar que existe un máximo de actividad centrado en la muestra O5, que fue recogida en los alrededores de la industria de fertilizantes Fosfórico Español. Además, si observamos los valores de pH obtenidos, en la zona

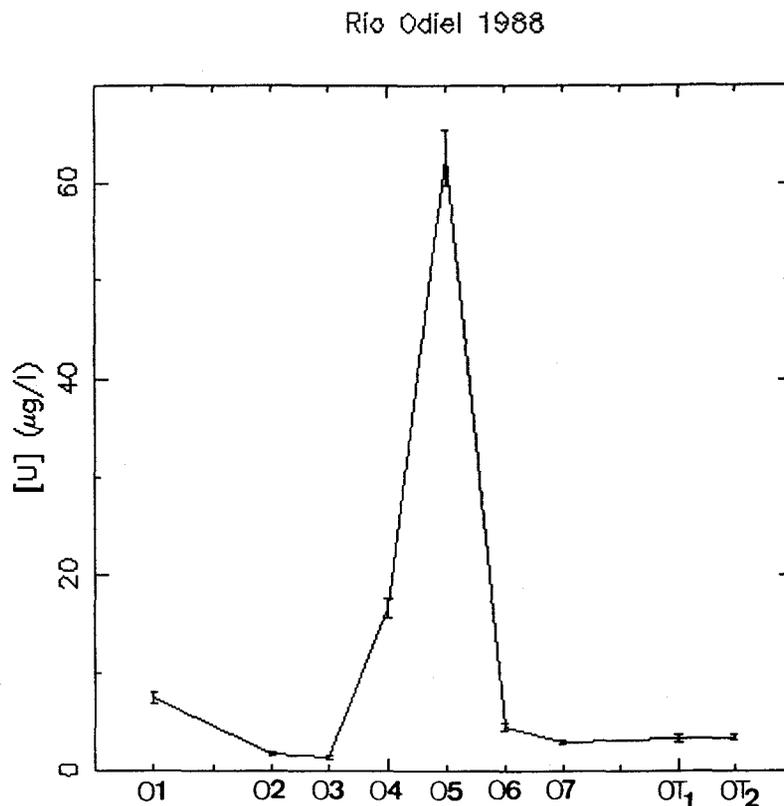


Figura 7.10: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1988.

industrial existen valores inferiores a los encontrados río arriba y su valor nos indica que en tal zona se producen vertidos algo ácidos al cauce del río.

Esta concentración disminuye rápidamente a medida que nos alejamos de la zona industrial, encontrándose ya en la muestra O7 concentraciones similares a las encontradas en el río Tinto. El máximo de actividad debe estar producido por los vertidos directos de dichas industrias de fertilizantes al río Odiel. Según Schaeffer, 1975, tras una fuente puntual, el fenómeno de sedimentación sigue una ley exponencial. Este comportamiento se puede observar, al menos cualitativamente, en nuestros resultados (ver figura 7.10). Resulta interesante comprobar, por otra parte, la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en las proximidades de la zona industrial, especialmente en las muestras O4 y O5. Su valor prácticamente 1, revela un origen artificial no relacionado con el substrato geológico sino más bien con el valor de equilibrio en los minerales utilizados en la elaboración de fertilizantes. En el caso de la muestra O1, en la que encontramos un valor de pH de 3.0, existe desequilibrio radiactivo entre los dos isótopos de U con un valor en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de 1.83 ± 0.30 , lo cual está

de acuerdo con Dooley et al, 1966. Esto mismo fue encontrado anteriormente en la muestra T1 del río Tinto y tiene la misma explicación.

Si consideramos los niveles máximos de concentración obtenidos en aguas de los ríos Guadalquivir y Tinto, 2.60 y 4.00 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, y si comparamos con el valor máximo obtenido en aguas del río Odiel, así como con los valores de pH obtenidos, podemos afirmar claramente la existencia de vertidos directos al río Odiel desde las industrias de fertilizantes.

Hemos de considerar, sin embargo, que dichos vertidos no deben ser continuos. Esto daría lugar a que los niveles de concentración obtenidos dependan fundamentalmente del momento de recogida de las muestras. Consecuentemente, su distribución a lo largo del cauce puede variar.

Con objeto de hacer un estudio más completo de tales vertidos y de su comportamiento a lo largo del cauce hemos recogido las mismas muestras en el verano de 1989 y hemos extendido el estudio a los isótopos de Th. Así, en la tabla 7.20 presentamos los resultados obtenidos para cada uno de los isótopos de U y Th y en la tabla 7.21 presentamos, además, los valores de la concentración de U y Th en $\mu\text{g/l}$ y la relación Th/U en cada una de las muestras.

Analizamos en primer lugar los resultados obtenidos para los isótopos de U. Sus actividades varían entre 33.0 ± 2.0 y 197.9 ± 6.8 mBq/l para el ^{238}U y entre 35.0 ± 2.1 y 316.3 ± 10.7 mBq/l para el ^{234}U . Las concentraciones de U varían entre 2.68 ± 0.16 y 15.9 ± 0.6 $\mu\text{g/l}$.

En la figura 7.11 representamos la concentración de U a lo largo del cauce del río Odiel. En ella podemos observar que existen dos máximos de concentración situados en las muestras O1 y O6 con 15.9 ± 0.6 y 10.7 ± 0.9 $\mu\text{g/l}$ respectivamente.

El máximo de la muestra O1, recogida cerca del nacimiento del río Odiel, y en la que encontramos un valor ácido del pH, se observó así mismo en la misma muestra recogida el año anterior, si bien la concentración es ahora más alta. Este máximo de concentración fue explicado como consecuencia de la redisolución de U desde la materia sólida de los alrededores por efecto de la acidez de la fase líquida. Este efecto queda corroborado, al igual que en la muestra T1 del río Tinto, por el desequilibrio encontrado entre los dos isótopos de U con un valor en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ver tabla 7.22) de 1.60 ± 0.02 , y de acuerdo con las conclusiones de Dooley et al, 1966.

En las muestras recogidas en 1988 encontramos, además, un máximo pronunciado de concentración en la muestra O5, recogida en los alrededores de una industria de fertilizantes, Fosfórico Español S.A. Dicho máximo no ha sido encontrado en la muestra O5 recogida en 1989. Sin embargo, sí hemos encontrado un máximo de concentración (ver figura 7.11) en la muestra O6, recogida en los alrededores de la industria Explosivos Riotinto S.A., si bien en las muestras O4 y O5 la concentración es ligeramente superior a las obtenidas río arriba (muestras O2 y O3).

Esta industria, Explosivos Riotinto S.A., arroja también vertidos directamente al río Odiel. Sin embargo, tales vertidos, procedentes de la extracción de cobre, no

código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
O1	197.9±6.8	316.3±10.7	13.4±0.6	49.7±1.7	22.9±0.9
O2	34.2±1.1	36.3±1.2	0.58±0.30	7.02±1.33	2.65±0.78
O3	33.0±2.0	35.0±2.1	1.81±0.14	12.0±0.5	N.M.
O4	54.1±3.4	58.7±3.7	2.21±0.24	14.3±0.7	N.M.
O5	52.7±3.6	54.3±3.7	2.51±0.25	18.9±1.3	7.52±1.20
O6	131.3±11.3	136.2±11.7	4.73±0.67	34.2±3.3	8.83±2.89
O7	35.8±0.9	39.2±0.9	1.83±0.12	11.2±0.4	2.38±0.15
OT ₁	49.3±1.3	53.7±1.4	0.55±0.07	3.22±0.17	0.50±0.08
OT ₂	34.5±2.0	38.2±2.2	0.08±0.03	0.61±0.08	N.M.

Tabla 7.20: Resultados en mBq/l de la medida de los isótopos de U y Th en las muestras de agua del río Tinto recogidas en 1989. N.M. significa no medido.

código	[U]	[Th]	Th/U
O1	15.9±0.6	3.31±0.15	0.208±0.012
O2	2.75±0.09	0.145±0.075	0.053±0.027
O3	2.68±0.16	0.447±0.035	0.167±0.017
O4	4.39±0.30	0.546±0.059	0.134±0.017
O5	4.28±0.29	0.620±0.061	0.151±0.018
O6	10.7±0.9	1.17±0.16	0.110±0.018
O7	2.88±0.07	0.450±0.029	0.157±0.011
OT ₁	4.00±0.11	0.135±0.016	0.034±0.004
OT ₂	2.80±0.16	0.021±0.008	0.008±0.003

Tabla 7.21: Concentración de U, Th (en $\mu\text{g/l}$) y relaciones Th/U en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1989.

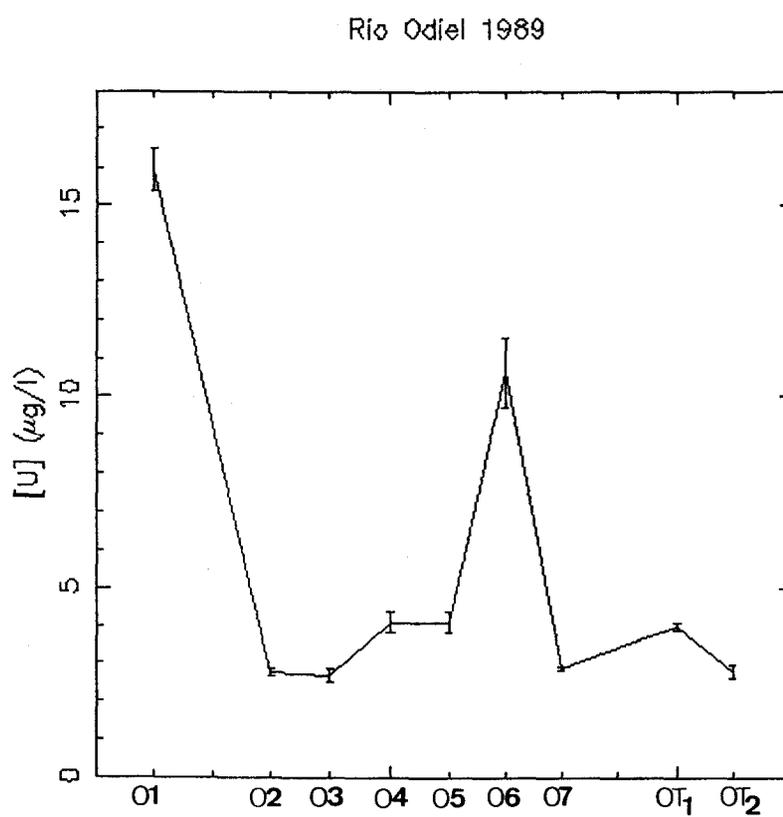


Figura 7.11: Concentración de U en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1989.

deben contener cantidades significativas de radionúclidos naturales. Esto nos hace sospechar que dicho máximo de concentración no proviene de tales vertidos.

Por otra parte, en el momento de recogida de las muestras existía una fuerte corriente en dirección hacia el mar producida por la bajada de marea. Es de suponer que si las industrias de fertilizantes arrojan sus vertidos en tal momento (no son vertidos continuos), estos se desplazarán río abajo encontrándose el máximo de concentración en algún punto más cercano a la desembocadura. Este desplazamiento, por otra parte, dará lugar a una difusión del vertido en la masa de agua que producirá una disminución en la concentración específica.

Por otra parte, a lo largo de todo el cauce existe, prácticamente, equilibrio secular entre los dos isótopos de U (ver tabla 7.22), con valores en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ próximos a la unidad. Esto nos indica, como ya hemos dicho anteriormente, el origen artificial de dichos radionúclidos.

A diferencia del río Tinto, es posible ahora observar la contaminación del río Odiel estudiando la concentración de U a lo largo del cauce. Este hecho podría ser debido a una contaminación más fuerte del mismo, es decir: los vertidos de las industrias contienen cantidades más elevadas de radiactividad. Así, y aunque la movilización del U en la masa de agua es rápida, en el momento de recogida de la muestra la homogeneización no era completa debido, posiblemente, al nivel de contaminación y observándose, por tanto, un máximo de concentración de U.

Estudiamos ahora que ocurre en el caso de los isótopos de Th. En las mismas tablas se puede observar que existe variaciones entre 0.082 ± 0.030 y 13.4 ± 0.6 mBq/l para el ^{232}Th , entre 0.610 ± 0.082 y 47.8 ± 1.7 mBq/l para el ^{230}Th y entre 0.50 ± 0.08 y 22.9 ± 0.9 para el ^{228}Th . Las concentraciones de Th varían entre 0.021 ± 0.008 y 3.31 ± 0.15 $\mu\text{g/l}$. En la figura 7.12 representamos la concentración de Th a lo largo del cauce del río Odiel.

En dicha figura podemos observar que la concentración de Th a lo largo del río Odiel presenta el mismo comportamiento que la concentración de U, existiendo dos máximos de concentración en las muestras O1 y O6, con valores de 3.31 ± 0.15 y 1.17 ± 0.16 $\mu\text{g/l}$ respectivamente.

Debido a la existencia de un pequeño máximo de concentración de Th en la muestra O6, podemos intuir que existe un aporte de ^{232}Th en el río. Sin embargo, si recordamos los datos máximos de concentración de Th obtenidos en los ríos Guadalquivir y Tinto, 0.90 y 11.8 $\mu\text{g/l}$ respectivamente y, comparando con ellos, dicha contaminación no es alta. Hemos de considerar, sin embargo, que se ha producido una difusión del aporte a lo largo del cauce y que, además, el Th desaparece rápidamente de la columna de agua al ser absorbido en la superficie de la materia sólida de los alrededores.

Todo ello nos hace pensar que los vertidos de las industrias de fertilizantes contienen cantidades significativas tanto de U como de Th y confirma las discusiones hechas anteriormente para el río Tinto.

Al igual que se observaba en el caso de la muestra T1 del río Tinto y considerando

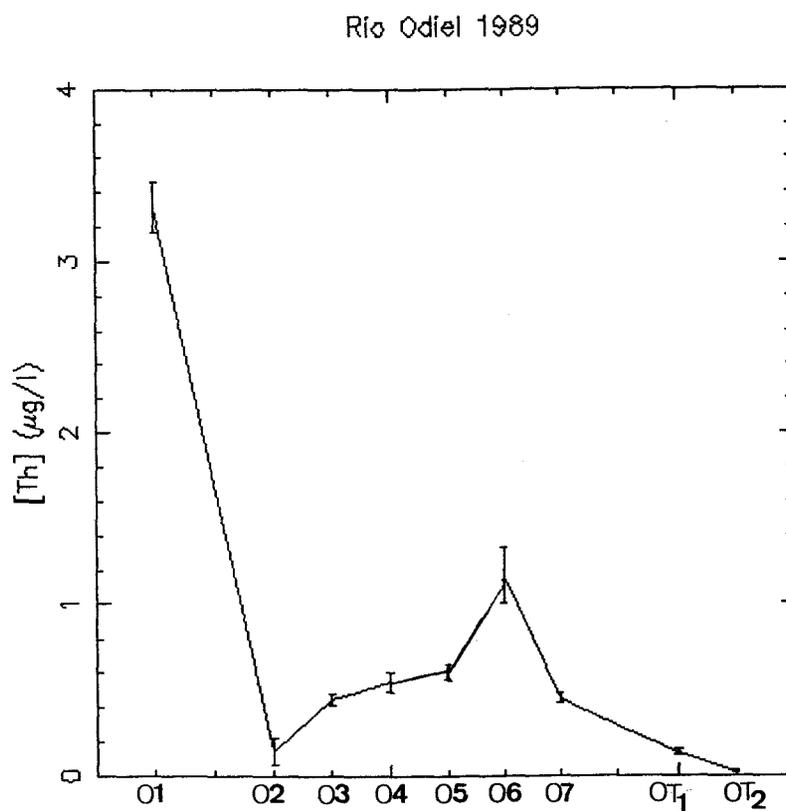


Figura 7.12: Concentración de Th en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1989.

la concentración de Th obtenida en la muestra O1, el valor ácido de la fase líquida da lugar a una redisolución no sólo de los isótopos de U sino también de los isótopos de Th, encontrándose concentraciones específicas muy superiores a las usuales en aguas superficiales (ver capítulo 6). Así, es de esperar que tanto en la materia en suspensión como en el sedimento correspondientes existan mínimos de concentración tanto de U como de Th, al igual que encontramos en el río Tinto y que serán discutidas en las siguientes secciones.

El ^{230}Th presenta el mismo comportamiento que su progenitor, el ^{234}U , si bien la concentración en disolución del isótopo de U es, en todos los casos, mayor que la de Th. Además, los dos isótopos de Th, ^{230}Th y ^{232}Th presentan también el mismo comportamiento a lo largo del cauce y siendo la concentración del isótopo descendiente de la cadena de desintegración del ^{238}U más alta. Esto era de esperar debido a la mayor solubilidad del U en aguas naturales. En el caso de los dos isótopos de Th de la misma cadena, la concentración del isótopo descendiente es más alta que la de su progenitor. Esto nos indica la solubilidad del isótopos de Ra intermedio en la cadena de desintegración.

En general, si comparamos con los resultados obtenidos en el río Tinto y exceptuando las muestras T2 y T4 donde se encontraron los máximos, las actividades encontradas en el río Odiel son más altas que en el Tinto, lo que nos hace pensar que la contaminación del río Odiel es, como ya intuíamos, más fuerte que en el Tinto y que se extiende a lo largo de todo el cauce.

Conclusiones importantes pueden obtenerse estudiando los valores de las relaciones de actividades interesantes entre los diferentes isótopos estudiados a lo largo del cauce del río.

El caso de la relación entre los dos isótopos de U fué discutida anteriormente. Sin embargo, es interesante destacar que a pesar de los valores ligeramente ácidos del pH en la zona de las industrias, los datos de esta relación nos indican la existencia de equilibrio secular no típico de sistemas fluviales. Según Dooley et al, 1966, estos valores de pH darían lugar a desequilibrio entre ambos isótopos. Ello nos podría confirmar la procedencia externa de tales elementos relacionada con los minerales utilizados para la elaboración de fertilizantes. Los valores encontrados son, además, similares a los encontrados en aguas del río Tinto, lo cual confirmaría la existencia de contaminación en el último.

Como era de esperar la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ se mantiene, a lo largo de todo el cauce, inferior a la unidad. Sin embargo, son valores muy altos y constantes en comparación con los valores típicos de estos sistemas. Recuérdese que en el Guadalquivir y en el Tinto se obtuvieron valores menores de 0.1 en todos los casos, exceptuando los máximos encontrados en el río Tinto. Esto nos hace pensar, de nuevo, que la contaminación del río Odiel se extiende a lo largo de todo el cauce, encontrándose valores típicos de ríos tan sólo en la muestra de la desembocadura (OT₁) y en la de agua de mar (OT₂).

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se mantienen constantes y muy altos a

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
O1	1.60±0.02	0.157±0.008	3.70±0.14	1.70±0.07	0.068±0.004
O2	1.06±0.03	0.71±0.21	11.9±6.0	4.51±2.49	0.017±0.009
O3	1.07±0.02	0.34±0.03	6.60±0.59		0.055±0.005
O4	1.08±0.10	0.24±0.02	6.49±0.73		0.041±0.005
O5	1.02±0.09	0.37±0.04	8.47±0.64	3.00±0.25	0.050±0.006
O6	1.04±0.04	0.25±0.03	7.24±0.85	1.87±0.67	0.036±0.006
O7	1.10±0.02	0.29±0.01	6.14±0.40	1.31±0.11	0.051±0.004
OT ₁	1.09±0.02	0.060±0.004	5.89±0.71	0.91±0.18	0.011±0.001
OT ₂	1.11±0.04	0.016±0.002	7.38±2.78		0.002±0.001

Tabla 7.22: Relaciones de actividades en las muestras de agua del río Odiel recogidas en 1989.

lo largo de todo el cauce. Estos son, por otra parte, similares a los encontrados en aguas del río Tinto, exceptuando los máximos, y mucho mayores a los obtenidos en aguas del río Guadalquivir. Esto nos indica que existe un gran exceso de ^{230}Th que caracteriza a todo el río y nos confirma, de nuevo, que el aporte se extiende a lo largo de todo el cauce.

Los errores obtenidos en la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ no nos permiten distinguir entre los resultados obtenidos, sin embargo, podemos decir que ambos isótopos se encuentran en equilibrio secular o en ligero exceso del isótopo descendiente, típico de sistemas naturales y que es debido a la mayor solubilidad del isótopo de Ra, intermedio en la cadena. Estos valores son, además, similares a los obtenidos en los ríos Guadalquivir y Tinto, exceptuando los máximos.

Es además interesante observar que los diferentes valores de esta relación obtenidos en las muestras T2 y T4 del río Tinto en relación a los obtenidos en el Odiel, nos podría indicar la diferente composición de la contaminación. Como ya indicamos, el Ra contenido en los yesos es insoluble, lo cual daría lugar a un defecto del isótopo de Th descendiente y por tanto valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ menores a la unidad, que fueron encontrados en las muestras T2 y T4 y que no se observa en el río Odiel. Así, podemos decir que el Ra presente en los vertidos al río Odiel es soluble y por tanto una mayor presencia del mismo en estos y, posiblemente, en el río Odiel.

Como ya esperábamos, la relación entre los dos progenitores de las cadenas naturales, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ se mantiene inferior a la unidad debido a la mayor solubilidad del U. Sin embargo, los valores más altos a los encontrados en aguas del río Tinto, exceptuando los máximos, nos indican el aporte de Th al río. Por otra parte, de nuevo, los valores diferentes a los encontrados en las muestras T2 y T4 del río Tinto, nos indican la diferente composición química de la contaminación.

Finalmente, tenemos que destacar el caso de la muestra O1, encontrándose en general un comportamiento similar al que se dió anteriormente en la muestra T1 del río Tinto y que explicamos, de igual forma, debido a la influencia del valor ácido del pH de la fase líquida. Esto se traduce, en general, en una disolución preferente de los isótopos descendientes, ^{234}U respecto a ^{238}U y ^{228}Th respecto a ^{232}Th , dando lugar a relaciones de actividades superiores a la unidad. Este desequilibrio es, por otra parte, más pronunciado en el caso de la muestra T1. Recuérdese que se obtuvieron valores de pH de 3.01 y 2.58 para las muestra O1 y T1 respectivamente, diferencia que puede ser la causa del mayor desequilibrio observado en la muestra T1.

7.3.3 U y Th en la materia en suspensión

De nuevo aquí, no tuvimos acceso a la concentración de materia en suspensión en los puntos de toma de muestras. Así, las concentraciones vienen dadas según el agua filtrada, lo cual nos impide extraer conclusiones definitivas de los valores encontrados. Sin embargo en las tablas 7.23 y 7.25 presentamos los valores de concentración de actividad medidas de isótopos de U y Th, así como las concentraciones de tales

código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
FO1	0.115±0.013	0.215±0.019	0.048±0.013	0.219±0.025	0.169±0.054
FO2	1.91±0.07	2.02±0.07	0.265±0.023	1.64±0.06	0.228±0.032
FO3	2.24±0.08	2.42±0.09	0.588±0.037	3.67±0.11	0.627±0.040
FO4	2.17±0.08	2.17±0.08	0.522±0.035	2.67±0.09	0.503±0.035
FO5	25.3±0.5	25.4±0.5	2.13±0.08	18.3±0.4	2.03±0.08
FO6	12.1±0.3	12.4±0.3	1.21±0.05	9.61±0.19	1.19±0.05
FO7	11.5±0.3	12.2±0.3	2.34±0.10	15.9±0.4	2.24±0.11
FOT ₁	1.19±0.07	1.17±0.07	0.128±0.020	1.13±0.06	N.D.
FOT ₂	1.93±0.12	2.22±0.12	0.483±0.050	3.62±0.17	0.517±0.050

Tabla 7.23: Resultados en mBq/l de la medida de los isótopos de U y Th en la materia en suspensión del río Odiel. N.D. significa no detectado.

elementos, respectivamente.

Aunque la comparación de los niveles encontrados no es muy significativa, al depender de la cantidad de materia en suspensión en la muestra de agua, podemos decir que los valores son muy superiores a los obtenidos anteriormente en el río Tinto y mucho más a los obtenidos por Miyake et al, 1972, en ríos japoneses. Esto puede ser, en cualquier caso, indicativo tanto del gran contenido en materia en suspensión de estas muestras como del gran enriquecimiento en U y Th de las partículas que la componen, fundamentalmente en los alrededores de las industrias de fertilizantes.

Si consideramos, al igual que en el río Tinto, que la concentración en aguas del río Odiel está constituida por la suma de las concentraciones en disolución y en suspensión podemos llegar a algunas conclusiones.

Con estas consideraciones encontramos que el U está contenido en más del 90% en la fase disuelta para todas las muestras, exceptuando los puntos O5 y O7. En

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
FO1	0.009 \pm 0.001	0.012 \pm 0.003	1.33 \pm 0.37
FO2	0.154 \pm 0.006	0.066 \pm 0.006	0.429 \pm 0.042
FO3	0.180 \pm 0.007	0.145 \pm 0.009	0.806 \pm 0.059
FO4	0.175 \pm 0.007	0.129 \pm 0.009	0.737 \pm 0.059
FO5	2.04 \pm 0.04	0.525 \pm 0.020	0.258 \pm 0.011
FO6	0.970 \pm 0.021	0.298 \pm 0.013	0.307 \pm 0.015
FO7	0.928 \pm 0.023	0.576 \pm 0.024	0.621 \pm 0.030
FOT ₁	0.095 \pm 0.006	0.032 \pm 0.005	0.337 \pm 0.057
FOT ₂	0.156 \pm 0.009	0.120 \pm 0.012	0.769 \pm 0.089

Tabla 7.24: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/l}$ y relación Th/U en la materia en suspensión del río Odiel.

éstos existe una gran proporción de U en la fase en suspensión (partículas de más de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro), con el 32 y 24 % respectivamente del total del U contenido en la muestra de agua. En el río Tinto encontramos que siempre el U estaba contenido en más del 95% en la fase disuelta. Esta diferencia nos indica, posiblemente, la diferente composición y enriquecimiento en U de las partículas en suspensión del río Odiel, fundamentalmente en la zona donde están situadas las industrias.

En el caso de los isótopos de Th y exceptuando, también, los puntos O5 y O7, existe entre un 70 y 80% de los isótopos ^{232}Th y ^{230}Th en la fase disuelta y entre el 20 y 30% en la fase en suspensión, valores que se encontraron, también, en el río Tinto exceptuando los puntos T2 y T4. Para los puntos O5 y O7 la proporción de Th en la fase en suspensión es más alta que en el resto de los puntos de muestreo, con el 50 y 40% respectivamente de los isótopos ^{232}Th y ^{230}Th .

Podemos decir que, en general, las partículas en suspensión en los puntos O5 y O7 están enriquecidas tanto en U como en Th.

Al igual que fué encontrado en el río Tinto, la contribución del isótopo ^{228}Th a la fase disuelta es más alta que la contribución del resto de los isótopos de Th, indicando la mayor solubilidad del isótopo intermedio de Ra.

En el caso del punto de muestreo O1, encontramos que tanto para el U como para el Th más del 99% de cada uno de los isótopos se encuentra en la fase disuelta y siendo, por tanto, la contribución de la fase en suspensión prácticamente despreciable. Esto nos confirma la discusión hecha anteriormente sobre la redisolución de tales elementos desde las fases sólidas y que encontramos, también en el caso del punto T1 del río Tinto.

Resulta, además, interesante destacar que si bien en el río Tinto encontramos que en los puntos máximos de concentración en disolución (T2 y T4), la contribución de fase en suspensión a la muestra de agua era prácticamente despreciable, en el río Odiel encontramos el efecto contrario, es decir: la contribución, en los puntos máximos, de la fase en suspensión es más significativa que la encontrada en el resto de los puntos de muestreo. Este resultado podría confirmarnos la diferente composición de los vertidos a cada uno de los ríos.

También, al igual que en la materia en suspensión del río Tinto, estas partículas están enriquecidas en U respecto de Th. De nuevo, encontramos valores de la relación Th/U menores de la unidad, no típicos de estos sistemas (Martin et al, 1983, y Löfvendahl, 1991) y, con valores, en general, superiores a los encontrados en el río Tinto. Es interesante destacar que en las muestras FT1 y FO1 se encuentran valores de esta relación superiores a la unidad y muy similares en ambas muestras.

En la tabla 7.25 presentamos los valores de las relaciones de actividades interesantes entre los diferentes isótopos medidos.

De nuevo, la relación de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no es típica de ríos al no encontrarse un defecto del isótopo descendiente. De hecho, encontramos que los valores están de acuerdo con el equilibrio secular, lo cual sugiere, al igual que en el río Tinto, un

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
FO1	1.88±0.27	1.01±0.14	4.61±1.37	3.59±1.50	0.42±0.12
FO2	1.05±0.05	0.81±0.04	6.17±0.58	0.86±0.14	0.139±0.013
FO3	1.08±0.05	1.52±0.07	6.24±0.41	1.07±0.09	0.262±0.019
FO4	0.99±0.05	1.23±0.06	5.12±0.36	0.97±0.09	0.240±0.077
FO5	1.00±0.01	0.72±0.02	8.60±0.31	0.95±0.05	0.084±0.003
FO6	1.03±0.02	0.77±0.02	7.96±0.34	0.99±0.06	0.100±0.005
FO7	1.06±0.02	1.30±0.04	6.79±0.27	0.96±0.06	0.203±0.010
FOT ₁	0.98±0.08	0.97±0.08	8.76±1.44		0.108±0.018
FOT ₂	1.15±0.08	1.63±0.12	7.40±0.77	1.06±0.15	0.250±0.030

Tabla 7.25: Relaciones de actividades en la materia en suspensión del río Odiel.

origen externo de tal elemento en la materia en suspensión. El caso de la muestra FO1 resulta interesante, ya que encontramos un valor similar al encontrado en la fase en disolución. Esto podría indicarnos que la composición de las partículas está relacionada con los materiales en disolución de la zona. En el capítulo 8 de este trabajo comentaremos este hecho más detenidamente.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ es, en general, compatible con la existencia de equilibrio secular o de ligero exceso de ^{230}Th compatible con el defecto en la fase en disolución, excepto para las muestras FO5 y FO6. En estas encontramos un defecto del isótopo de Th, el cual nos indica el enriquecimiento en U de estas partículas. Dichos valores son además comparables a los valores encontrados en las muestras FT3 y FT4 del río Tinto. Como esperábamos, los valores de esta relación en la materia en suspensión son mayores a los encontrados en la materia en disolución, lo que sugiere de nuevo la mayor tendencia del Th a asociarse a las fases sólidas. Además estos valores están de acuerdo con los obtenidos por Scott y Salter (Ivanovich et al, 1982) en ríos que desembocan en el Golfo de México y siendo en el caso de las muestras FO5 y FO6 ligeramente inferiores.

La relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en la materia en suspensión es prácticamente constante a lo largo de todo el cauce y con valores similares a los obtenidos en la disolución. En general, podemos decir que, al igual que en el río Tinto, esta relación presenta valores muy superiores a los encontrados en la literatura (Martin et al, 1978b, Moore, 1967, y Miyake et al, 1972), indicando el aporte al río Odiel de materiales ricos en actividad, especialmente en U. Por otra parte, este exceso caracteriza a la fase disuelta y en suspensión de ambos ríos.

Los valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ son, en general, compatibles con la existencia del equilibrio secular, excepto la muestra FO1, estando de acuerdo con los valores obtenidos en la literatura (Martin et al, 1978b, y Miyake et al, 1972). Además, tales valores están de acuerdo con los obtenidos, anteriormente, en la fase disuelta. Sin embargo, en la muestra FO1, existe un exceso del isótopo descendiente similar al encontrado en la fase disuelta. Esto mismo encontramos para la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de esta muestra y es posible que sea debido a que tales partículas están caracterizadas por la adsorción y precipitación de elementos inicialmente en la fase disuelta (ver capítulo 8).

Finalmente, en el caso de la relación $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, los valores son inferiores a la unidad, indicando la mayor presencia relativa de U en las partículas que componen la muestra. Los valores de la relación, superiores a los obtenidos en la disolución, muestran de nuevo la mayor afinidad del Th a las partículas sólidas. Por otra parte, dicha relación presenta valores inferiores en las muestras recogidas en los alrededores de las industrias (FO5 a FO7), indicando una mayor presencia de U relativa a Th en tales partículas.

7.3.4 U, Th, ^{210}Po y ^{226}Ra en sedimentos

Hemos analizado sedimentos recogidos durante los años 1988 y 1989 a lo largo del río Odiel. En las muestras de 1988 se midieron los isótopos de U y el ^{210}Po y en las de 1989 los de U, Th y el ^{226}Ra .

En 1988 fueron recogidas cinco muestras de sedimentos cuyos resultados, junto con el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo y el lugar de recogida de las muestras, presentamos en la tabla 7.26.

En la tabla 7.27 presentamos, además, las concentraciones de U en $\mu\text{g/g}$ de cada una de las muestras y los valores de las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{210}\text{Po}/^{238}\text{U}$.

Se producen variaciones en la actividad entre 42.0 ± 3.9 y 1100 ± 130 mBq/g para ^{238}U , entre 45.0 ± 4.2 y 1200 ± 130 mBq/g para ^{234}U y entre 41.6 ± 2.7 y 1195 ± 112 mBq/g de ^{210}Po . Las concentraciones de U varían entre 3.63 ± 0.34 y 89.2 ± 10.5 $\mu\text{g/g}$. Los niveles encontrados en los sedimentos del río Odiel son mucho mayores a los encontrados en sedimentos del río Tinto, siendo en algunos casos (muestras SO5 y SO7) muy superiores al valor máximo encontrado en el Tinto de 23.5 ± 1.2 $\mu\text{g/g}$. Para el ^{210}Po los niveles encontrados son, también, muy superiores a los encontrados en el río Tinto así como a los encontrados en la literatura (Descamps et al, 1988).

Teniendo en cuenta los niveles encontrados en el río Odiel, tanto para U como para ^{210}Po , mucho mayores a los encontrados en el río Tinto, podemos afirmar la

código	Lugar	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{210}Po
SO4	Foret	160.0 ± 11.0	7.7 ± 1.0	170.0 ± 12.0	615 ± 28
SO5	Fosfórico	1100 ± 130	55.0 ± 10.0	1200 ± 130	821 ± 50
SO6	E.Riotinto	42.0 ± 3.9	2.80 ± 0.66	45.0 ± 4.2	41.6 ± 2.7
SO7	C.Náutico	1060 ± 75	48.0 ± 4.9	1060 ± 75	1195 ± 112
SOT ₁	N.Puerto	264.1 ± 29.6	N.D.	275.7 ± 30.8	339.4 ± 13.3

Tabla 7.26: Resultados en mBq/g de la medida de los isótopos de U y el ^{210}Po en los sedimentos del río Odiel recogidos en 1988. N.D. significa no detectado.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{238}\text{U}$
SO4	13.0 \pm 0.7	1.07 \pm 0.04	0.048 \pm 0.006	3.85 \pm 0.32
SO5	89.2 \pm 10.5	1.01 \pm 0.05	0.048 \pm 0.007	0.75 \pm 0.10
SO6	3.63 \pm 0.34	1.08 \pm 0.09	0.062 \pm 0.015	0.99 \pm 0.11
SO7	86.0 \pm 6.1	1.00 \pm 0.02	0.046 \pm 0.004	1.13 \pm 0.13
SOT ₁	21.3 \pm 2.4	1.04 \pm 0.16		1.29 \pm 0.15

Tabla 7.27: Concentraciones de U en $\mu\text{g/g}$ y relaciones de actividades en sedimentos del río Odiel recogidas en 1988.

existencia de una mucho mayor influencia de las industrias de fertilizantes en el cauce del río Odiel que en el Tinto.

Si consideramos las relaciones de actividades de la tabla 7.27, vemos que en todas las muestras existe equilibrio secular entre los dos isótopos de U (^{234}U y ^{238}U) siendo su relación prácticamente la unidad en todos los casos, al igual que se encontró en los sedimentos del río Tinto. En el caso del ^{235}U , los valores de su relación con el ^{238}U están, en todos los casos, en muy buen acuerdo con el valor teórico de la relación de 0.046, teniendo en cuenta los errores.

Para la relación $^{210}\text{Po}/^{238}\text{U}$ encontramos, excepto en las muestras SO4 y SO5 recogidas en los alrededores de las industrias de fertilizantes, valores que indican la existencia de equilibrio secular. Resulta interesante destacar que, para las muestras comentadas, dicha relación presenta valores muy diferentes. Así, en la primera de ellas encontramos un exceso significativo del isótopo descendiente, existiendo en la segunda un defecto del mismo. Teniendo en cuenta que estas muestras fueron recogidas en las inmediaciones de dos diferentes fábricas de fertilizantes, la diferencia podría indicar la utilización de distinto mineral o bien un diferente proceso de fabricación de los mismos en cada una de las industrias.

Resulta interesante, por otra parte, destacar el mínimo de U y Po obtenido en la muestra SO6, situada entre los dos máximos. Tal muestra fue recogida en las proximidades de una industria de extracción de mineral de Cu (Explosivos Riotinto) que arroja, también, sus vertidos directamente al río Odiel. Es de suponer que

estos vertidos contendrán una baja concentración de U y sus descendientes, y que al mezclarse con los procedentes de las industrias de fertilizantes de mayor concentración darán lugar a una disminución en la actividad específica del sedimento en los alrededores.

Con objeto de estudiar más detalladamente el contenido en radionúclidos naturales en los sedimentos del río Odiel fueron recogidas ocho muestras en el verano de 1989. Se midieron en ellas las actividades de los isótopos de U, Th y el ^{226}Ra . Los resultados, junto con el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo y el lugar de recogida de las muestras los presentamos en la tabla 7.28. Además, en la tabla 7.29 damos las concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/g}$ y la relación Th/U en cada una de las muestras.

Las actividades de los isótopos de U varían entre 24.7 ± 1.3 y 1106 ± 35 mBq/g para ^{238}U y entre 31.6 ± 1.5 y 1174 ± 37 mBq/g para ^{234}U . Las concentraciones de U varían entre 1.99 ± 0.10 y 89.0 ± 2.8 $\mu\text{g/g}$, siendo los valores más bajos los correspondientes a la muestra SO1 y los más altos a la muestra SO5. En la figura 7.13 representamos la concentración de U a lo largo del cauce del río Odiel.

Debido al valor de pH que encontramos en la muestra de agua O1, era de suponer al igual que ocurre para la muestra ST1 del río Tinto, que la concentración específica del sedimento SO1 constituyese un mínimo debido al efecto de redisolución por valores ácidos del agua. Tal mínimo fué también encontrado en la muestra de materia en suspensión correspondiente.

La concentración (ver figura 7.13) va aumentando a medida que nos acercamos a la zona industrial de Huelva, encontrándose dos máximos de actividad en las muestras SO5 y SO7, al igual que encontramos en las muestras recogidas en 1988. Sin embargo en el caso de las muestras de agua tan sólo encontramos un máximo de actividad en la muestra O5 en 1988 y O6 en 1989.

En la muestra SO6, situada entre los dos máximos encontramos, al igual que aparecía en las muestras recogidas en 1988, una concentración específica de U muy baja, incluso en comparación con la muestra SOT₁, alejada de la zona industrial de Huelva y que, como comentamos anteriormente, es debido a que los vertidos realizados por la industria Explosivos Riotinto no contienen cantidades significativas de elementos radiactivos.

Comparando los resultados con los obtenidos en el río Tinto, podemos ver que la concentración en sedimentos del río Odiel son muy superiores a las del Tinto, lo que nos indica, como esperábamos, la mayor influencia de las industrias de fertilizantes en el primero de ellos. Por otra parte el sedimento SO7 que contiene una concentración elevada de U fue recogido justo antes de la unión de ambos ríos. Esto nos corrobora la influencia por efectos de mareas en los sedimentos del Tinto y el hecho de el máximo encontrado en la muestra ST6 del mismo.

Teniendo en cuenta que ya en los sedimentos del río Tinto encontramos niveles de concentración de U mayores a los encontrados en ríos del resto del mundo, podemos decir que la concentración de U en sedimentos del río Odiel es muy superior

código	Lugar	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th	^{226}Ra
SO1	Gibraleón	24.7±1.3	31.6±1.5	20.5±5.1	20.5±5.1	55.4±11.3	17.6±1.2
SO2	Astilleros	547.9±14.0	590.7±15.0	61.2±3.0	506.6±15.3	67.6±3.3	149.4±1.7
SO3	M.Riotinto	840.2±24.6	905.3±26.5	118.5±11.6	813.5±60.6	97.0±11.5	224.6±2.1
SO4	Foret	631.5±21.2	691.3±22.9	249.9±9.6	2042±66	232.2±9.2	1377±7
SO5	Fosfórico	1106±35	1174±37	80.0±4.0	2982±90	62.2±3.5	746.1±20.4
SO6	E.Riotinto	78.8±3.9	84.3±4.1	9.38±0.55	106.1±3.7	8.78±0.52	40.3±1.0
SO7	C.Naútico	1079±41	1133±43	216.3±9.8	1645±60	199.4±9.2	399.3±4.7
SOT ₁	N.Puerto	299.1±12.6	304.5±12.8	53.7±4.1	279.5±15.1	55.4±4.0	50.3±1.7

Tabla 7.28: Resultados de la medida de los isótopos de U, Th y ^{226}Ra en mBq/g en sedimentos del río Odiel recogidos en 1989.

código	[U] ($\mu\text{g/g}$)	[Th] ($\mu\text{g/g}$)	Th/U
SO1	1.99 \pm 0.10	5.05 \pm 1.22	2.54 \pm 0.63
SO2	44.0 \pm 1.1	15.1 \pm 0.7	0.343 \pm 0.019
SO3	67.6 \pm 2.0	29.2 \pm 2.8	0.432 \pm 0.044
SO4	50.8 \pm 1.7	61.7 \pm 2.4	1.21 \pm 0.06
SO5	89.0 \pm 2.8	19.7 \pm 1.0	0.222 \pm 0.013
SO6	6.34 \pm 0.31	2.43 \pm 0.14	0.383 \pm 0.028
SO7	86.8 \pm 3.3	53.3 \pm 2.4	0.614 \pm 0.036
SOT ₁	24.0 \pm 1.0	13.2 \pm 1.0	0.550 \pm 0.048

Tabla 7.29: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/g}$ y relación Th/U en sedimentos del río Odiel recogidos en 1989.

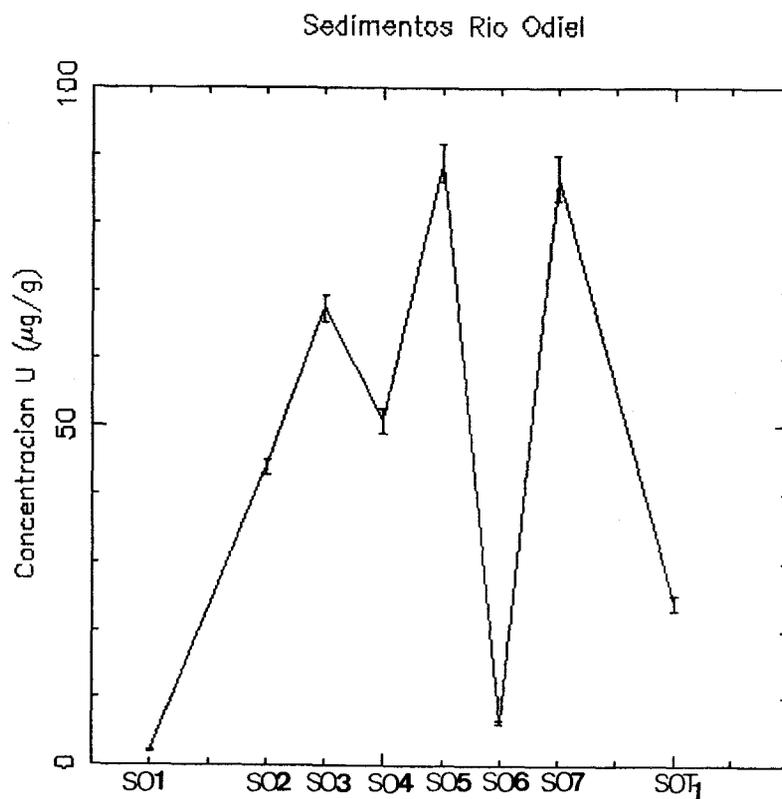


Figura 7.13: Concentración de U en $\mu\text{g/g}$ en sedimentos recogidos en 1989 a lo largo del cauce del río Odiel.

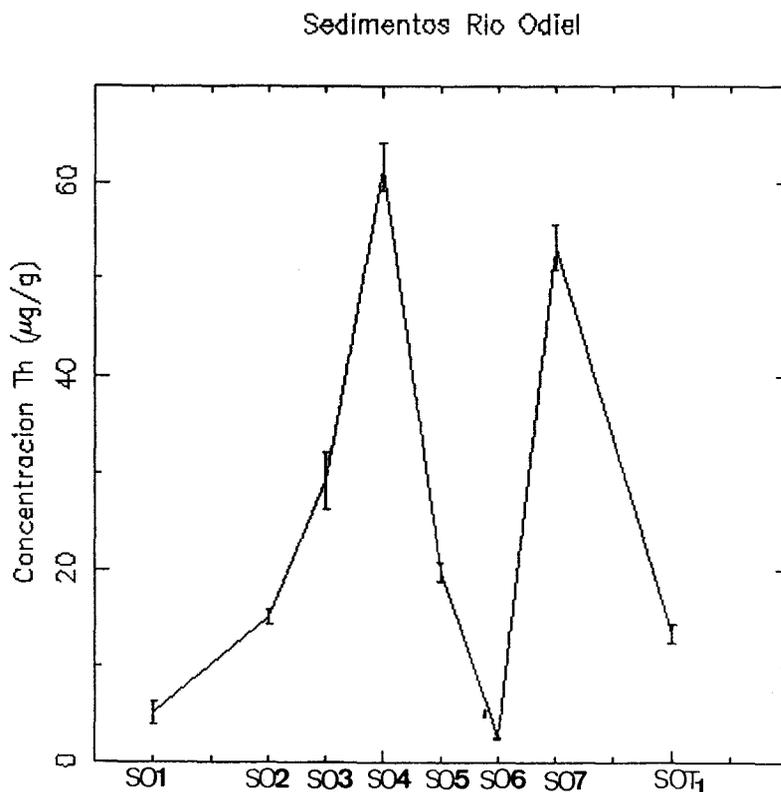


Figura 7.14: Concentración de Th en $\mu\text{g/g}$ en sedimentos del río Odiel recogidos en 1989.

a lo normalmente encontrado en sedimentos de ríos por lo que, existe una fuerte contaminación del mismo procedente de los vertidos de las industrias. Además, teniendo en cuenta los niveles obtenidos en todas las muestras, podemos decir que la influencia de las industrias de fertilizantes se extiende a lo largo de todo el cauce del río produciendo niveles de actividad específica muy elevados.

En cuanto a los isótopos de Th encontramos variaciones en la actividad que van de 9.38 ± 0.55 a 249.9 ± 9.6 mBq/g para ^{232}Th , entre 20.5 ± 5.1 y 2982 ± 90 mBq/g para ^{230}Th y entre 8.78 ± 0.52 y 232.2 ± 9.3 mBq/g para ^{228}Th . Las concentraciones de Th varían entre 2.43 ± 0.14 y 61.6 ± 2.4 $\mu\text{g/g}$ (ver figura 7.14).

Existen máximos de actividad para los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th en la muestra SO4 y en la muestra SO5 para el caso del ^{230}Th , si bien, la actividad de ^{230}Th en la muestra SO4 es también muy alta. Esta diferencia en la localización de los máximos de actividad específica para ^{232}Th y su descendiente y el ^{230}Th , localizado en el mismo punto que el U, podría indicarnos que el origen de la contaminación es diferente. Teniendo en cuenta que en la muestra SO5, la concentración de Th

constituye un mínimo, al igual que el caso del punto de muestreo SO6 y que se explica de igual forma que para el caso del U, podemos pensar que los vertidos de la industria de fertilizantes Fosfórico Español (SO5) contienen cantidades elevadas de U pero no tanto de Th. De esta forma, al mezclarse los vertidos procedentes de la industria Foret (SO4), que contienen proporcionalmente una mayor cantidad de Th, se produce una disminución de la concentración específica.

Esta diferencia entre las muestras SO4 y SO5 podría indicarnos una diferente composición de los minerales utilizados para la elaboración de fertilizantes o incluso un diferente proceso de fabricación de los mismos, en cada una de estas industrias.

Esta discusión puede quedar confirmada si analizamos la relación Th/U en cada una de las muestras. Se obtienen valores, en general, muy inferiores a la unidad, indicando que las partículas están enriquecidas en U, al igual que se encontró en los sedimentos del río Tinto. Sin embargo, hay que destacar que en la muestra SO4 obtenemos un valor de esta relación mayor a la unidad, pudiendo indicar la mayor presencia relativa de Th en la misma. Por otra parte se obtiene un valor cercano al que obtuvimos en las muestra ST3 y ST4 del río Tinto.

En cuanto al ^{226}Ra , descendiente también de la cadena del ^{238}U , las actividades varían entre 17.6 ± 1.2 y 1377 ± 7 mBq/g, encontrándose el mínimo en la muestra SO1 y el máximo en la SO4. Resulta interesante destacar que el mínimo está situado en la misma muestra que en el caso de los isótopos de U y de Th, indicando posiblemente la redisolución, también, de este elemento por efecto del pH de las aguas. Se encuentran, además, máximos de actividad específica en la muestra SO4 y SO5, siendo el primero de ellos más pronunciado, con un comportamiento a lo largo del cauce similar al encontrado para los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th .

Así, la actividad específica aumenta hasta la muestra SO4, a partir de la cual disminuye hasta el mínimo en la muestra SO6 y un nuevo máximo en la SO7. Este efecto fue encontrado anteriormente para los isótopos de U y Th y su explicación debe ser la misma.

En definitiva, podemos destacar que existe una fuerte contaminación del lecho del río Odiel en elementos de ambas series naturales. Sin embargo, de los resultados obtenidos puede intuirse una diferente composición de los distintos vertidos al río, relacionada bien con la utilización de diferente mineral o con un diferente proceso de fabricación de los fertilizantes.

El estudio de las diferentes relaciones de actividades entre los isótopos medidos puede ayudarnos a obtener conclusiones más claras.

En la tabla 7.30 presentamos las relaciones de actividades entre tales elementos y en las figuras 7.15a a 7.15e representamos estas relaciones, excepto la $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, a largo del cauce del río.

Podemos observar que, al igual que ocurre en el caso del río Tinto, existe prácticamente equilibrio secular entre los dos isótopos de U en la zona industrial de Huelva con variaciones en la relación entre 1.02 ± 0.03 y 1.10 ± 0.03 . Tenemos que excluir aquí el caso de la muestra SO1 que presenta un valor de la relación de

1.277 ± 0.082 , existiendo un ligero exceso de ^{234}U respecto del ^{238}U , si bien el equilibrio se ha restaurado respecto a el de las muestras O1 y FO1, al igual que ocurrió en el caso del punto T1 del río Tinto.

En cuanto a la relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ podemos observar que antes de llegar a la primera de las industrias (muestra SO4) dicha relación se mantiene inferior a la unidad (ver figura 7.15a), al igual que ocurre en el caso de los sedimentos del río Tinto, siendo dicha relación mayor de 2 tanto en la muestra SO4 como en la SO5. Existe, por tanto, en estas muestras un exceso de ^{230}Th respecto del ^{234}U y que nos da idea del exceso de ^{230}Th en los vertidos de las industrias. Posteriormente dicha relación disminuye a casi la unidad a medida que nos alejamos de estos puntos y por tanto de las industrias. Este efecto de disminución en el valor de la relación puede ser debido a la cada vez menor cantidad de partículas con exceso de ^{230}Th que se mezclarán con el sedimento existente en la zona. En éste, posiblemente, existirá un defecto del mismo respecto al ^{234}U como encontramos en los sedimentos anteriores a las industrias. En definitiva, esta diferencia nos indica la diferente composición de los sedimentos SO4 y SO5 respecto del resto.

En cuanto a la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ que representamos en la figura 7.15b, existe un máximo en la muestra SO5 con un valor de la relación de 37.3 ± 1.6 , siendo en el resto de las muestras siempre menor de 10. Esto nos indica, de nuevo, que en tal zona se producen vertidos de material rico en ^{230}Th . Este valor va disminuyendo a medida que nos alejamos de la zona hacia la desembocadura. En general estos valores son muy superiores a los obtenidos en sedimentos del río Tinto, si exceptuamos las muestras ST5 y ST6, que como indicamos anteriormente pueden estar afectados por los sedimentos del río Odiel.

Existe prácticamente equilibrio secular entre los isótopos de Th, ^{232}Th y ^{228}Th (ver figura 7.15c), con variaciones en la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ entre 0.78 ± 0.05 y 1.11 ± 0.06 . Existe, sin embargo, un ligero defecto de ^{228}Th en las muestras SO5 y SO6 posiblemente debido a la existencia del mismo defecto en los vertidos de las industrias en tal zona.

En el caso de la muestra SO1, existe un exceso de ^{228}Th respecto de su progenitor el ^{232}Th bastante pronunciado, con un valor en la relación de actividades de 2.70 ± 0.78 . Este valor es muy similar a los encontrados en la materia en suspensión y en la fase disuelta y podrían indicar la fuerte interacción entre las fases sólidas y la fase líquida (ver capítulo 8).

En la figura 7.15d representamos las relaciones $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ a lo largo del cauce del río Odiel. Ambas relaciones se mantienen constantes antes de llegar a la muestra SO4, siendo los valores muy inferiores a la unidad y existiendo, por tanto, un defecto de ^{226}Ra respecto de sus dos progenitores.

Estas relaciones son máximas en la primera de las industrias (muestra SO4) con valores de 1.99 ± 0.07 y 0.462 ± 0.015 respectivamente, a partir de la cual los valores disminuyen progresivamente a medida que nos acercamos a la desembocadura hasta valores incluso inferiores a los encontrados antes de las industrias. Parece ser, al

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
SO1	1.28±0.08	0.65±0.16	1.00±0.32	2.70±0.78	0.56±0.05	0.86±0.22	0.83±0.21
SO2	1.08±0.02	0.86±0.03	8.27±0.36	1.11±0.06	0.253±0.007	0.30±0.01	0.112±0.006
SO3	1.08±0.01	0.90±0.07	6.87±0.50	0.82±0.10	0.248±0.008	0.28±0.02	0.141±0.014
SO4	1.10±0.03	2.95±0.14	8.17±0.19	0.96±0.03	1.99±0.07	0.46±0.02	0.396±0.020
SO5	1.06±0.02	2.54±0.11	37.3±1.6	0.78±0.05	0.64±0.03	0.25±0.01	0.072±0.004
SO6	1.07±0.04	1.26±0.08	10.8±0.5	0.89±0.06	0.48±0.03	0.38±0.02	0.119±0.009
SO7	1.05±0.02	1.45±0.08	7.61±0.23	0.92±0.04	0.35±0.01	0.243±0.009	0.200±0.012
SOT ₁	1.02±0.03	0.92±0.06	5.21±0.34	1.04±0.09	0.165±0.009	0.18±0.01	0.180±0.016

Tabla 7.30: Relaciones de actividades en los sedimentos del río Odiel recogidos en 1989.

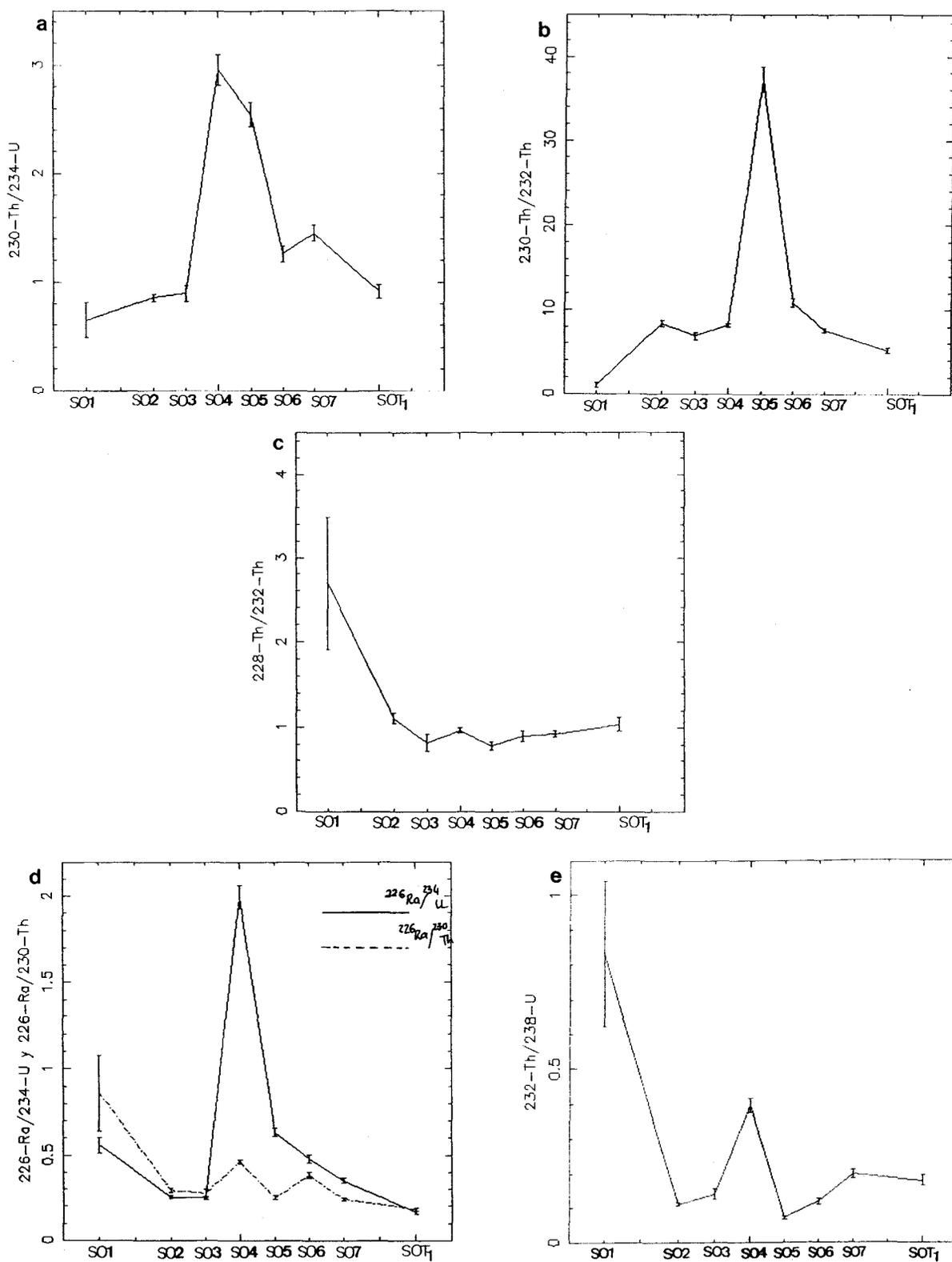


Figura 7.15: Relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (a), $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (b), $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (c), $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ (d) y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (e) en sedimentos del río Odiel recogidos en 1989.

igual que observamos anteriormente en el caso de las muestras del río Guadalquivir, que se produce una redisolución de ^{226}Ra a medida que nos acercamos hacia la desembocadura y dando por tanto lugar a una disminución progresiva en la relación con sus progenitores, efecto que encontramos también en los sedimentos del río Tinto.

Finalmente, en el caso de la relación de actividad entre los dos progenitores de las cadenas naturales (ver figura 7.15), se mantiene muy inferior a la unidad en todas las muestras, con valores prácticamente constantes, exceptuando la muestra SO4, a lo largo del cauce y similares a los encontrados en el río Tinto. Estos valores nos indican el general enriquecimiento en U de las partículas que forman el lecho del río. Hemos de destacar el valor más alto encontrado en la muestra SO4. Este hecho nos confirma la discusión anterior de un posible aporte de ^{232}Th desde la industria de fertilizantes Foret.

7.3.5 Conclusiones

La principal y más importante conclusión es la existencia de una fuerte contaminación del río Odiel en todo su cauce. Las concentraciones en disolución han sido, en algunos puntos, muy superiores a los valores usuales en sistemas fluviales naturales, así como superiores a los obtenidos en los ríos Guadalquivir y Tinto. Existe, además, una fuerte contaminación del lecho del río, con concentraciones de U, Th y ^{226}Ra en sedimentos muy superiores a los encontrados en los ríos Guadalquivir y Tinto así como a los niveles normalmente encontrados en sedimentos fluviales.

En disolución hemos encontrado máximos puntuales para cada uno de los isótopos de U y Th a lo largo del cauce, siendo en el resto de los puntos de muestreo los niveles similares a los encontrados en los ríos Guadalquivir y Tinto. Por otra parte, la localización y valor del máximo de U ha sido diferente para los dos años de muestreo. Esta diferencia está justificada debido al arrastre del vertido por la corriente de agua, así como a la difusión de él en la masa de agua durante el transporte.

Los valores de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ está, en las tres fases estudiadas, de acuerdo con la existencia de equilibrio secular propio de minerales primarios utilizados para la elaboración de fertilizantes y, no típico de estos sistemas. Los valores son, por otra parte, similares a los obtenidos en el río Tinto.

El estudio de las tres fases, disolución, suspensión y sedimento, nos ha permitido observar el aporte de U y Th al cauce del río Odiel. Sin embargo, parece ser que la fuente contaminante de cada elemento es diferente. Así, estudiando las diferentes relaciones de actividades y las concentraciones de U y Th en sedimentos, se podría pensar en un diferente origen de estos elementos. En el caso de la industria Foret (punto O4) parece observarse que sus residuos contienen relativamente más Th que los procedentes de Fosfórico Español, mientras que ésta última es la principal contaminante respecto a elementos de la cadena del U. Hemos de destacar, que posiblemente ambas industrias produzcan contaminación referente a elementos de las dos cadenas radiactivas.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, menores de la unidad en disolución y cercanos al equilibrio en la materia sólida, nos confirman de nuevo la mayor asociación de Th a esta última. Además, esta relación presenta, en las tres fases, valores superiores a los obtenidos en el río Tinto, lo que confirma la mayor presencia relativa de ^{230}Th y, en general de U, en todo el cauce del río Odiel. Dichos valores son, por otra parte, mucho mayores a los usuales en estos sistemas, indicando la fuerte contaminación del río.

De las relaciones $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, superiores a las obtenidas en los ríos Guadalquivir y Tinto, excepto los máximos, y constantes a lo largo del cauce se concluye la contaminación de todo el cauce del río en isótopos de Th y un fundamental aporte de este elemento desde la industria Foret.

Los valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ indican la existencia de un ligero defecto del ^{228}Th en el sedimento junto con un exceso del mismo en la fase disuelta. En la materia en suspensión existe equilibrio secular entre ambos isótopos. Esto nos hace pensar que en los vertidos tanto sólidos como líquidos de las industrias de fertilizantes ambos isótopos se encuentren en equilibrio secular y que los consecuentes defecto y exceso en el sedimento y la fase disuelta respectivamente, son debidos a la migración del ^{228}Ra a la fase disuelta.

Los altos valores encontrados en la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ indican que la característica fundamental del río Odiel es el gran contenido de U y todos sus descendientes en las tres fases.

Una conclusión importante es la disminución de la relación de actividades $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ en sedimentos a lo largo del cauce y que encontramos, también el río Tinto. En el río Guadalquivir encontramos un aumento de esta relación en disolución a medida que nos acercamos a la desembocadura. Este hecho podría confirmar la discusión hecha allí sobre la redisolución del Ra con el aumento en la salinidad de las aguas.

Finalmente, en el caso de la muestra recogida en Gibraleón (O1), en la que encontramos un valor ácido de pH, 3.01, obtenemos máximos de concentración tanto de U como de Th en disolución así como mínimos en la materia en suspensión y el sedimento. Esto fué lo encontrado anteriormente en el caso de la muestra del río Tinto recogida en Niebla y su explicación es la misma. Ella queda corroborada, además, por los valores de las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en la fase líquida.

7.4 Acuífero Almonte-Marismas

7.4.1 Introducción

Como indicamos anteriormente, con objeto de estudiar la posible influencia de las industrias de fertilizantes en las aguas potables y de regadío en los alrededores de la zona industrial de Huelva, hemos medido los isótopos de U y de Th en disolución y materia en suspensión en el acuífero Almonte-Marismas, cuya localización mostramos en el mapa de la figura 7.3. Para ello hemos recogido varias muestras alrededor de Huelva capital y hemos medido en el momento de toma de las muestras los valores de pH y temperatura.

Las muestras fueron filtradas a través de filtros Nuclepore de 14.2 cm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro antes de la acidulación con ácido nítrico para su almacenamiento.

Además, con objeto de comparar los resultados, hemos medido los isótopos de U y Th en muestras de agua de otros cinco acuíferos situados en Andalucía.

En la tabla 7.31 presentamos las características, superficie, litología y naturaleza predominante de estos cinco acuíferos junto con las del acuífero Almonte-Marismas.

Podemos observar que el acuífero Almonte-Marismas presenta la mayor superficie de los estudiados con 2.500 km² y está situado en las provincias de Huelva y Sevilla. Por otra parte, todos los acuíferos son de tipo carbonatado excepto el Vega de Granada que es detrítico.

Hemos tomado seis muestras del acuífero Almonte-Marismas en diferentes puntos alrededor de Huelva capital. En la tabla 7.32 presentamos los valores de los parámetros medidos, así como el código de identificación utilizado a lo largo del trabajo y el lugar de recogida de cada muestra.

De los datos presentados en la tabla 7.32 podemos destacar, fundamentalmente, las muestras P2 y P6. En la primera de ellas, encontramos un valor de pH muy básico, 8.50, en relación al resto de las muestras que presentan valores prácticamente neutros. Este valor de pH puede dar lugar a que parte del hierro se encuentre precipitado junto con los actínidos, lo que podría dar lugar a una concentración de U y Th en disolución menor de la esperada. En el resto de las muestras encontramos variaciones de pH entre 6.80 y 7.25, valores prácticamente neutros.

Por otra parte, en la muestra P6 hemos encontrado una temperatura muy alta, 33.2°C, mucho mayor a la encontrada en el resto de las muestras. En general, exceptuando esta muestra, la temperatura presenta valores entre 22.1 y 23.1°C.

7.4.2 U y Th en disolución

Presentamos y discutimos en esta sección los resultados obtenidos en la medida de los isótopos de U y Th en la materia en disolución del acuífero Almonte-Marismas. Comparamos tales resultados con los encontrados en otros cinco acuíferos del sur de España. En la tabla 7.33 presentamos los valores obtenidos en la medida de

Acuífero (código)	Tipo	S (km ²)	Litología	Piso Geológico
Almonte-Marismas	Carbonatado	2500	arenas y areniscas	Cuaternario, Pliocuaternalio
Sevilla-Carmona (A1)	Carbonatado	1150	arenas, gravas limos y calcarenitas	Cuaternario y Mioceno
Vega-Granada (A2)	Detrítico	200	arenas y gravas	Cuaternario
Bajo Guadalhorce (A3)	Carbonatado	275	arenas, gravas limos y areniscas	Plio-Cuaternario Mioceno
Dalias-Adra (A4)	Carbonatado	325	calcarenitas y dolomias	Plio-cuaternalio Mioceno
Niebla-Posadas (A5)	Carbonatado	170	Conglomerado arenas	Mioceno base

Tabla 7.31: Características de los acuíferos Andaluces (I.G.M.A., 1987). Entre paréntesis se da, también, el código de identificación utilizado para cada acuífero.

código	Lugar	T(°C)	pH
P1	Almonte	22.3	7.25
P2	El Rocío	22.4	8.50
P3	P. Frontera	23.1	6.80
P4	Moguer	22.1	7.23
P5	Gib-Huelva	22.3	6.80
P6	S.J. Puerto	33.2	7.00

Tabla 7.32: Datos medidos en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas.

los isótopos de U y Th en mBq/l y en la tabla 7.34 presentamos los valores de las concentraciones de U y Th $\mu\text{g/l}$ y la relación U/Th en cada una de las muestras medidas.

Analicemos los datos referente a los isótopos de U. Podemos observar que existen variaciones en la actividad específica entre 13.5 ± 0.5 y 134.4 ± 3.2 para el ^{238}U y entre 15.3 ± 0.6 y 173.4 ± 4.1 para el ^{234}U (ver figura 7.16), con concentraciones de U variando entre 1.08 ± 0.04 y 10.8 ± 0.3 $\mu\text{g/l}$.

El contenido de U en disolución se mantiene, prácticamente, constante en cuatro de las muestras analizadas con concentraciones entre 5.12 ± 0.12 y 6.56 ± 0.14 $\mu\text{g/l}$ y existiendo un máximo de concentración en la muestra P6 con 10.8 ± 0.3 y un mínimo en la muestra P2 con tan sólo 1.08 ± 0.04 . Hay que destacar, también, que en general existe desequilibrio radiactivo entre los dos isótopos de U con valores en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ variando entre 1.06 ± 0.02 y 1.33 ± 0.02 (ver tabla 7.35). Todos estos valores son los normalmente encontrados en muestras de agua debido al mayor grado de disolución del ^{234}U , que puede oxidarse más fácilmente al estado de valencia +6, respecto de su progenitor el ^{238}U .

En el caso de los isótopos de Th, las actividades específicas son, como cabía esperar, muy inferiores a las obtenidas para los isótopos de U y con variaciones entre 0.07 ± 0.02 y 0.47 ± 0.12 mBq/l para ^{232}Th , entre 0.27 ± 0.03 y 0.83 ± 0.10 mBq/l para ^{230}Th y con variaciones entre 0.37 ± 0.03 y 0.87 ± 0.32 mBq/l para ^{228}Th .

código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
P1	81.6±1.7	89.9±1.9	0.20±0.05	0.83±0.10	0.45±0.08
P2	13.5±0.5	15.3±0.6	0.22±0.03	0.32±0.05	0.75±0.07
P3	63.6±1.4	70.5±1.6	0.12±0.02	0.55±0.03	0.37±0.03
P4	79.3±2.0	84.4±2.3	0.07±0.05	0.48±0.08	0.53±0.12
P5	67.2±1.4	89.3±1.8	0.07±0.02	0.27±0.03	0.53±0.03
P6	134.4±3.2	173.4±4.1	0.47±0.12	0.75±0.13	0.87±0.32

Tabla 7.33: Resultados en mBq/l obtenidos en la medida de los isótopos de U y Th en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	U/Th
P1	6.56 ± 0.14	0.049 ± 0.012	131.0 ± 33.0
P2	1.08 ± 0.04	0.051 ± 0.009	21.2 ± 3.8
P3	5.12 ± 0.12	0.027 ± 0.004	190.0 ± 28.0
P4	6.37 ± 0.16	0.016 ± 0.012	398.0 ± 299.0
P5	5.41 ± 0.11	0.017 ± 0.003	318.0 ± 57.0
P6	10.8 ± 0.3	0.116 ± 0.028	93.0 ± 23.0

Tabla 7.34: Concentraciones de U y Th en $\mu\text{g/l}$ en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas.

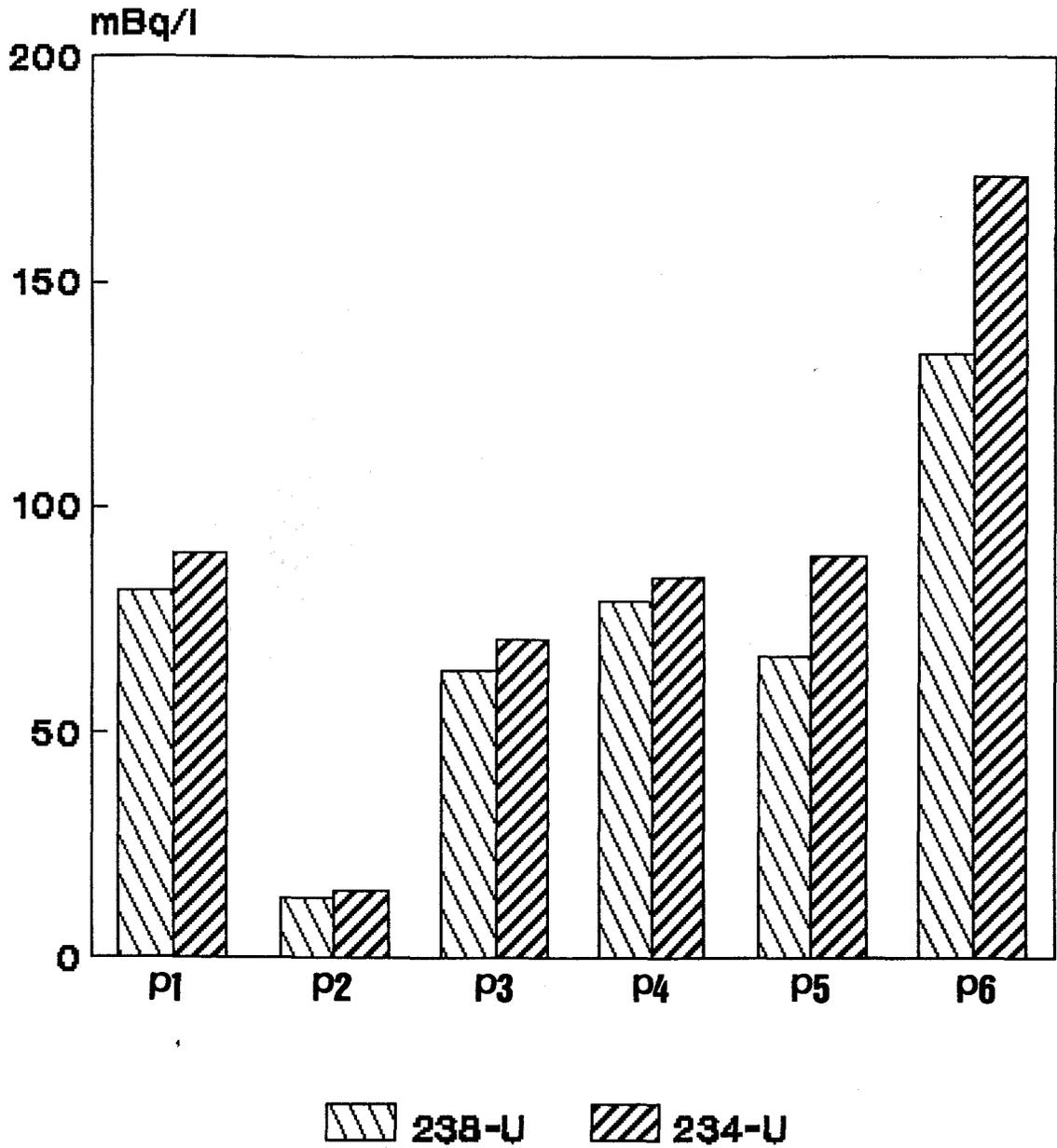


Figura 7.16: Actividades en mBq/l de los isótopos de U en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas.

Podemos observar (ver figura 7.17) que las concentraciones más bajas corresponden siempre al isótopo ^{232}Th , progenitor de la serie radiactiva natural, y siendo en la mayoría de los casos la actividad específica de ^{228}Th mayor que la de ^{230}Th , si bien ambos presentan valores muy similares en la mayoría de las muestras.

Las concentraciones de Th, por otra parte, varían entre 0.016 ± 0.012 y 0.116 ± 0.028 $\mu\text{g/l}$ con relaciones U/Th muy superiores a la unidad y en general superiores a 100. Como hemos comentado anteriormente en el capítulo 2 de este trabajo, y se observó en aguas de los ríos Guadalquivir, Tinto y Odiel, el hecho de que la concentración de U en disolución sea mayor a la concentración de Th es debido al mayor grado de disolución del U, que puede oxidarse al estado de valencia +6, mucho más soluble que el estado de valencia +4, en el que se encuentran los isótopos de Th, que se asocian fundamentalmente a la materia sólida.

Hemos de destacar, así mismo, que existe un máximo de concentración de Th en la muestra P6, en la cual encontramos un máximo de concentración de U. Sin embargo, no hemos encontrado un mínimo de concentración de Th en la muestra P2. En esta última, existe un mínimo relativo de ^{230}Th y un máximo de ^{228}Th . Este máximo en ^{228}Th puede ser debido a la existencia de ^{228}Ra en disolución, el cual no precipita por el valor del pH básico del agua.

En la tabla 7.35 presentamos los valores de las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, además de la ya comentada de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Podemos observar que las relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ son en todos los casos mucho menores de la unidad con variaciones entre 0.003 ± 0.001 y 0.020 ± 0.003 , valores normalmente encontrados en aguas superficiales, debido a la asociación del Th a la materia sólida.

En cuanto a las relaciones $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ los valores se encuentran en todos los casos por encima de la unidad. La primera de ellas podemos explicarla debido a que el ^{230}Th es descendiente de la cadena del ^{238}U a través del ^{234}U . Este último isótopo se encuentra en disolución creándose en ella el átomo de ^{230}Th . Sin embargo, el ^{232}Th está fundamentalmente asociado a la materia sólida, dando lugar a una baja concentración en disolución. En cuanto al ^{228}Th , este se crea por decaimiento del ^{232}Th a través del ^{228}Ra . El Ra es más soluble, por lo que parte del ^{228}Ra producido por decaimiento puede pasar a la solución creando allí el átomo de ^{228}Th .

Andrews et al, 1982, midieron la concentración de U en diversos sistemas acuíferos de Gran Bretaña encontrando variaciones entre 0.001 y 3.525 $\mu\text{g/l}$ y con variaciones en la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 0.73 y 8.52.

Kronfeld, 1974, estudió la concentración de U en el acuífero Trinity, situado en Texas, U.S.A. Encontró en él variaciones entre 0.0101 ± 0.0003 y 2.189 ± 0.048 $\mu\text{g/l}$.

Osmond et al, 1976b, investigando la concentración de U en diversos acuíferos en los Estados Unidos, encontró variaciones desde 0.006 ± 0.001 a 18.484 ± 0.954 $\mu\text{g/l}$, con valores de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 0.503 ± 0.005 y 7.03 ± 0.30 .

Kramer, 1981, estudiando la variación en la concentración de U en diversos

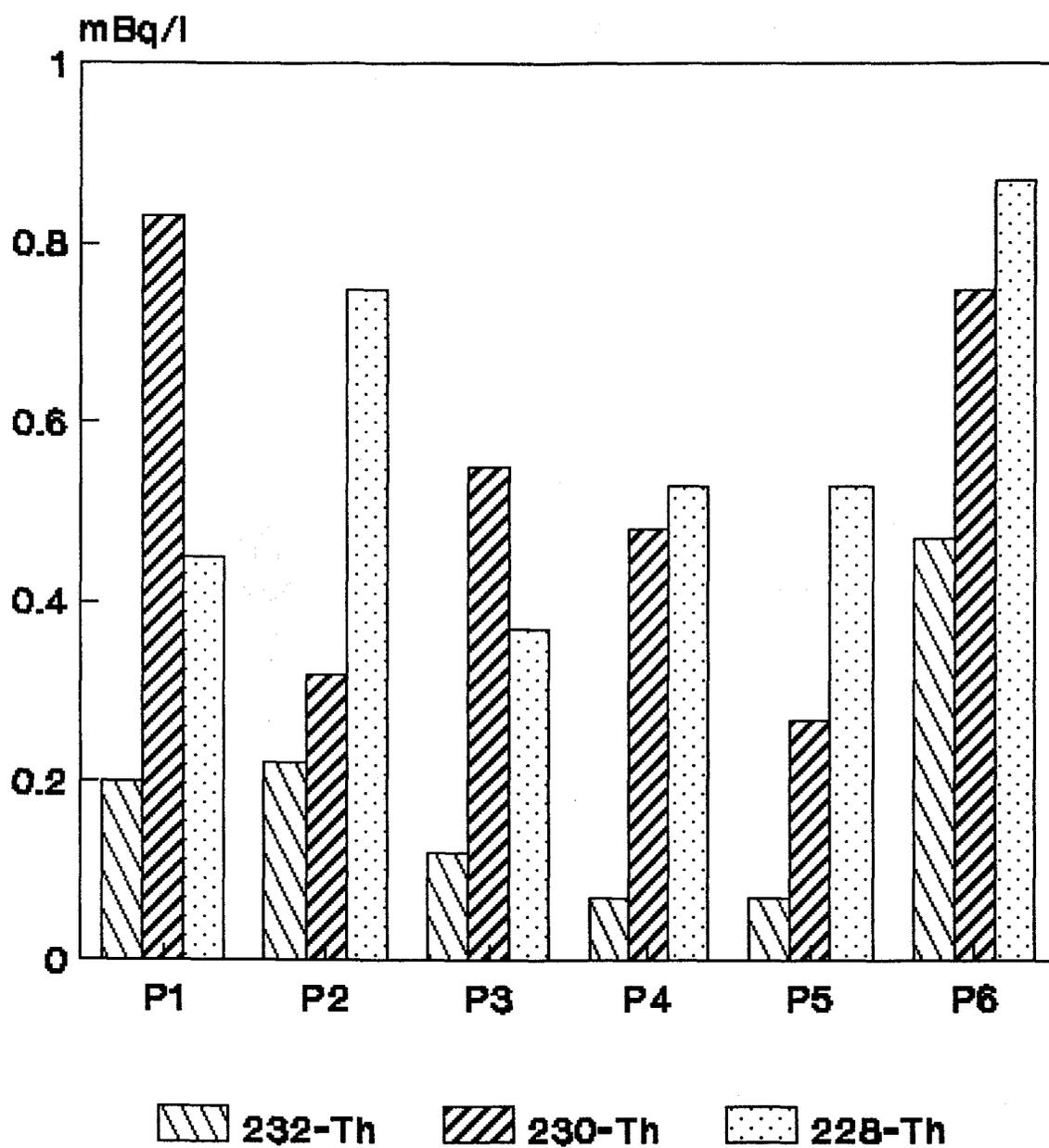


Figura 7.17: Actividades en mBq/l de los isótopos de Th en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
P1	1.10±0.01	0.009±0.001	4.17±1.10	2.21±0.67
P2	1.13±0.05	0.020±0.003	1.48±0.32	3.62±0.68
P3	1.11±0.02	0.008±0.001	4.88±0.83	3.24±0.59
P4	1.06±0.02	0.006±0.001	7.20±5.35	8.06±6.06
P5	1.33±0.02	0.003±0.001	4.00±0.88	7.98±1.68
P6	1.29±0.01	0.004±0.001	1.58±0.47	1.83±0.81

Tabla 7.35: Relaciones de actividades encontradas en las muestras del acuífero Almonte-Marismas.

acuíferos situados en la parte norte del Golfo de México, encontró variaciones entre 0.003 ± 0.001 y 0.030 ± 0.002 $\mu\text{g/l}$ y variaciones desde 1.06 ± 0.10 a 1.62 ± 0.15 en la relación entre los dos isótopos de U.

Ivanovich et al, 1987, analizaron el contenido en isótopos de U y Th en acuíferos situados en la región de Harwell, Gran Bretaña. Encontraron concentraciones de U variando entre 0.002 y 0.81 $\mu\text{g/l}$ y entre 0.001 y 0.08 $\mu\text{g/l}$ para la concentración de Th. Estudiaron también los valores de las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, encontrando para la primera de ellas variaciones desde 1.04 a 18.0, entre 0.01 y 1.73 para el caso de la segunda de ellas y finalmente para la tercera encontraron variaciones entre 1.0 y 1000.

Podemos observar que, en general, los valores de concentración de U encontrados en el acuífero Almonte-Marismas son superiores a los encontrados en las referencias anteriores, si bien, los valores dados por Osmond para acuíferos de los Estados Unidos están en buen acuerdo con los encontrados en nuestro estudio. Por otra parte, las concentraciones de Th en el acuífero Almonte-Marismas concuerdan bastante bien con los valores dados por Ivanovich et al, 1987, para los acuíferos de la región de Harwell, Gran Bretaña. Los valores mínimos encontrados por Ivanovich et al, 1987, en la relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ están de acuerdo con los valores máximos encontrados en el acuífero Almonte-Marismas, presentando, en general, valores muy inferiores a los obtenidos en dicha referencia (menores de 0.01). En general, los valores de la relación de actividades $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ encontrados en el acuífero Almonte-Marismas están en buen acuerdo con los obtenidos por Ivanovich et al, 1987, en acuíferos de Gran Bretaña.

El valor tan bajo encontrado en la muestra P2 podemos explicarlo, como aventuramos anteriormente, debido al valor de pH encontrado en tal muestra, 8.50. Sabemos que el Fe precipita a partir de $\text{pH}=8$ arrastrando consigo a los actínidos. Esto habrá dado lugar a que parte del U y del Th se encuentren precipitados junto con el Fe.

En cuanto a la muestra P6, la temperatura encontrada en sus aguas era muy alta, 33.2°C . Dicho valor puede dar lugar a una mayor reacción entre la solución y las partículas sólidas presentes en suspensión. Esto podría producir una disolución de partículas de pequeño tamaño, de mayor concentración, y dando lugar a un aumento en la concentración en disolución.

Como hemos indicado anteriormente y con objeto de comparar con el acuífero Almonte-Marismas hemos medido muestras de agua de otros acuíferos de Andalucía y cuyos resultados, junto con los valores de pH encontrados y el código de identificación utilizado a lo largo de este trabajo, presentamos en la tabla 7.36.

Podemos observar que, exceptuando la muestra A4, las actividades de los isótopos de U permanecen inferiores, en general, a los valores encontrados en el acuífero Almonte-Marismas, con variaciones en la concentración de U entre 0.61 ± 0.08 y 2.10 ± 0.22 $\mu\text{g/l}$, con el máximo en la muestra A4 con 5.30 ± 0.36 $\mu\text{g/l}$. Además, todos estos valores son muy similares a los dados en las referencias reseñadas ante-

código	pH	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A1	7.0	6.20 ± 0.57	15.0 ± 1.1	N.M.	N.M.
A2	6.0	20.0 ± 1.6	23.0 ± 1.8	N.M.	N.M.
A3	7.0	22.0 ± 3.4	27.0 ± 3.6	N.M.	N.M.
A4	6.5	64.0 ± 3.8	67.0 ± 4.0	0.079 ± 0.018	0.211 ± 0.031
A5	6.5	5.00 ± 0.32	10.0 ± 0.6	0.080 ± 0.024	0.364 ± 0.054

Tabla 7.36: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en otros acuíferos andaluces. N.M significa no medido.

riormente.

Tan sólo hemos medido los isótopos de Th (^{232}Th y ^{230}Th) en las muestras A4 y A5 (ver tabla 7.36) encontrando, al igual que en las muestras del acuífero Almonte-Marismas, concentraciones mínimas en el caso del isótopo ^{232}Th . Si comparamos los datos obtenidos en las muestras A4 y A5 con las del acuífero Almonte-Marismas, para el caso de los isótopos de Th, podemos observar que, salvo en las muestras P4 y P5, las concentraciones del ^{232}Th son muy inferiores a las encontradas en tal acuífero. Esto mismo puede observarse para el caso del ^{230}Th .

En la tabla 7.37 presentamos los valores de la concentración de U junto con los valores de las relaciones de actividades encontrados en estos acuíferos andaluces.

En el caso de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontramos variaciones entre 1.05 ± 0.02 y 2.34 ± 0.19 , valores similares a los encontrados en el acuífero Almonte-Marismas y en las referencias señaladas anteriormente. Este es el caso, también, de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Encontramos valores de esta relación similares a los encontrados en el acuífero Almonte-Marismas y, en general, muy inferiores a los obtenidos por Ivanovich et al, 1987.

Existe, por otra parte, y al igual que en el acuífero Almonte-Marismas, una mayor concentración específica de ^{230}Th que de ^{232}Th con valores en la relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de 2.67 ± 0.72 y 4.55 ± 1.52 .

Con los resultados obtenidos en las muestras de agua del acuífero Almonte-Marismas, no podemos afirmar que exista influencia desde la zona industrial de

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
A1	0.87 ± 0.14	2.34 ± 0.19		
A2	1.80 ± 0.29	1.17 ± 0.08		
A3	2.10 ± 0.22	1.21 ± 0.21		
A4	5.30 ± 0.36	1.05 ± 0.02	0.0031 ± 0.0005	2.67 ± 0.72
A5	0.61 ± 0.08	1.98 ± 0.07	0.036 ± 0.006	4.55 ± 1.52

Tabla 7.37: Relaciones de actividades en otros acuíferos andaluces.

Huelva. Sin embargo, podemos decir que las concentraciones tanto de los isótopos de U como de los de Th son, en general, superiores a las encontradas en el resto de los acuíferos Andaluces. Esta diferencia podría ser debida al diferente substrato geológico en el que se encuentran.

7.4.3 U y Th en la materia en suspensión

Como indicamos anteriormente, hemos estudiado el contenido de U y Th en la materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas. Para ello, las muestras de agua fueron filtradas con filtros Nuclepore de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro antes de la acidulación con ácido nítrico. Debido a que los filtros no fueron pesados antes y después del filtrado de la muestra, la actividad viene dada en mBq por litro de agua filtrada. No tenemos resultados de la materia en suspensión del resto de los acuíferos andaluces, por lo que no podremos comparar los resultados obtenidos. Podemos, sin embargo, estudiar la variación de un punto a otro del acuífero, así como comparar con los resultados en disolución.

En la tabla 7.38 presentamos los resultados obtenidos en la medida de cada uno de los isótopos de U y Th en mBq/l y en la tabla 7.39 presentamos los valores de la concentración de U y Th en $\mu\text{g/l}$ y la relación Th/U en cada una de las muestras.

Podemos observar que existen dos máximos relativos de concentración de U en las muestras FP3 y FP6, siendo en la segunda de ellas mucho más alta, con valores de 0.226 y 1.09 $\mu\text{g/l}$ respectivamente. En el resto de las muestras la concentración

código	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
FP1	0.072 ± 0.036	0.112 ± 0.038	0.045 ± 0.017	0.217 ± 0.033	0.695 ± 0.077
FP2	0.157 ± 0.040	0.118 ± 0.040	0.052 ± 0.017	0.092 ± 0.025	N.D.
FP3	2.81 ± 0.14	3.67 ± 0.17	0.092 ± 0.015	0.346 ± 0.029	0.229 ± 0.025
FP4	0.081 ± 0.050	0.113 ± 0.044	N.D.	N.D.	N.D.
FP5	0.287 ± 0.046	0.300 ± 0.050	N.D.	N.D.	N.D.
FP6	13.6 ± 0.5	17.0 ± 0.6	0.107 ± 0.015	0.330 ± 0.026	0.265 ± 0.024

Tabla 7.38: Actividades en mBq/l de los isótopos de U y Th en la materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas. N.D. significa no detectado.

código	[U] ($\mu\text{g/l}$)	[Th] ($\mu\text{g/l}$)	Th/U
FP1	0.006 \pm 0.003	0.011 \pm 0.004	1.83 \pm 1.13
FP2	0.013 \pm 0.003	0.013 \pm 0.004	1.00 \pm 0.39
FP3	0.226 \pm 0.011	0.023 \pm 0.004	0.102 \pm 0.018
FP4	0.006 \pm 0.004	N.D.	
FP5	0.023 \pm 0.004	N.D.	
FP6	1.09 \pm 0.04	0.027 \pm 0.003	0.025 \pm 0.003

Tabla 7.39: Concentración de U y Th y relaciones Th/U en la materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas. N.D. significa no detectado.

de U varía entre 0.006 y 0.023 $\mu\text{g/l}$ (ver figura 7.18).

Las concentraciones, en general, han resultado ser muy bajas. Esto podría ser debido, posiblemente, a un contenido bajo en materia en suspensión en las muestras de agua. Las concentraciones de los isótopos de Th han resultado ser muy inferiores a las de los isótopos de U (no habiendo sido detectados en las muestras FP4 y FP5), con variaciones entre 0.011 y 0.027 $\mu\text{g/l}$, siendo el máximo el valor encontrado en la muestra FP6.

Si observamos la tabla 7.38, vemos que en el caso de la materia en suspensión, al igual que en la disolución, las concentraciones más bajas aparecen para el isótopo ^{232}Th (ver figura 7.19), siendo las concentraciones de ^{228}Th y ^{230}Th muy similares. Hay que destacar el máximo de ^{228}Th encontrado en la muestra FP1, con un valor más de 2 veces superior al encontrado en las muestras FP3 y FP6. Este máximo está, por otra parte, de acuerdo con el mínimo relativo encontrado en la disolución.

Como ya hemos indicado, el hecho de no conocer la cantidad de materia en suspensión en la muestra de agua, no nos permite obtener conclusiones definitivas y claras sobre el contenido de estos elementos en la materia en suspensión. Sin embargo, pensamos que sí es significativo la gran diferencia existente entre las muestras FP3 y FP6 y el resto de las muestras, al menos un orden de magnitud superiores. Con objeto de poder explicar este hecho resulta útil estudiar las diferentes relaciones de actividades entre los isótopos medidos.

Por ello, en la tabla 7.40 presentamos los resultados obtenidos en las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

Debido a los errores tan grandes obtenidos en la mayoría de los resultados no podemos sacar ninguna conclusión acerca del comportamiento de cada radionúclido. Sin embargo, en el caso de las muestras FP3 y FP6 podemos ver que existe un ligero desequilibrio entre los dos isótopos de U, con valores en la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de 1.30 ± 0.07 y 1.26 ± 0.03 respectivamente, valores que son muy similares a los obtenidos en las respectivas muestras de agua y no son típicos de partículas en suspensión. De hecho, esperaríamos que debido a los efectos de oxidación y retroceso alfa durante el decaimiento (ver capítulo 2) de ^{238}U a ^{234}U se produjese un defecto del isótopo descendiente que no hemos encontrado. Es posible, sin embargo, que procesos de adsorción y precipitación, por reducción de las aguas, puedan dar lugar a la incorporación de elementos inicialmente en solución en la superficie de las partículas y que, por otra parte, explicarían la similitud de esta relación en ambas fases. Además, el que la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en la muestra P6 sea igual en la materia en suspensión que en la disolución podría ser debido al efecto comentado anteriormente de disolución de partículas de pequeño tamaño por altas temperaturas en la fase líquida. Hemos de pensar, por otra parte, que la existencia en el acuífero de una influencia directa de las industrias de fertilizantes daría lugar, posiblemente, a la existencia de equilibrio secular entre ambos isótopos, o bien un ligero defecto del isótopo descendiente, lo cual no aparece.

En el caso de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ obtenemos valores muy por debajo de la

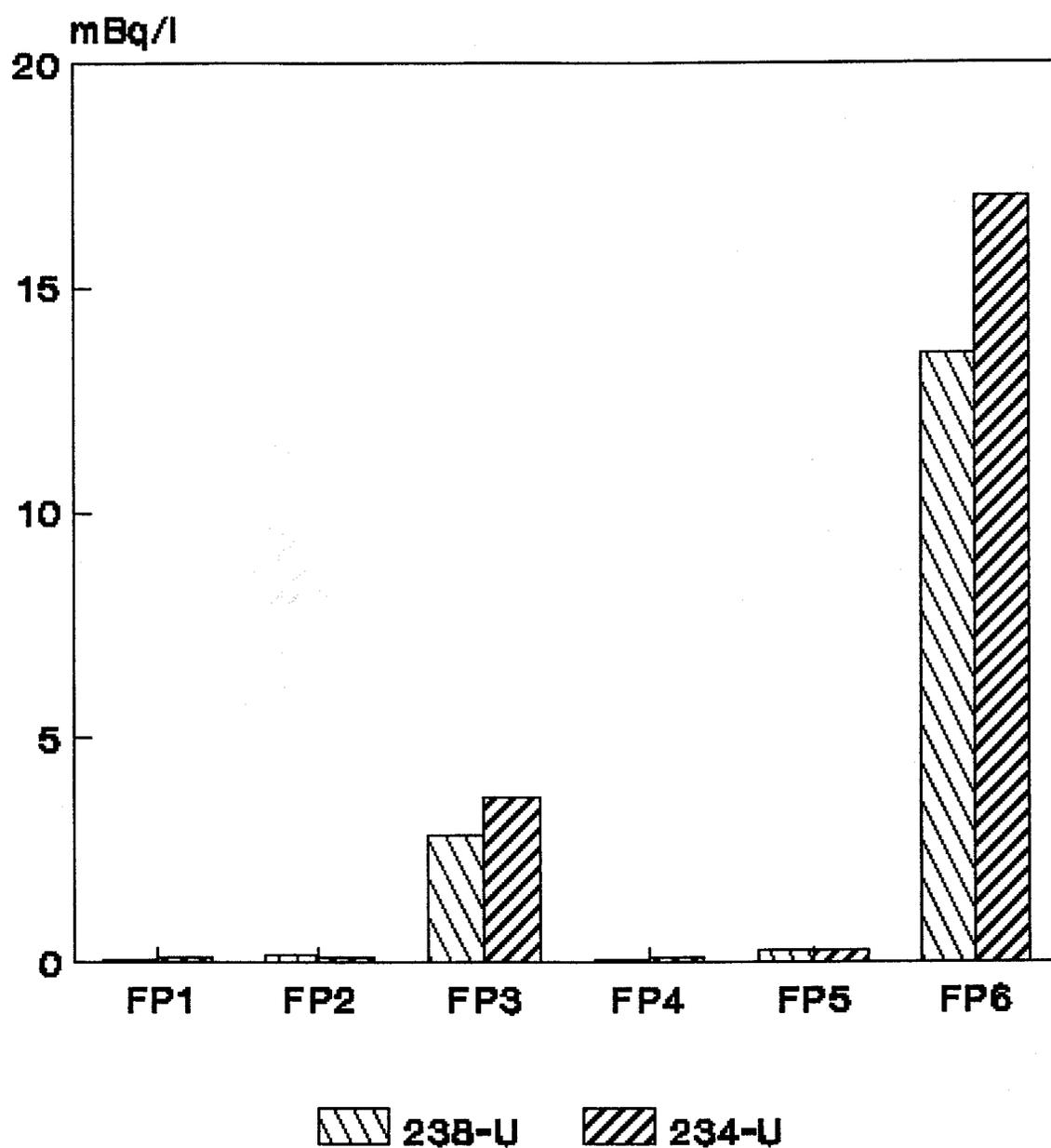


Figura 7.18: Actividades en mBq/l de los isótopos de U en la materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas.

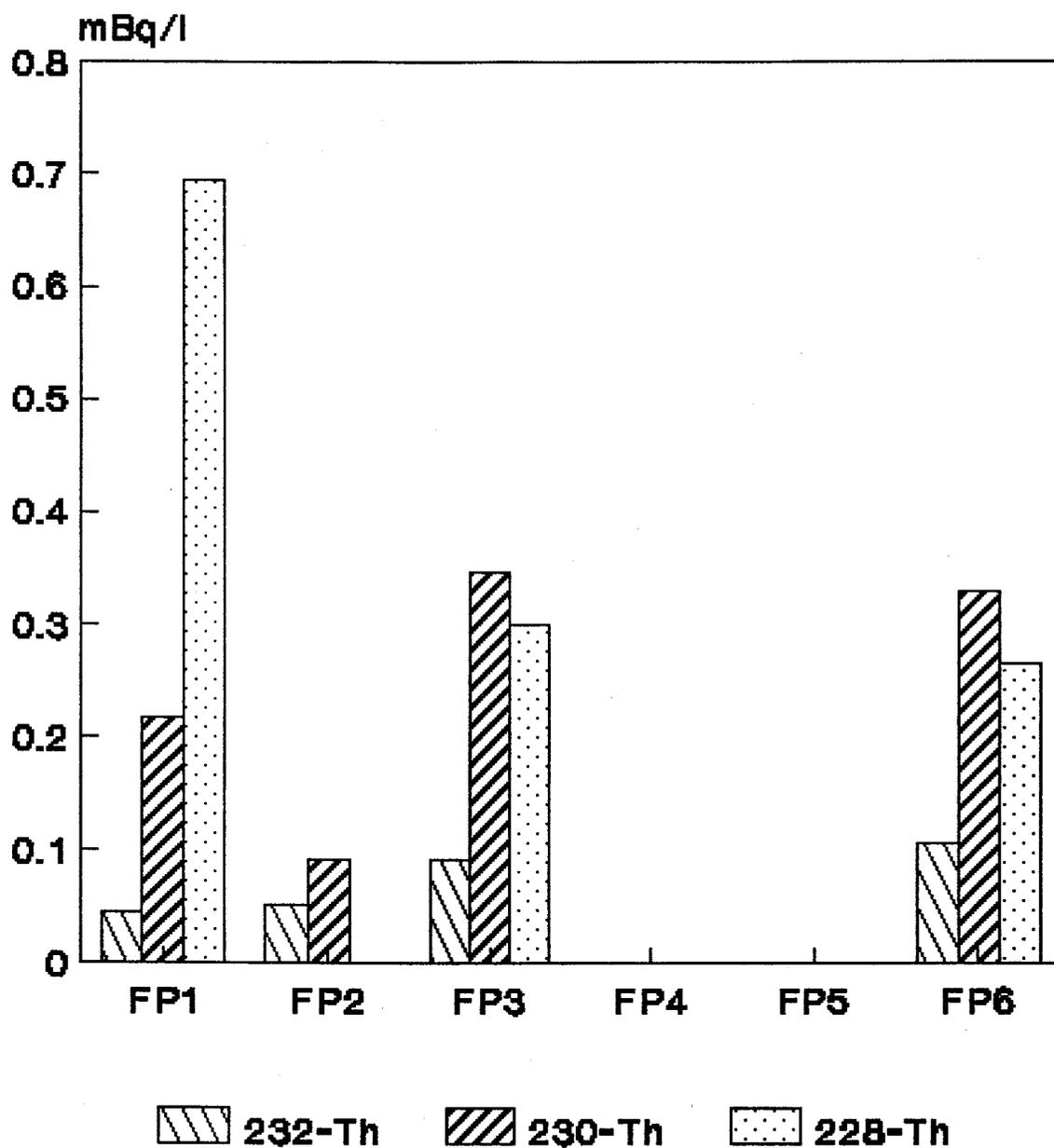


Figura 7.19: Actividades en mBq/l de los isótopos de Th en la materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas.

código	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
FP1	1.54 ± 0.94	1.96 ± 0.75	4.83 ± 1.90	15.5 ± 5.9
FP2	0.76 ± 0.32	0.77 ± 0.33	1.80 ± 0.75	
FP3	1.30 ± 0.07	0.095 ± 0.009	3.75 ± 0.65	2.55 ± 0.47
FP4	1.40 ± 1.04			
FP5	1.04 ± 0.24			
FP6	1.26 ± 0.03	0.019 ± 0.002	3.07 ± 0.46	2.46 ± 0.38

Tabla 7.40: Relaciones de actividades en las muestras de materia en suspensión del acuífero Almonte-Marismas.

unidad en las muestras FP3 y FP6, existiendo un fuerte desequilibrio radiactivo entre ambos elementos y con valores en la relación de 0.095 ± 0.009 y 0.019 ± 0.002 respectivamente. Estos valores son superiores a los obtenidos en la fase disuelta debido a la mayor asociación del Th a la fase sólida. Sin embargo, por la misma razón, no son valores típicos de aguas naturales. Se esperaría una relación cercana o superior a la unidad que no encontramos. La causa de ello podría ser la misma que la expuesta anteriormente para el caso de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Lo mismo puede observarse en el caso de las relaciones $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y la causa debe ser la misma. De nuevo aquí una influencia directa de las industrias de fertilizantes se traduciría en partículas con alto contenido en ^{230}Th y por tanto con relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ próximas o superiores a la unidad.

Así, encontramos que en las muestras FP3 y FP6, existen relaciones de actividades anómalas para materia sólida y prácticamente iguales a las obtenidas en la fase disuelta. Sin embargo, esta anomalía no es posible asociarla claramente con la elaboración de fertilizantes sino más bien con los procesos de oxidación-reducción que pueden tener lugar en sistemas acuíferos.

Capítulo 8

Radiactividad Natural en Fases de Sedimentos

8.1 Introducción

El uso de la extracción secuencial de fases de sedimentos puede dar detalles sobre el origen, forma de aparición, disponibilidad biológica o fisicoquímica de elementos en la materia sólida, así como de su movilización y transporte dentro de la misma.

Las técnicas de extracción secuencial han sido utilizadas para investigar el grado de asociación entre radionúclidos depositados en el sedimento y los componentes del mismo. El estudio del contenido en elementos radiactivos en los diferentes componentes de la materia sólida se han restringido, hasta el momento, a la medida de radionúclidos artificiales, tales como los transuránidos, el Cs y el Sr. Así, no existen en la literatura estudios sobre la asociación de elementos radiactivos naturales, tal como U y Th, en sedimentos fluviales.

Debido a la importancia que representa la forma en la que un elemento determinado se encuentra asociado a la materia para su posterior efecto en el medio ambiente, así como en el ser humano, y a la existencia en los alrededores de Huelva capital (ver capítulo 7) de plantas de procesamiento de fosfatos, las cuales producen una importante contaminación del lecho de los ríos Odiel y Tinto, hemos querido abordar el estudio de las diferentes asociaciones de estos elementos, U y Th, en los componentes de los sedimentos.

Los objetivos de este estudio han sido, fundamentalmente, dos: por una parte hemos querido conocer las asociaciones particulares de cada uno de estos elementos en los diferentes componentes de sedimentos fluviales, no estudiado hasta ahora, y por otra parte, hemos querido conocer cómo estas asociaciones particulares cambian y se modifican debido a la influencia de los vertidos realizados por las industrias de fertilizantes.

Como indicamos anteriormente, hemos utilizado un procedimiento de extracción

secuencial basado en A. Tessier et al, 1979, y puesto a punto para la extracción de isótopos de U y Th en el Harwell Laboratory de Gran Bretaña por el grupo de M. Ivanovich.

Esta extracción secuencial han consistido en la extracción de seis fases denominadas:

1. F1 - intercambio iónico.
2. F2 - adsorbida en material húmico y/o óxidos amorfos en presencia de carbonatos.
3. F3 - carbonatos.
4. F4 - coprecipitada con óxidos amorfos de hierro y manganeso.
5. F5 - óxidos cristalinos de hierro y manganeso.
6. F6 - fase residual, minerales primarios.

Los procedimientos químicos de extracción de cada fase se describieron detalladamente en el capítulo 3. Finalmente, hemos extraído una séptima fase, fase orgánica (F7), con objeto de determinar la cantidad de tales elementos que se encuentra asociada a la materia orgánica de los sedimentos, cuyo procedimiento químico de extracción describimos en el mismo capítulo.

Como indicamos en el capítulo 2, estas fases secuenciales pueden dividirse en: fases secundarias o no residuales (F1, F2, F3 y F4) formadas por los procesos interactivos entre las fases líquida y sólida y fases primarias o residuales (F5 y F6), las cuales tienen relativamente poca importancia en interacciones directas con la fase líquida a corto y medio plazo. No se espera, por tanto, que elementos contenidos en las fases primeras puedan alcanzar la solución a corto plazo en las condiciones normales encontradas en la naturaleza.

Como hemos dicho anteriormente, no existen en la literatura datos sobre el contenido de elementos naturales en las diferentes fases de sedimentos fluviales, con los que comparar nuestros resultados. Sin embargo, Ivanovich et al, 1988, realizaron este estudio en arcillas recogidas en Bradwell y arenas de Fulbeck (Gran Bretaña). Su objetivo fué determinar los coeficientes de distribución (K_d) y los factores de retardación (R) de cada uno de los isótopos de U y Th. Encontraron, para el caso de la muestra de arcilla, el ^{238}U asociado principalmente a los óxidos amorfos de hierro y manganeso (F4) y a la fase resistente (F6), mientras que el ^{234}U estaba localizado en las fases adsorbida (F2) y amorfa (F4). Sin embargo, para la muestra de arena encontraron un 80% del ^{238}U en la fase resistente (F6) y, sólo un 40% del ^{234}U en la misma fase. Estas diferencias entre los dos isótopos fueron interpretadas como debido a los procesos de oxidación y retroceso alfa durante el decaimiento, descritos en el capítulo 2.

El ^{230}Th en la muestra de arcilla se encontraba fundamentalmente en las fases cristalina (F5) y amorfa (F4), mientras que los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th están asociados en más del 50% a la primera de ellas. Para la muestra de arena encontraron que más del 65% del ^{230}Th y del ^{232}Th está asociado a la fase resistente (F6) y estando el ^{228}Th más igualmente repartido entre todas las fases.

Así, podemos observar, que la asociación de los isótopos de U y Th a un componente particular de la materia sólida, depende fuertemente del tipo de material y, además, dicha asociación es diferente para cada isótopo.

En el parágrafo 8.2 hacemos un estudio del contenido de U y Th en las diferentes fases de diversos sedimentos de los ríos Odiel y Tinto y en el 8.3 presentamos las conclusiones más importantes de este estudio.

8.2 U y Th en fases de sedimentos

Hemos medido los isótopos de U y Th en las diferentes fases de algunos sedimentos de los ríos Odiel y Tinto. En particular, hemos analizado las muestras SO1, SO2, SO5 y SO7 del río Odiel, muestras ST1, ST2 y ST6 del río Tinto y la muestra SOT₁ de la confluencia de ambos ríos.

En las tablas 8.1-8.8 presentamos los resultados obtenidos en las diferentes fases de los sedimentos de los ríos Odiel y Tinto junto con las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en cada una de ellas. En dichas tablas damos, también, los resultados obtenidos en el correspondiente sedimento completo y que fueron presentados en el capítulo 7. Por otra parte, en las figuras 8.1-8.8 representamos el contenido en tanto por ciento de cada isótopo en cada una de las fases, considerando como 100 % la concentración obtenida en el sedimento completo. A diferencia de otros trabajos hemos considerado dicho 100% no como la suma de las actividades obtenidas en cada una de las fases, sino como la concentración obtenida en el capítulo anterior, con un procedimiento radioquímico distinto. En general, ocurre que la suma de las concentraciones en las fases es equivalente, desde el punto de vista experimental, al total. Sin embargo, también hay que decir que en otros casos esa equivalencia es más difícil de comprobar. La razón fundamental debe estar relacionada con el hecho de que se manejan actividades pequeñas, aunque tampoco hay que descartar que el proceso de separación global, o algunos de los usados para separar las fases, no hayan logrado recoger toda la actividad presente, o bien que alguno de dichos procesos no esté bien trazado. En cualquier caso, lo que interesa en este capítulo, es decir, estimar el grado de asociación de U y Th a alguna de las fases del sedimento, se alcanza con creces según los resultados que presentamos.

Discutimos en primer lugar los resultados obtenidos en las seis fases secuenciales de forma separada para cada muestra y finalmente comentamos y discutimos los resultados obtenidos en la fase orgánica de las muestras.

Comenzamos con las muestras analizadas en el río Odiel. Para la muestra SO1

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Total	2.0±0.1	5.05±1.22	24.7±1.3	31.6±1.5	20.5±5.0	20.5±5.1	55.4±11.3	1.28±0.08	0.65±0.16	2.70±0.78	1.00±0.32
F1	0.03±0.01	N.D.	0.35±0.12	0.65±0.13	0.30±0.10	N.D.	N.D.	1.87±0.76	0.47±0.18		
F2	0.15±0.02	0.18±0.03	1.85±0.30	2.58±0.35	1.98±0.22	0.72±0.13	2.25±0.25	1.40±0.28	0.77±0.13	3.16±0.65	2.78±0.57
F3	0.015±0.005	0.015±0.012	0.18±0.07	0.28±0.08	0.27±0.10	0.07±0.05	0.62±0.25	1.48±0.71	0.97±0.49	9.9±8.5	4.35±3.68
F4	0.068±0.008	0.39±0.04	0.85±0.10	0.92±0.12	2.22±0.18	1.57±0.15	3.07±0.22	1.09±0.18	2.39±0.35	1.96±0.22	1.41±0.17
F5	0.08±0.01	0.62±0.05	1.00±0.15	1.60±0.17	3.58±0.27	2.53±0.22	5.60±0.35	1.60±0.28	2.23±0.29	2.21±0.22	1.42±0.15
F6	1.67±0.10	5.28±0.31	20.8±1.3	18.3±1.2	18.2±1.1	21.4±1.3	17.3±1.1	0.88±0.05	0.99±0.09	0.81±0.05	0.85±0.05
F7	0.09±0.01	0.036±0.014	1.13±0.13	1.63±0.17	0.30±0.07	0.15±0.05	N.D.	1.44±0.22	0.18±0.05		2.04±0.92

Tabla 8.1: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido en Gibraleón (SO1). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades de cada isótopo en mBq/g . N.D. significa no detectado.

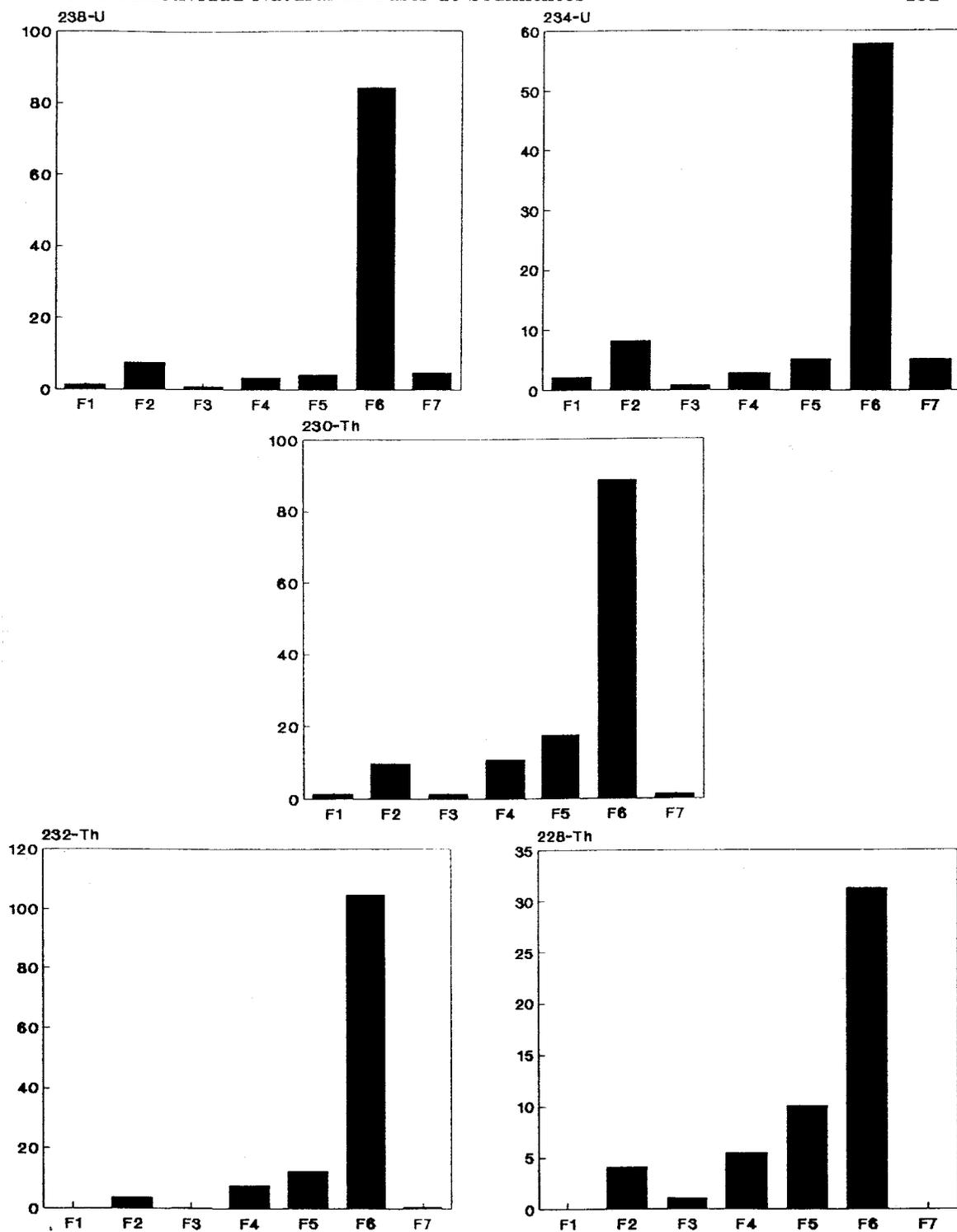


Figura 8.1: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en Gibraleón (SO1).

(ver tabla 8.1 y figura 8.1), el 80% del ^{238}U está contenido en la fase F6 y algo menos del 10% en la fase F2. El ^{234}U en la fase F6 constituye el 60% del total y aproximadamente un 10% el de la fase F2. La relación entre ambos isótopos presenta valores de 1.40 ± 0.28 y 0.88 ± 0.05 en las fases F2 y F6, respectivamente. El ^{234}U aparece en ligero exceso respecto del ^{238}U en la mayoría de las fases. Esto indica que parte del ^{234}U que inicialmente debía estar contenido en la fase F6 ha pasado a fases más externas dando lugar a un defecto de dicho isótopo en la fase residual (F6). Por otra parte, el valor ácido de la fase líquida ha dado lugar a la redisolución del U contenido inicialmente en las fases secundarias, lo cual nos explica la no existencia, prácticamente, de U en tales fases.

Así mismo, habría que destacar que el valor de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en la fase F2 es muy similar al valor de tal relación encontrado en la fase líquida y en la materia en suspensión. Este hecho podría confirmarnos la discusión hecha anteriormente en el capítulo 7. Es decir, el U contenido en la materia en suspensión se ha incorporado a ella por adsorción desde la fase disuelta, dando lugar a valores de esta relación similares en ambas fases.

En el caso de los isótopos de Th, es también la fase F6 la que contiene la mayor parte de cada uno de ellos con aproximadamente un 80% de ^{230}Th , casi el 100% de ^{232}Th y algo más del 30% de ^{228}Th . Existe, además, en la fase F5 un 20% de ^{230}Th y un 10% tanto de ^{232}Th como de ^{228}Th .

En la fase principal, F6, existe, prácticamente equilibrio secular entre el ^{230}Th y el ^{234}U , con valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ próximos a la unidad. Además, en las fases F1 y F2 existe un defecto de ^{230}Th , indicando la interacción de estas fases con la fase disuelta, que presenta un defecto del mismo. Sin embargo, en las fases F4 y F5 existe un exceso del isótopo descendiente el cual indica la transferencia preferencial del ^{234}U hacia fases más externas y que está, por otra parte, de acuerdo con el defecto encontrado en las fases comentadas. Los valores de esta relación en las fases F2 y F3 son, además, similares al obtenido en la materia en suspensión, indicando, al igual que la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, una adsorción de estos elementos de la fase disuelta.

Existe, por otra parte, un defecto de ^{228}Th respecto a su progenitor en la fase F6, con un valor en la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de 0.81 ± 0.05 , al igual que un defecto de ^{234}U respecto de su progenitor el ^{238}U . Los resultados son, en general, similares a los obtenidos en la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, si bien el exceso de ^{228}Th en todas las fases, excepto la F6, es más pronunciado que el de ^{234}U . Este exceso junto con el defecto encontrado en la fase F6 es debido a la rápida movilización del ^{228}Ra , isótopo intermedio en la cadena de desintegración. Se encuentra, en general, un exceso similar al de la fase disuelta (1.70 ± 0.07). En el caso de la materia en suspensión, se obtuvo también un valor de la relación similar al encontrado en la fase F2, si bien los errores son grandes, y podría de nuevo indicarnos la adsorción de la fase líquida del Th contenido en la materia en suspensión.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ nos indican la migración del ^{234}U hacia

fases más externas. Así, encontramos un defecto de ^{230}Th en la fase resistente y un exceso, más pronunciado en las fases F2 y F3, en las fases secundarias. El valor en la fase F2 es, también en este caso, similar al obtenido en la materia en suspensión y en la fase disuelta.

Resulta interesantes destacar, además, que el valor de la relación Th/U en la fase F6, 3.16, es muy similar al valor típico en rocas, aproximadamente 3.5, y nos confirma que es efectivamente esta fase la correspondiente al componente residual del sedimento, que no toma parte en las interacciones con la fase líquida.

En el caso de la muestra SO2 (ver tabla 8.2 y figura 8.2), los isótopos de U se encuentran fundamentalmente en la fase F4 con algo más del 70% para ambos isótopos, seguido de la fase F2 con casi el 30%. A diferencia de la muestra SO1, el contenido de U en la fase F6 es sólo del 5%. Hay que destacar, sin embargo, que las concentraciones de U en la fase F6 de ambas muestras (SO1 y SO2) son muy similares, con 1.67 ± 0.10 y 1.93 ± 0.07 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Este hecho nos confirma que debido al pH encontrado en los alrededores de la muestra SO1, prácticamente todo el U contenido inicialmente en las fases secundarias ha pasado a formar parte de la fase líquida. Esto está de acuerdo con el hecho de que la concentración en disolución en dicha zona fuese más alta de la esperada.

En la muestra SO2 la mayoría del U proviene de los intercambios producidos con la fase líquida, fundamentalmente mediante la coprecipitación de óxidos amorfos de hierro y manganeso (F4) y parte mediante la adsorción de iones desde la fase líquida (F2). En estas fases ambos isótopos se encuentran, prácticamente, en equilibrio secular al igual que en la fase líquida, confirmando así su procedencia. En la fase F6 existe un ligero defecto del isótopo descendiente, así como un exceso del mismo en la fase F5. Esto podría ser debido al retroceso alfa del ^{234}U durante el decaimiento y que da lugar a su transferencia a fases más externas.

El ^{230}Th , también, a diferencia de la muestra SO1, aparece fundamentalmente asociado a la fase F4 con casi el 80%, seguido de un 15% en la fase F5 y tan sólo un 6% en la fase F6. La mayor parte del ^{230}Th proviene de la coprecipitación de óxidos amorfos desde la fase disuelta, al igual que en el caso de los progenitores. Esto indica la alta presencia de este isótopo y de U en la disolución, como ya comentamos en el capítulo 7.

En cuanto a los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th , se encuentran fundamentalmente asociados a las fases F4, F5 y F6 con un 40-50% en la fase F4, entre 25-30% en la fase F6 y aproximadamente el 10% de ambos isótopos en la fase F5. Si bien, una gran parte de estos elementos provienen de la coprecipitación junto a óxidos amorfos de hierro y manganeso, el resultado indica que el contenido de ellos en la disolución no es tan elevado como en el caso del ^{230}Th y que el material residual del sedimento contribuye a una gran parte.

Podemos observar, al igual que ocurre con los isótopos de U, que si bien la concentración de Th en las fases secundarias ha aumentado respecto a la muestra SO1, ésta permanece similar en la fase F6 de ambas muestras con 4.83 ± 0.22 y

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Total	44.1±1.1	15.1±0.7	547.9±14.0	590.7±15.0	506.6±15.3	61.2±3.0	67.6±3.3	1.08±0.02	0.86±0.03	1.11±0.06	8.27±0.36
F1	N.D.	0.033±0.014	N.D.	N.D.	0.70±0.12	0.13±0.07	N.D.				5.17±2.43
F2	12.7±0.8	0.79±0.08	158.4±9.9	166.6±10.4	37.2±1.8	3.22±0.33	4.62±0.42	1.05±0.02	0.22±0.02	1.43±0.17	11.5±1.1
F3	0.42±0.04	0.046±0.014	5.23±0.47	6.25±0.53	2.43±0.20	0.18±0.05	N.D.	1.19±0.13	0.39±0.05		13.0±3.9
F4	31.5±3.6	7.71±0.51	391.6±44.7	427.7±48.8	379.9±20.8	31.3±2.1	29.8±2.1	1.09±0.02	0.89±0.11	0.95±0.06	12.1±0.5
F5	0.42±0.04	1.89±0.13	5.17±0.55	9.82±0.85	68.0±2.9	7.65±0.52	8.05±0.57	1.90±0.21	6.93±0.67	1.05±0.08	8.88±0.51
F6	1.93±0.07	4.83±0.22	24.0±0.9	22.6±0.9	28.9±1.2	19.6±0.9	17.7±0.9	0.94±0.04	1.28±0.07	0.91±0.05	1.48±0.07
F7	5.01±0.19	0.076±0.024	62.3±2.4	67.4±2.6	4.07±0.38	0.32±0.10	1.10±0.20	1.08±0.04	0.061±0.006	3.56±1.31	13.2±4.3

Tabla 8.2: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente a Astilleros (SO₂). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en µg/g de sedimento y las actividades de cada isótopo en mBq/g. N.D. significa no detectado.

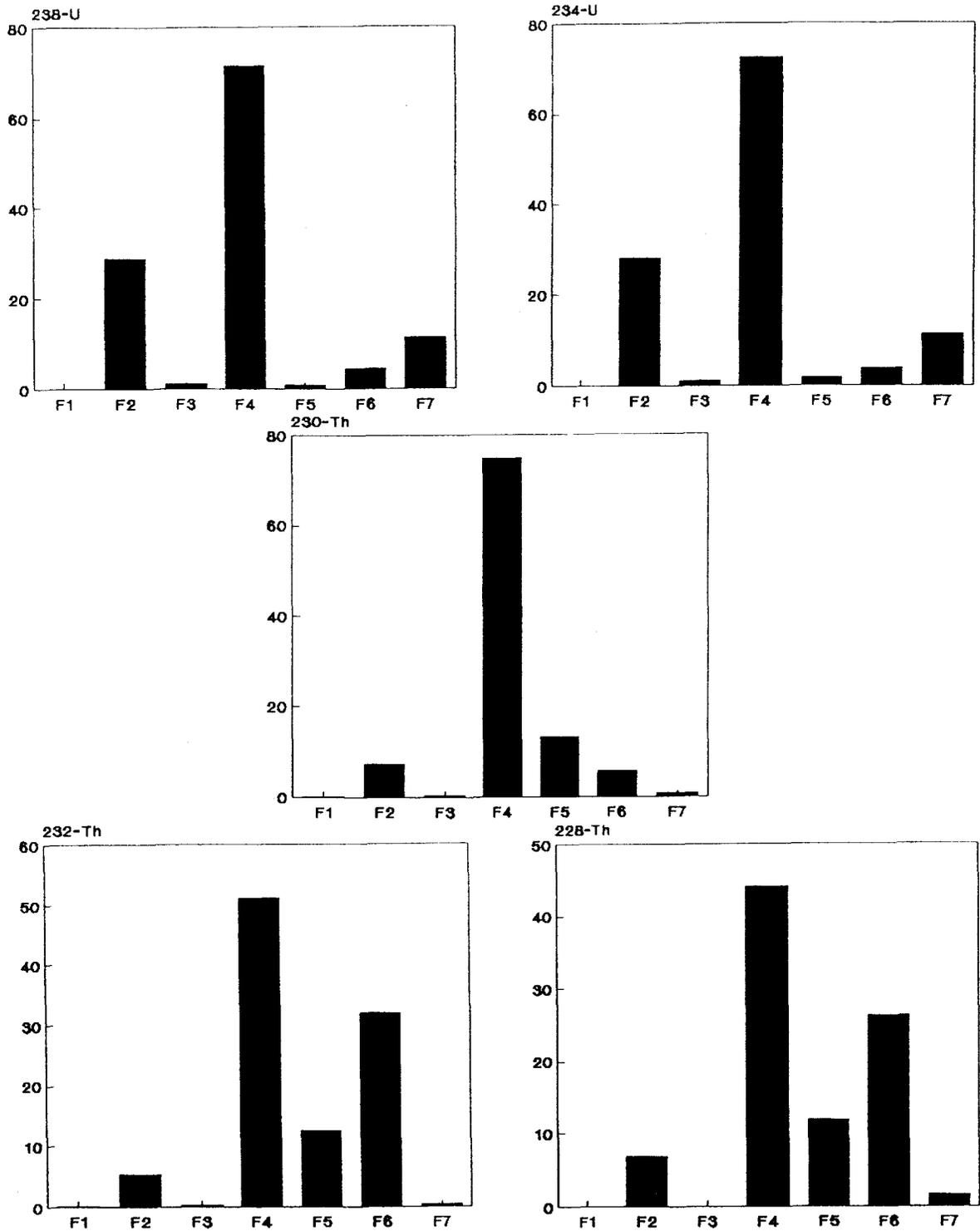


Figura 8.2: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en Astilleros (SO2).

$5.28 \pm 0.31 \mu\text{g/g}$ para la SO2 y SO1, respectivamente. Hay que destacar que, en esta fase, la relación $\text{Th}/\text{U} = 2.51$ es muy próxima al valor típico en rocas de 3.5, al igual que en el caso de la fase F6 de la muestra SO1.

Por otra parte, el hecho de que el contenido en elementos de la serie del ^{238}U en las fases secundarias sea mayor al contenido en las mismas de elementos de la serie del ^{232}Th nos indica una mayor presencia de estos en la fase disuelta.

Las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ en las fases de esta muestra tienen el mismo comportamiento que el encontrado en la muestra SO1. Es decir, existe un exceso de ^{230}Th en las fases primarias y un defecto del mismo en las fases secundarias. Esto confirma la mayor asociación del Th a la materia sólida y su defecto, en general, en la fase disuelta. Además, el valor de esta relación en la fase F4 es similar al encontrado en la fase líquida, así como en la materia en suspensión. Se podría, por tanto, pensar que estos elementos aparecen en la materia en suspensión debido, también, a la coprecipitación con óxidos amorfos de hierro y manganeso en la superficie de las partículas. En la materia en suspensión de la muestra anterior, el U y el Th provenían fundamentalmente de la adsorción de iones de la fase disuelta. Este diferente resultado no es de extrañar. A esos valores de pH no es posible la precipitación de óxidos de hierro y manganeso que si puede producirse a valores más altos del pH y es típica de zonas de estuarios (ver capítulo 2).

Por otra parte, el hecho de que en el sedimento completo exista un defecto de ^{230}Th , no típico de sedimentos, es debido a que la mayor parte de estos elementos en el sedimento provienen de la fase líquida, donde la presencia de U es normalmente más alta que la de ^{230}Th .

En el caso de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, existe equilibrio secular entre ambos isótopos en las fases F4 y F5, al igual que en la materia en suspensión. En la fase F6 existe un ligero defecto del isótopo descendiente, debido a la migración del ^{228}Ra hacia fases más externas, y un exceso del mismo en la fase F2 no tan pronunciado como en la fase líquida.

En todas las fases existe un exceso, muy pronunciado, de ^{230}Th respecto al ^{232}Th , y más en fases más externas. Esto nos indica el general enriquecimiento en ^{230}Th del sedimento, enriquecimiento que se encuentra también en la fase líquida y en la materia en suspensión. Esto puede ser debido fundamentalmente al alto contenido en U de todo el cauce del río Odiel.

La muestra SO5 (ver tabla 8.3 y figura 8.3), como indicamos anteriormente, fue recogida en las proximidades de una industria de fertilizantes, la cual arroja parte de sus desechos tanto líquidos como sólidos directamente al río Odiel. Este sedimento presenta, a diferencia de la muestra SO2, el U asociado fundamentalmente a la fase F6, con el 45% de ambos isótopos seguido de la fase F4 con el 40% de cada uno y con tan sólo el 10% en la fase F2. En esta muestra, el contenido de U en las fases F2 y F4 es similar al contenido en las mismas fases de la muestra SO2, siendo el contenido de la fase F6 20 veces superior al encontrado en la fase F6 de la muestra SO2. Así, al igual que la muestra SO1 y a diferencia de la SO2, la fase F6 contiene

una cantidad significativa de U. Sin embargo, la diferencia fundamental entre las muestras SO1 y SO5 es la existencia de una contribución, también fundamental, de la fase F4 en la muestra SO5. Esto se observa también en la muestra SO2.

Hay que destacar que en todas las fases de este sedimento existe prácticamente equilibrio secular entre los dos isótopos de U, al igual que en el sedimento completo y en la fase líquida, lo que puede indicar la procedencia externa del material que forma el sedimento.

En cuanto a los isótopos de Th, están asociados fundamentalmente a la fase F6 con el 60-70% para cada uno de los isótopos seguido de la fase F4 con el 10% de ^{230}Th y el 20% de ^{232}Th y ^{228}Th . Es también, a diferencia de la muestra SO2 y al igual que la SO1, la fase F6 la que contiene la mayor parte de los isótopos de Th.

En general, en todas las fases de la muestra SO5, la concentración de ^{230}Th es superior, en algunos casos muy superior, al contenido del mismo isótopo en las fases de la muestra SO2. En el caso del ^{232}Th y ^{228}Th tan sólo la fase F6 de la muestra SO5 contiene una concentración más elevada que en la misma fase de la muestra SO2. El contenido en ^{230}Th en la fase F6 de la muestra SO5 es 70 veces superior al de la muestra SO2 mientras que, en la misma fase, los contenidos de ^{232}Th y ^{228}Th son tan sólo 3 y 2 veces superiores, respectivamente.

Por otra parte, el contenido en Th en las fases F2 de ambas muestras son muy similares, con 0.79 ± 0.08 y 0.74 ± 0.06 $\mu\text{g/g}$ en las muestras SO2 y SO5, respectivamente. Resulta interesante destacar el valor de la relación Th/U en la fase F6 de esta muestra. Como ya indicamos en rocas esta relación es de aproximadamente 3.5. Valor que es similar a los encontrados en la fase F6 de las muestras SO1 y SO2. Sin embargo, en la fase F6 de la muestra SO5 dicha relación presenta un valor de 0.31, mucho menor al valor típico de rocas y que indica un enriquecimiento en U del material que forma la fase. Este valor de la relación es debido a que el material que la forma proviene de las rocas fosfáticas utilizadas para la elaboración de fertilizantes, las cuales están enriquecidas en U. Por otra parte, la contribución de la fase F4 nos indica que en dicha zona se produce la precipitación de U junto con óxidos amorfos de hierro y manganeso que contribuye de forma significativa al contenido en U del sedimento. Además, la concentración de U encontrada en la fase F4 de esta muestra es similar a la de la fase F4 del sedimento SO2.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ indica el enriquecimiento en ^{230}Th de las fases primarias (F5 y F6), así como el defecto del mismo en las fases secundarias. Hay que destacar, además, que el valor de esta relación en la fase F2 es prácticamente igual al obtenido en la fase líquida. Por otra parte, la materia en suspensión presenta un valor de esta relación similar al obtenido en la fase F4. Se puede pensar que, la mayor parte del U y Th contenido en la materia en suspensión proviene de la precipitación junto a los óxidos amorfos de hierro y manganeso en la superficie de las partículas.

Los dos isótopos de Th de la misma cadena presentan valores de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ fuera del equilibrio secular. Así, en las fases primarias existe un defecto del isótopo descendiente y un exceso del mismo en las fases secundarias. Esto, como

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	89.0±2.8	19.7±1.0	1106±35	1174±37	2982±90	80.0±4.0	62.2±3.5	1.06±0.02	2.54±0.11	0.78±0.05	37.3±1.6
F1	0.13±0.01	0.057±0.016	1.63±0.15	1.83±0.15	2.97±0.10	0.23±0.07	0.43±0.10	1.11±0.13	1.62±0.17	1.84±0.68	12.7±3.6
F2	12.1±0.6	0.74±0.06	151.0±8.0	158.1±8.3	52.7±1.9	2.98±0.25	3.92±0.32	1.05±0.02	0.33±0.02	1.31±0.14	17.6±1.5
F3	1.74±0.07	0.045±0.011	21.7±0.9	23.4±0.9	8.78±0.37	0.18±0.05	0.25±0.07	1.08±0.04	0.38±0.02	1.37±0.49	48.0±10.0
F4	37.5±2.4	3.97±0.22	466.1±30.4	483.4±31.5	418.2±16.0	16.1±0.9	12.2±0.8	1.04±0.01	0.87±0.07	0.76±0.05	26.0±1.1
F5	2.86±0.10	1.41±0.07	35.5±1.2	36.6±1.3	138.7±3.5	5.73±0.28	4.93±0.27	1.03±0.03	3.79±0.16	0.86±0.06	24.2±1.1
F6	40.8±2.8	12.7±1.1	507.5±34.4	540.4±36.6	2022±151	51.6±4.4	37.4±3.4	1.07±0.01	3.74±0.38	0.73±0.05	39.2±1.7
F7	6.70±0.27	0.14±0.02	83.4±3.4	83.9±3.4	10.4±0.4	0.57±0.08	1.00±0.17	1.01±0.02	0.124±0.007	1.74±0.38	18.1±2.7

Tabla 8.3: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente a Fosfórico Español (SO5). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades de cada isótopo en mBq/g . N.D. significa no detectado.

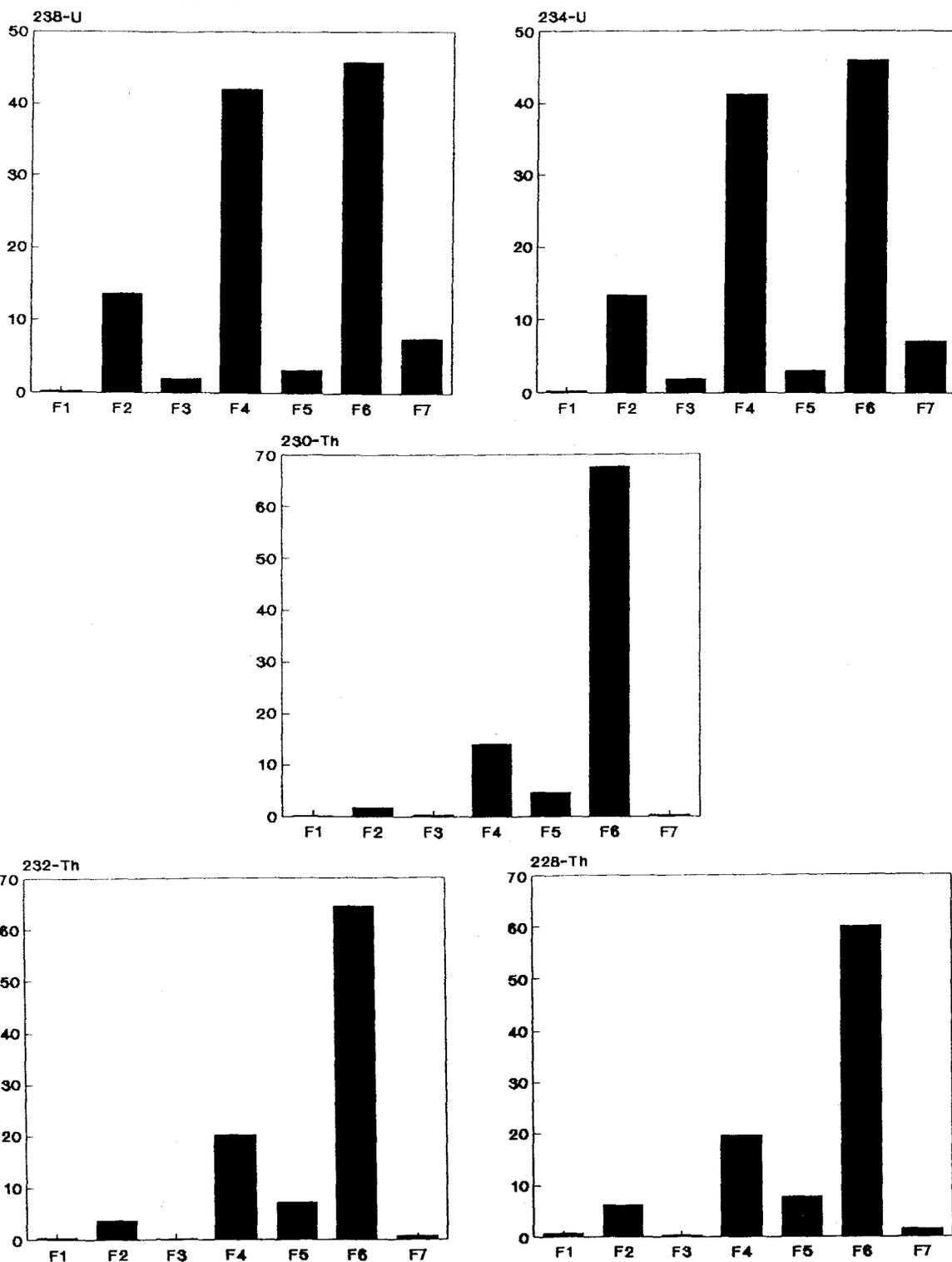


Figura 8.3: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en Fosfórico Español (SO5).

indicamos anteriormente, se debe a la mayor movilidad del isótopo intermedio de Ra, que puede migrar hacia fases más externas, así como a su mayor presencia en disolución.

En todas las fases del sedimento existe un exceso, pronunciado, de ^{230}Th respecto a ^{232}Th , con valores en la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ muy superiores a la unidad. Este enriquecimiento en ^{230}Th fué encontrado, también, en la fase líquida y en la materia en suspensión. Este exceso es, sin embargo, mucho más pronunciado en todas las fases del sedimento. Además, esta relación es mucho mayor en todas las fases a las encontradas en las diferentes fases de los sedimentos SO1 y SO2. Este hecho nos indica el aporte de material rico en U y sus descendientes en esta zona del río.

La última muestra analizada del río Odiel fué el sedimento SO7 (ver tabla 8.4 y figura 8.4) recogido después de las industrias de fertilizantes cerca de la unión con el río Tinto. Si bien la muestra SO5 está formada principalmente por los desechos directos de las industrias de fertilizantes, los cuales contienen la mayor parte de los radionúclidos naturales en la fase residual (minerales primarios), parte de estas partículas llegarán hasta la zona de la muestra SO7, pudiendo dar lugar a una concentración en la fase F6 más elevada que la encontrada en la misma fase de la muestra SO2. Se esperaría, además, equilibrio secular entre los dos isótopos de U.

En esta, al igual que en la muestra SO2, y a diferencia de la SO5, vuelve a ser la fase F4 la que presenta el mayor contenido tanto de U como de Th. Así, existe aproximadamente un 60% de cada uno de los isótopos de U en dicha fase seguido de la fase F2 con aproximadamente el 15% y sólo un 7% de ambos isótopos en la fase F6. Además, el contenido de U en las fases F2 y F4 de esta muestra es, prácticamente igual, al contenido de U en las mismas fases de la muestra SO2. Este elemento ha sido producido por adsorción de iones y coprecipitación junto a óxidos amorfos de hierro y manganeso desde la fase líquida. El contenido de U de la fase F6 es, como esperábamos, superior al encontrado en la fase F6 del sedimento SO2. Además, las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, en cada una de las fases, representa la existencia de equilibrio secular en todas ellas, al igual que en la fase líquida y en la materia en suspensión.

En el caso de los isótopos de Th, no ocurre lo mismo. En la fase F2, las concentraciones de cada isótopo de Th son comparables en las tres muestras, al igual que los isótopos de U, no ocurriendo lo mismo en el caso de la fase F4. Es la muestra SO7 la que contiene la mayor concentración de isótopos de Th, 3 veces superior para el caso del ^{230}Th y 10 para los otros dos isótopos. En esta fase, el Th se produce por coprecipitación de óxidos amorfos de hierro y manganeso desde la fase disuelta. Podemos pensar que el Th arrojado con los vertidos líquidos de las industrias de fertilizantes es rápidamente coprecipitado de esa forma en las partículas sólidas que posteriormente se depositarán en dicha zona, pasando a incorporarse al sedimento.

Por otra parte, la fase F6 contribuye en un 20-30% al contenido en Th del sedimento y en un 10% la fase F5. En ambas fases la concentración de cada uno de los isótopos de Th es mucho mayor que en las correspondientes fases de la muestra

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	86.8±3.3	53.3±2.4	1079±41	1133±43	1645±60	216.3±9.8	199.4±9.2	1.05±0.02	1.45±0.08	0.92±0.04	7.61±0.23
F1	0.09±0.01	0.06±0.02	1.17±0.15	1.10±0.15	1.33±0.18	0.25±0.08	0.17±0.10	0.95±0.17	1.21±0.23	0.65±0.48	5.46±1.96
F2	13.7±0.9	1.31±0.08	169.8±10.6	184.0±12.0	36.8±1.3	5.32±0.33	5.75±0.42	1.09±0.03	0.20±0.01	1.08±0.09	6.92±0.41
F3	0.92±0.07	0.14±0.03	11.5±0.8	12.6±0.9	3.20±0.25	0.58±0.10	1.18±0.17	1.10±0.08	0.25±0.03	2.05±0.47	5.52±1.08
F4	34.9±3.5	38.4±4.0	433.7±43.6	415.9±41.8	1146±112	155.7±16.1	122.0±12.8	0.96±0.04	2.64±0.37	0.78±0.04	7.36±0.27
F5	1.92±0.06	6.22±0.33	23.9±0.7	25.0±0.8	166.1±7.2	25.2±1.4	20.7±1.2	1.05±0.03	6.64±0.35	0.82±0.04	6.58±0.24
F6	5.89±0.15	15.8±0.8	73.3±1.8	74.4±1.9	366.9±15.0	64.0±3.1	52.4±2.6	1.02±0.02	4.93±0.24	0.82±0.04	5.74±0.18
F7	7.94±0.26	0.25±0.05	98.8±3.3	108.9±3.6	7.53±0.58	1.02±0.20	1.37±0.25	1.10±0.03	0.069±0.006	1.33±0.35	7.37±1.47

Tabla 8.4: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente al Club Náutico (SO7). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades de cada isótopo en mBq/g . N.D. significa no detectado.

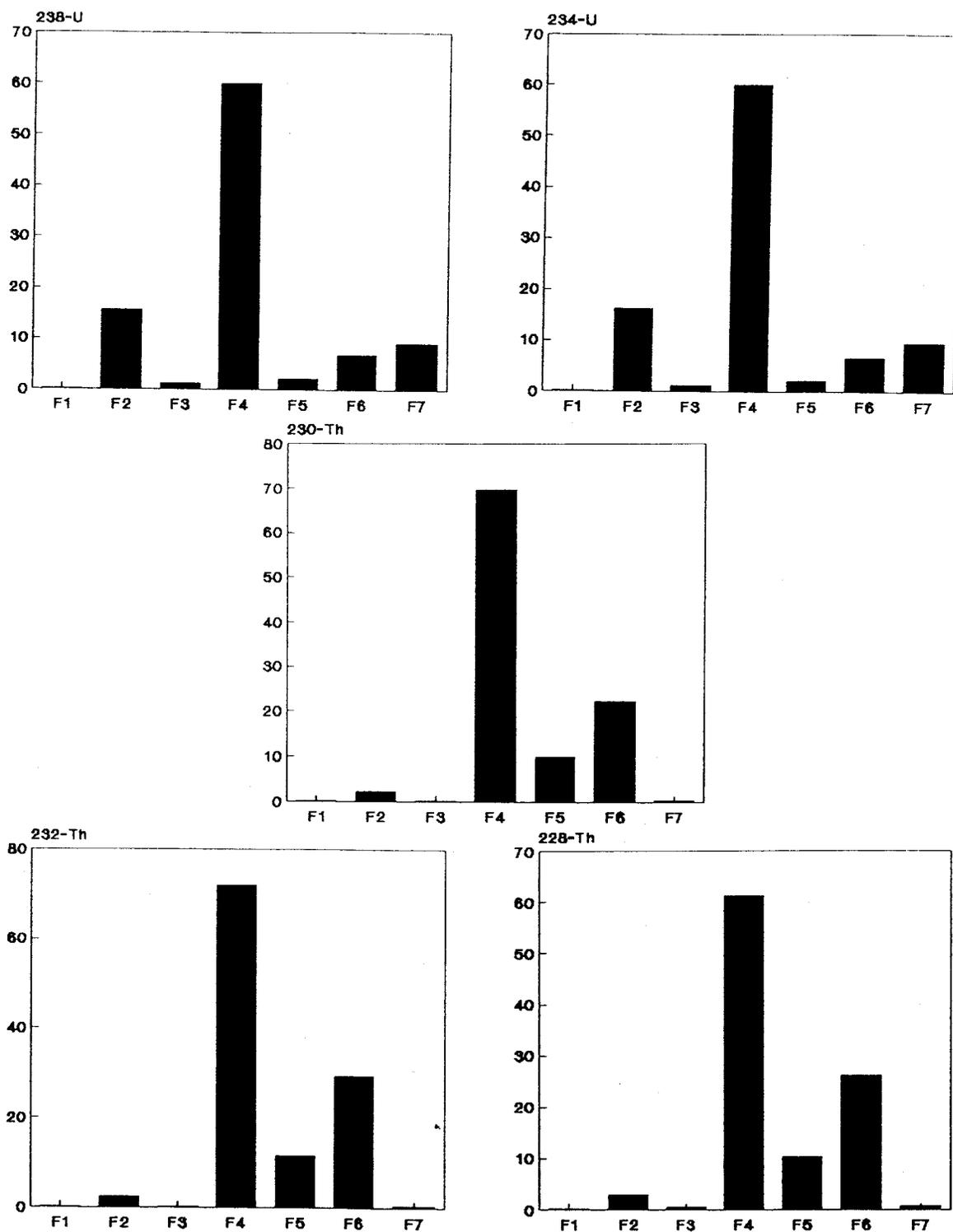


Figura 8.4: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en el Club Náutico (SO7).

SO₂, sin embargo, el valor de la relación Th/U, 2.68, indica una influencia no directa de las industrias de fertilizantes.

Al igual que en el resto de las muestras, la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ indica un exceso del isótopo descendiente en las fases residuales (F5 y F6), y un defecto del mismo en las fases más externas (F2 y F3), reflejando la mayor asociación de Th a la materia sólida. De hecho, se encuentra en las fases F2 y F3 valores de esta relación similares a los obtenidos en la disolución.

La fase F4, sin embargo, presenta un exceso de ^{230}Th respecto al ^{234}U , similar aunque ligeramente superior, al encontrado en la materia en suspensión.

En el caso de los isótopos de Th de la misma cadena, se encuentra un defecto del isótopo descendiente, ^{228}Th , en las fases residuales (F5 y F6), así como en la fase F4. En la fase F2 existe un ligero exceso del isótopo descendiente y en la F3 ambos están en equilibrio secular. Estos valores indican, al igual que en el resto de las muestras, la mayor movilidad y solubilidad de isótopo de Ra intermedio en la cadena de desintegración. Por ello, se encuentra también este exceso en la fase líquida. En la materia en suspensión, sin embargo, ambos isótopos se encuentran prácticamente en equilibrio secular.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ son similares en todas las fases y muy superiores a la unidad. Los valores son inferiores a los encontrados en las distintas fases del sedimento SO5 y similares a los encontrados en las fases del sedimento SO2. Por otra parte, este exceso de $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es similar al encontrado en la disolución y la materia en suspensión.

Consideremos ahora la muestra SOT₁ (ver tabla 8.5 y figura 8.5), recogida en la confluencia de ambos ríos cerca ya de la desembocadura en el Océano Atlántico y por tanto alejada de la zona industrial. En ella, el U está también fundamentalmente asociado a las fases F4 y F2 con el 60 y 15%, respectivamente, siendo el contenido en la fase F6 tan sólo del 5%. Como indicamos en el capítulo 7, en esta muestra la concentración de U es incluso menor a la encontrada en la muestra SO2, efecto que encontramos en cada una de las fases. Esto nos hace pensar que esta muestra no está afectada, directa o indirectamente, por los vertidos de las industrias de fertilizantes. En las fases F2 y F4 la concentración de U es mucho menor a la encontrada en las mismas fases de las muestras anteriores. Esto podría indicar la menor concentración de este elemento en la fase disuelta. En la fase F6 esta concentración es ligeramente superior a la encontrada en la fase F6 de la muestra SO2. Por otra parte, existe prácticamente equilibrio secular entre los dos isótopos de U en todas las fases, al igual que en el sedimento completo y en la fase líquida.

En el caso de los isótopos de Th, tenemos que distinguir entre el ^{230}Th y el resto. El ^{230}Th se encuentra fundamentalmente asociado a la fase F4 con más del 70%, un 10% en las fases F5 y F6 y aproximadamente un 5% en la fase F2. El resto de los isótopos, se encuentran principalmente en las fases F4 y F6 en distintas proporciones para cada isótopo. En el caso del ^{232}Th existe un 50% en la fase F6, un 45% en la F4 y finalmente un 7 y 5% en las fases F5 y F2, respectivamente. Para el ^{228}Th ,

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	24.0±1.0	13.2±1.0	299.1±12.6	304.5±12.8	279.5±15.1	53.7±4.1	55.6±4.2	1.02±0.03	0.92±0.06	1.04±0.09	5.21±0.34
F1	0.04±0.01	N.D.	0.45±0.15	0.30±0.12	0.38±0.10	N.D.	N.D.	0.68±0.35	1.26±0.60		
F2	6.86±0.30	0.70±0.05	85.3±3.7	88.9±3.8	15.3±0.7	2.85±0.22	3.87±0.27	1.04±0.03	0.22±0.01	1.36±0.13	6.76±0.53
F3	1.06±0.05	0.06±0.01	13.1±0.7	13.9±0.7	1.73±0.17	0.23±0.05	0.18±0.07	1.06±0.05	0.13±0.01	0.79±0.34	7.53±2.01
F4	14.1±0.7	5.88±0.36	175.9±9.1	191.9±9.9	200.5±9.4	23.9±1.5	23.4±1.5	1.09±0.02	1.04±0.07	0.98±0.38	8.40±0.38
F5	0.92±0.06	0.96±0.07	11.4±0.7	14.7±0.9	28.2±1.1	3.9±0.3	4.65±0.32	1.29±0.09	1.92±0.14	1.20±0.11	7.27±0.51
F6	2.44±0.14	6.61±0.63	30.3±1.7	29.6±1.7	31.6±2.9	26.8±2.6	13.6±1.9	0.98±0.05	1.07±0.12	0.51±0.07	1.18±0.09
F7	1.55±0.05	0.28±0.05	19.3±0.7	20.2±0.7	10.0±0.7	1.13±0.20	1.63±0.32	1.05±0.04	0.49±0.04	1.43±0.36	8.75±1.57

Tabla 8.5: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente a Nuevo Puerto (SOT_1). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades de cada isótopo en mBq/g . N.D. significa no detectado.

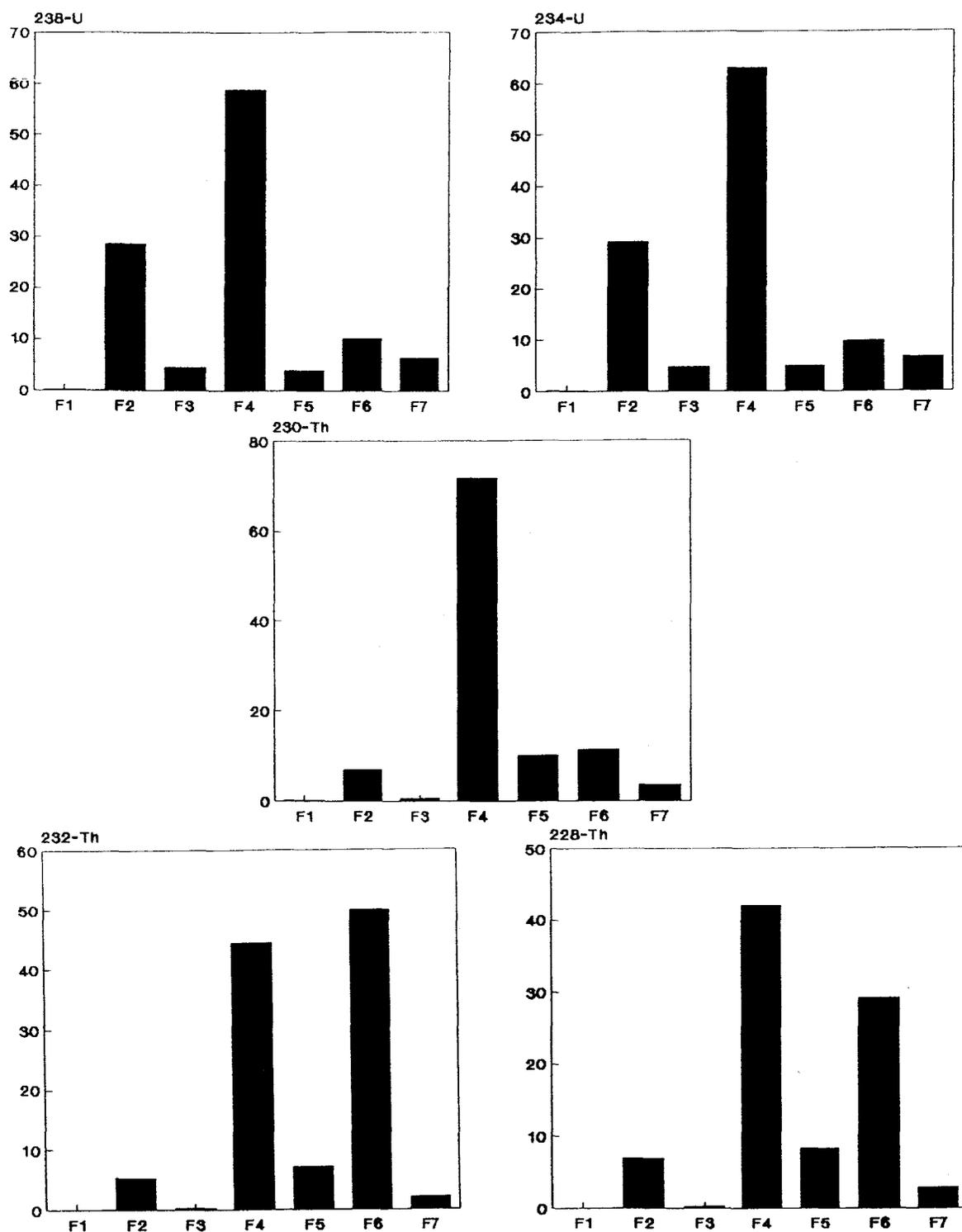


Figura 8.5: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en Nuevo Puerto (SOT_1).

existe un 40 y 30% en las fases F4 y F6, respectivamente, seguidas de las fases F5 y F2 con 8 y 7%, respectivamente.

Existe, al igual que para los isótopos de U, una menor concentración de ^{230}Th en cada una de las fases, salvo la fase F6, de esta muestra que en las distintas fases de las muestras anteriores. En la fase F6 la concentración de ^{230}Th es similar, aunque ligeramente superior, a la encontrada en la misma fase de la muestra SO2. Las concentraciones de los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th en cada una de las fases son similares a las encontradas en las respectivas fases de la muestra SO2 y, por tanto, inferiores a las concentraciones en las fases de la muestra SO7. La relación Th/U en la fase F6, 2.71, es similar al valor, 3.5, típico de rocas y a los encontrados en el resto de las muestras, salvo la SO5.

La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ se mantiene, al igual que ocurre en las otras muestras, muy inferior a la unidad en las fases F2 y F3 con valores comparables a los obtenidos en la disolución. Existen, por otra parte, en las fases F4 y F6 valores similares a los obtenidos en el sedimento completo y en la materia en suspensión, que indican equilibrio secular entre ambos elementos.

En el caso de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, en la fase F6 existe un ligero defecto del isótopo descendiente con valores de dicha relación menor de la unidad. Este efecto aparece también en el resto de las muestras y puede ser debido al efecto de retroceso alfa durante el decaimiento que comentamos en el capítulo 2, así como a la movilidad del isótopo de Ra comentada anteriormente. Esto dará lugar a que el isótopo descendiente se encuentre más favorablemente en fases más externas.

La relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ indica una mayor presencia de ^{230}Th en todas las fases, excepto la F6 en la que ambos elementos se encuentran en la misma proporción de actividades, al igual que en la fase F6 del sedimento SO2. Esta relación es, en la fase F4, similar al valor encontrado en la materia en suspensión y siendo el de la fase F2 similar al encontrado en la fase disuelta.

Para las muestras analizadas del río Tinto las fases principales son, salvo excepciones, las mismas que en el caso del río Odiel y diferentes de una muestra a otra a lo largo de su cauce. Hemos analizado tres muestras de sedimentos del río Tinto, la muestra ST1 recogida cerca del nacimiento, la ST2 recogida en las proximidades de la zona donde están situadas las balsas de yesos y la ST6 cerca de la unión con el río Odiel. En la primera de ellas, encontramos un valor de 2.6 en el pH de la fase líquida. Esperamos, por tanto, que al igual que en la muestra SO1 la mayor parte del U y Th inicialmente en las fases secundarias del sedimento se haya incorporado a la solución. Sin embargo (ver tabla 8.6 y figura 8.6), a diferencia de esta existe una gran parte de U en las fases secundarias, particularmente en la fase F1 con un 50% de ^{238}U y un 60% de ^{234}U , producido por intercambio iónico con la fase disuelta y un 35% de ambos isótopos en la fase F6, seguidos de las fases F5 y F2 con el 10 y 5% respectivamente. La fase F1 presenta, al igual que la fase líquida un exceso de ^{234}U respecto al ^{238}U , si bien este desequilibrio es más pronunciado en la disolución. En el caso de la fase F6 existe equilibrio secular entre ambos isótopos al igual que

el sedimento completo. En el resto de las muestras, teniendo en cuenta los errores tan grandes obtenidos, ambos isótopos se encuentran en equilibrio secular.

Si comparamos esta muestra con la muestra SO1 del río Odiel en la que, también, existe un valor ácido del pH de la fase líquida, encontramos algunas similitudes. En ambas muestras la fase F6 contribuye en cantidades significativas a la concentración de U en el sedimento, con aproximadamente el 35% en la ST1 y entre 60-80% de cada isótopo en la muestra SO1, y siendo la segunda fase significativa una de las secundarias. Para la muestra SO1, fué la fase F2 la principal, en ella el U se produce por adsorción de iones desde la fase disuelta. En la muestra ST1, sin embargo, es la fase F1 la que contribuye principalmente. En ella el U es producido por intercambio iónico con la fase líquida. Ambas fases, F2 para la muestra SO1 y F1 para la ST1, reflejan el desequilibrio encontrado entre los isótopos de U en la disolución. Así, parece ser que la interacción entre la fase disuelta y el sedimento es diferente en tales puntos. En Gibraleón, se produce una adsorción de elementos de la fase líquida y en Niebla la interacción fundamental es el intercambio iónico con la misma. Como ya indicamos, en las muestras analizadas del río Odiel, excepto la SO1, la principal interacción entre el sedimento y la fase líquida es la coprecipitación de óxidos amorfos de hierro y manganeso. Esta interacción no se ha observado en las muestras SO1 y ST1, lo que debe relacionarse con el valor de pH de las fases líquidas. Sin embargo, la diferencia entre estas dos muestras podría ser debido a que en la zona de Niebla (ST1), entran en juego cantidades de iones metálicos que proceden de las minas de cobre de Riotinto.

Resulta, también, interesante destacar que el valor de la relación Th/U en ambas muestras son iguales, 3.16 y 3.15 para SO1 y ST1 respectivamente, muy próximos al valor 3.5 típico de rocas. Este hecho nos podría confirmar la redisolución de elementos contenidos inicialmente en las fases secundarias.

Podemos, por otra parte, observar que el ^{230}Th está repartido en la mayoría de las fases del sedimento con un 18, 24, 28, 19 y 35% en las fases F1, F2, F4, F5 y F6 respectivamente. El valor de la relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ permanece muy superior a la unidad en todas las fases, salvo la fase F1 que presenta un valor similar al obtenido en la fase líquida, 0.35 ± 0.04 y 0.25 ± 0.01 respectivamente. En el caso de los isótopos de Th, ^{232}Th y ^{228}Th , la contribución de cada fase es bien diferente. El isótopo progenitor se encuentra asociado fundamentalmente a la fase resistente con más del 50% y entre el 5 y 10% en las fases F4 y F5. Sin embargo, el descendiente está distribuido en la mayoría de las fases, al igual que en el caso del ^{230}Th , con un 38, 22, 17, 13 y 8% en las fases F6, F5, F4, F2 y F1 respectivamente. Es posible que el valor de pH ácido de la fase líquida de lugar, no sólo a una redisolución de radionúclidos desde las fases secundarias, como se observaba en la muestra SO1, sino que favorezca la transferencia de radionúclidos, fundamentalmente descendientes, desde fases primarias (más internas) a fases secundarias (más externas) y dando lugar a la repartición de radionúclidos entre las diferentes fases. El hecho de que este efecto sea más pronunciado en el caso de radionúclidos descendientes, tal como el ^{234}U

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	1.26±0.06	2.84±0.74	15.7±0.7	16.8±0.8	20.3±4.0	11.5±3.0	N.D.	1.07±0.07	1.21±0.25		1.77±0.56
F1	0.63±0.05	0.11±0.03	7.82±0.57	10.4±0.7	3.67±0.30	0.43±0.10	1.15±0.22	1.33±0.11	0.35±0.04	2.66±0.79	8.47±2.10
F2	0.08±0.02	0.12±0.03	0.98±0.18	0.93±0.18	4.87±0.35	0.50±0.10	1.78±0.22	0.94±0.24	5.23±1.05	3.55±0.82	9.74±2.05
F3	0.012±0.005	0.016±0.008	0.15±0.07	0.18±0.07	0.47±0.08	0.07±0.03	0.22±0.07	1.20±0.66	2.61±1.06	3.29±1.99	7.11±3.85
F4	0.043±0.007	0.21±0.03	0.53±0.08	0.63±0.08	5.70±0.32	0.87±0.12	2.33±0.20	1.19±0.24	9.00±1.35	2.69±0.40	6.57±0.89
F5	0.10±0.02	0.23±0.03	1.23±0.22	1.55±0.27	3.92±0.27	0.92±0.12	2.95±0.27	1.26±0.31	2.53±0.48	3.22±0.51	4.29±0.63
F6	0.47±0.03	1.48±0.14	5.87±0.37	5.85±0.37	7.08±0.63	6.02±0.57	5.22±0.53	1.00±0.08	1.21±0.13	0.87±0.11	1.18±0.13
F7	0.08±0.01	0.02±0.01	0.95±0.12	0.87±0.12	0.25±0.08	0.08±0.05	N.D.	0.92±0.17	0.29±0.11		3.19±2.13

Tabla 8.6: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido en Niebla (ST1). Las concentraciones de U y Th vienen dadas en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades en mBq/g . N.D. significa no detectado.

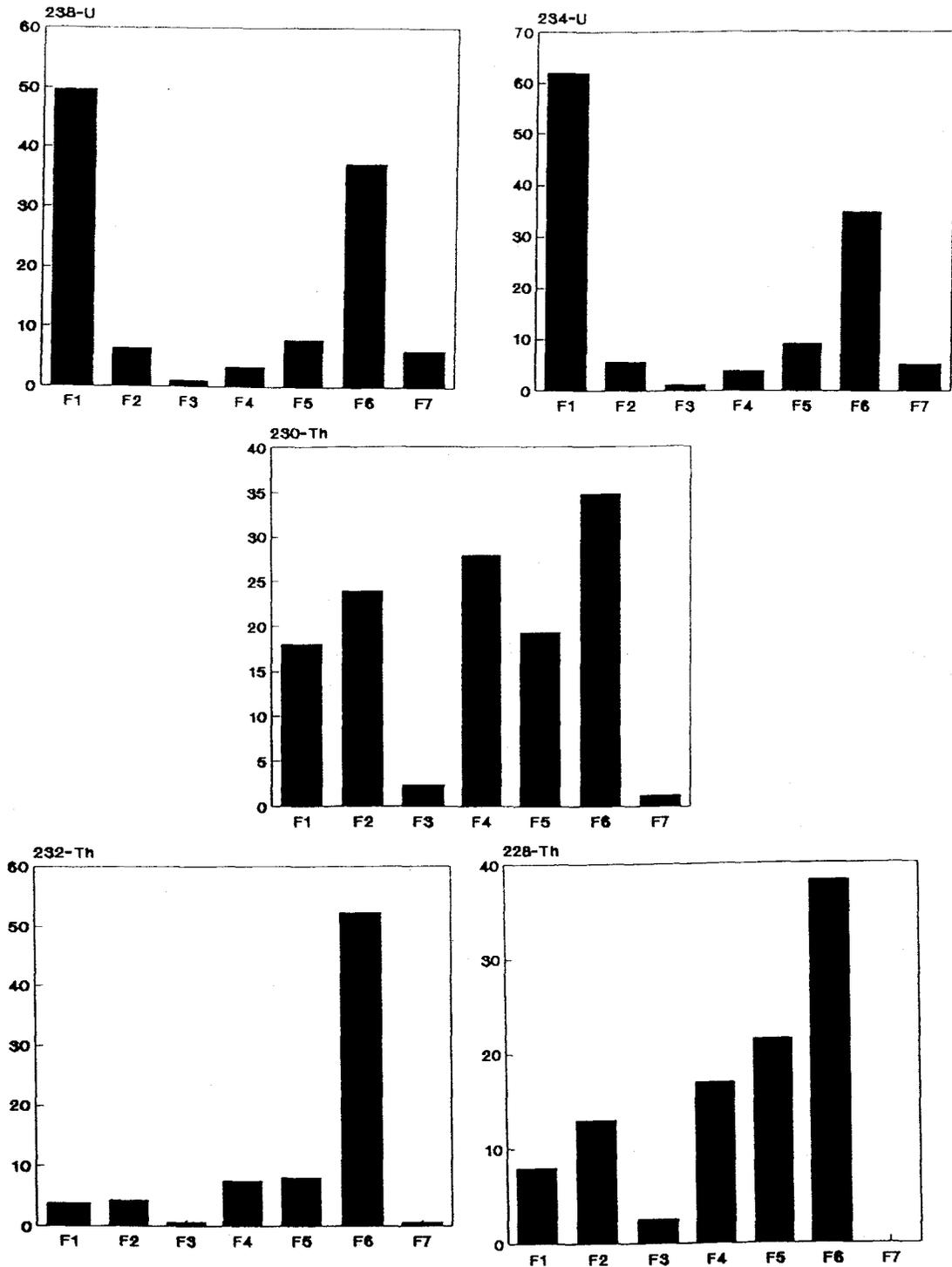


Figura 8.6: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en Niebla (ST1).

respecto del ^{238}U , el ^{230}Th respecto del ^{234}U , el ^{228}Th respecto del ^{232}Th , podría ser debido a diferentes causas. Entre ellas hay que destacar la mayor solubilidad de los isótopos de U respecto de los de Th así como del ^{234}U frente al ^{238}U debido a que puede oxidarse al estado de valencia +6, más soluble, y al hecho de que el ^{228}Ra es un radionúclido, soluble, intermedio entre el ^{232}Th y el ^{228}Th y que puede emigrar más fácilmente hacia fases más externas creando allí el átomo de ^{228}Th descendiente. A todo ello hay que unir los efectos de retroceso alfa durante el decaimiento que dan lugar a un exceso del radionúclido descendiente en fases más externas con el consecuente defecto en las fases internas. Todos estos efectos se observan más claramente en la muestra ST1 que en la SO1, debido posiblemente a una ligeramente mayor acidez de la fase líquida con valores de pH 2.58 y 3.01 respectivamente, o incluso debido a la presencia de cantidades de iones metálicos procedentes de las minas de Riotinto, en la primera de ellas.

En el caso de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en la mayoría de las fases existe un exceso de ^{228}Th frente al ^{232}Th , al igual que en la fase disuelta. Sin embargo en la fase F6 existe, como cabe esperar debido a la movilidad del isótopo de Ra intermedio, un defecto del mismo. Este era el caso, también, de la muestra SO1 y, en general, en el resto de las muestras.

Existe en todas las fases, una relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ mayor de la unidad, valor que aumenta en fases más externas. Esto mismo se encontró en el resto de las muestras, salvo las SO5 y ST1, y se debe a una alta presencia de U en la fase líquida.

La segunda muestra analizada del río Tinto, ST2 (ver tabla 8.7 y figura 8.7), fue recogida en las proximidades de una tubería que proviene de las balsas de yeso y que arroja parte de los residuos procedentes de las mismas (ver capítulo 7) al río Tinto. En esta muestra son también las fases F2 y F4 las que contribuyen fundamentalmente a la concentración de U en el sedimento, con el 55% en la F2, el 30% en la F4 y tan sólo el 10% en la fase residual, F6. Al igual que ocurre en las muestras SO2 y SO7, son las fases secundarias a las que se asocia el U, no observándose una contribución fundamental de U desde las fases primarias. Sin embargo, hay que destacar que en el río Odiel era la fase F4 la principal contribuidora para todas las muestras, siendo en este caso la fase F2. Si en el río Odiel era la coprecipitación de óxidos amorfos de hierro y manganeso la principal fuente de U en el sedimento, en la muestra ST2 es la adsorción de iones desde la fase líquida.

Como ya indicamos en la introducción del capítulo 7, en el proceso de fabricación de fertilizantes se producen por una parte la fase sólida que forma las balsas de yesos y de las que procederán los residuos arrojados a la zona de la muestra ST2 y por otra la fase líquida que es arrojada directamente al río Odiel. Es muy posible que el U se encuentre en ambas fases en diferentes asociaciones o formas químicas, favoreciéndose la adsorción del U en la zona de los yesos y la coprecipitación con óxidos amorfos en la zona de los residuos líquidos. Sin embargo, en ambas zonas es fundamental la otra fase, F2 para las muestras SO2 y SO7 y F4 para la ST2. En

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	15.7±0.4	6.20±0.26	195.2±4.4	198.5±4.5	341.7±11.6	30.8±1.0	34.3±1.5	1.02±0.02	1.72±0.07	1.11±0.05	2.30±0.09
F1	0.06±0.01	0.004±0.004	0.72±0.12	0.58±0.12	0.80±0.12	0.017±0.017	0.55±0.12	0.81±0.21	1.37±0.35		
F2	8.69±0.54	1.10±0.12	108.2±6.7	110.1±6.8	101.7±5.0	4.45±0.48	6.12±0.58	1.02±0.03	0.92±0.07	1.38±0.18	22.9±2.3
F3	0.05±0.01	0.06±0.02	0.62±0.15	1.05±0.18	2.13±0.22	0.25±0.08	N.D.	1.71±0.50	2.04±0.42		8.43±2.88
F4	4.51±0.26	2.02±0.14	56.1±2.8	60.7±3.0	159.5±6.2	8.20±0.57	10.7±0.7	1.08±0.04	2.63±0.17	1.30±0.10	19.4±1.2
F5	0.35±0.02	0.68±0.08	4.30±0.30	4.55±0.30	47.1±2.3	2.78±0.32	4.17±0.42	1.06±0.09	10.4±0.9	1.50±0.21	17.0±1.8
F6	1.68±0.13	4.36±0.31	20.9±1.6	19.5±1.6	30.4±1.9	17.7±1.3	15.6±1.2	0.93±0.08	1.56±0.16	0.88±0.08	1.72±0.13
F7	0.048±0.015	0.11±0.034	0.60±0.18	1.25±0.25	0.88±0.18	0.45±0.15	0.73±0.28	2.07±0.75	0.71±0.21	1.63±0.84	2.00±0.79

Tabla 8.7: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente a Moguer (ST2). Las concentraciones de U y Th se dan en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades en mBq/g . N.D. significa no detectado.

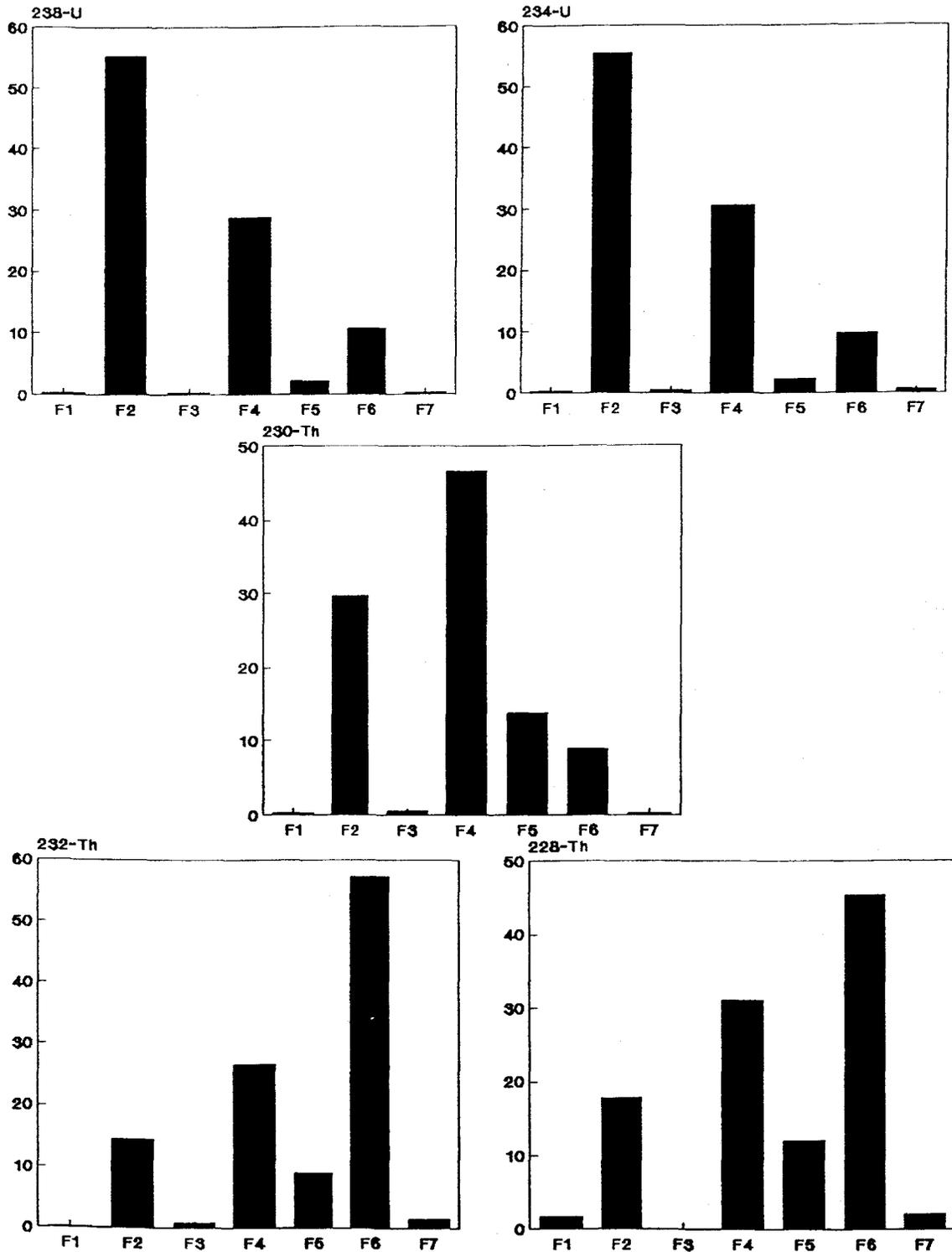


Figura 8.7: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en frente a Moguer (ST2).

ambas fases existe, además, equilibrio secular entre ambos isótopos de U, al igual que en el sedimento completo, en la fase líquida y en la materia en suspensión. Este equilibrio existe, también, en el resto de las fases.

En el caso del ^{230}Th , son también las mismas fases a las que se encuentra fundamentalmente asociado, con un 45% en la F4 y un 30% en la F2, seguido de las fases F5 y F6 con el 10 y 8% respectivamente. A diferencia de las muestras SO2 y SO7 del río Odiel, en la muestra ST2 existe una gran proporción de ^{230}Th en la fase F2. La relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ es, salvo en la fase F2, superior a la unidad y existiendo, por tanto, un exceso de ^{230}Th respecto a su progenitor. En el caso de la fase F2 existe prácticamente equilibrio secular entre ambos radionúclidos con un valor en tal relación de 0.92 ± 0.07 .

En la disolución encontramos un valor de esta relación de 2.14 ± 0.64 , indicando un ligero exceso de ^{230}Th similar al encontrado en las fases F3 y F4. Por otra parte, el valor de esta relación en la materia en suspensión es muy similar al encontrado en la fase F2. Los valores encontrados son, además, muy superiores a los encontrados en las fases secundarias del resto de las muestras. Esto podría confirmar la existencia en esa zona de cantidades elevadas de ^{230}Th .

Si bien, las relaciones de actividades en las fases secundarias muestran un aporte externo de U y sus descendientes, el valor de la relación Th/U en la fase F6, 2.60, similar al encontrada en la fase F6 de las otras muestras, indica que no se producen vertidos de material sólido en la zona. De hecho, la contaminación en el sedimento parece provenir, fundamentalmente, de filtraciones desde las balsas de yesos. Esta contaminación pasará posteriormente a incorporarse a las fases secundarias del sedimento, el cual presenta concentraciones ligeramente superiores a las muestras de los alrededores (ver capítulo 7).

En el caso del ^{232}Th y ^{228}Th , la principal contribuidora a la concentración en el sedimento es la fase F6 con el 55 y 45% respectivamente seguido de la fase F4 con el 25 y 30% de cada isótopo respectivamente. La fase F2 es también importante con el 15% de ^{232}Th y el 20% de ^{228}Th y finalmente la fase F5 con aproximadamente el 10% de cada isótopo. La concentración de estos elementos en cada una de las fases es baja, no observándose, en general, ningún tipo de contribución externa de elementos de la serie del ^{232}Th . Al igual que en el resto de las muestras la fase F6 presenta un valor de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de 0.88 ± 0.08 y un ligero exceso de ^{228}Th en el resto de las fases, debido posiblemente a la movilidad del isótopo de Ra intermedio.

Hay que destacar, además, que si en la fase disuelta encontramos un defecto de ^{228}Th con un valor en la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de 0.27 ± 0.05 , este defecto no se ha encontrado en ninguna de las fases del sedimento.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se mantiene muy superior a la unidad y con valores, en general, superiores a los encontrados en las fases del resto de las muestras. Sin embargo, dichos valores son similares, aunque algo inferiores, a los encontrados en la muestra SO5, en la cual se realizan los vertidos al río Odiel. En

las fases F2 y F4 dicha relación es muy superior a la encontrada en la disolución y ligeramente superior a la encontrada en la materia en suspensión.

En cuanto a la última muestra analizada del río Tinto, ST6 (ver tabla 8.8 y figura 8.8), recogida cerca de la unión con el río Odiel, hemos supuesto (ver capítulo 7) que está afectada por el río Odiel debido fundamentalmente a los cambios en las mareas. En ella el U se encuentra principalmente asociado a las fases F4 y F2 con el 80 y 25% respectivamente de cada isótopo y con aproximadamente el 5% en la fase F6. Estas contribuciones son muy parecidas a las existentes en la muestra SO7 del río Odiel si bien existe una contribución mayor de la fase F2 en la primera de ellas. En ambas fases (F2 y F4) existe equilibrio secular entre los dos isótopos de U con valores en la relación de actividades de 1.09 ± 0.03 y 1.04 ± 0.01 respectivamente, al igual que en el sedimento completo, en la fase líquida y en la materia en suspensión.

Al igual que en la muestra SO7, son las fases F4, F5 y F6 las principales contribuidoras a la concentración de cada isótopo de Th al sedimento ST6. Existen un 60, 20 y 10% de ^{230}Th , un 40, 35 y 10% de ^{232}Th y casi 60, 40 y 10% de ^{228}Th respectivamente en las fases F4, F6 y F5. La relación Th/U en la fase F6 es, en esta muestra, de 1.52, inferior al valor, 3.5, típico de rocas, pero más próximo al valor obtenido en la muestra SO7.

Debido a la similitud encontrada en las muestras SO7 y ST6 podemos confirmar la gran influencia del río Odiel que existe en esta parte del río Tinto.

En la fase F2 existe un defecto pronunciado de ^{230}Th respecto de ^{234}U , con un valor en la relación de actividades de 0.14 ± 0.01 . Este valor es muy parecido al encontrado en la fase líquida de 0.077 ± 0.004 . En general, en todas las fases secundarias existe un defecto de ^{230}Th respecto de ^{234}U , al igual que en la fase líquida y existiendo en las fases primarias un exceso del mismo y con valores en la relación de actividades muy superiores a la unidad. En el caso de la relación de actividades $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, existen en las fases F4 y F6 valores muy próximos a la unidad, estando ambos isótopos prácticamente en equilibrio secular al igual que en el sedimento completo y en la fase líquida.

La relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se mantiene también superior a la unidad y con valores, en general, similares a los de la fase líquida y la materia en suspensión. Estos valores son, además, similares a los encontrados en las fases de la muestra SO7.

Estudiamos ahora los resultados obtenidos en la materia orgánica de los sedimentos de ambos ríos.

En general, existe una ligera asociación de isótopos de U a la materia orgánica del sedimento con contenidos variando entre 5 y 10% (exceptuando la muestra ST2), siendo en el caso de los isótopos de Th esta asociación prácticamente nula. No se observan, en general, diferencias en la asociación de U y Th a la materia orgánica en los sedimentos de los ríos Odiel y Tinto.

En el caso de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en la fase orgánica, los valores encontrados

Fase	[U]	[Th]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
total	41.6±1.3	11.7±1.0	516.9±15.9	531.2±16.3	490.8±23.3	47.5±4.00	41.0±4.0	1.03±0.02	0.92±0.05	0.86±0.10	10.3±0.8
F1	0.104±0.015	0.015±0.008	1.30±0.18	1.23±0.20	0.37±0.08	0.07±0.03	N.D.	0.95±0.10	0.31±0.08		6.04±3.47
F2	11.2±0.8	0.59±0.05	138.7±10.2	150.9±11.0	21.2±0.9	2.40±0.22	3.62±0.30	1.09±0.03	0.14±0.01	1.51±0.17	8.86±0.78
F3	0.39±0.04	0.014±0.008	4.87±0.45	5.10±0.47	1.25±0.17	0.05±0.03	0.30±0.10	1.05±0.12	0.24±0.04	5.52±3.66	22.3±10.0
F4	33.3±2.1	5.05±0.39	413.7±25.5	413.4±26.6	287.0±17.2	20.5±1.6	23.6±1.8	1.04±0.01	0.67±0.06	1.15±0.08	14.0±0.8
F5	0.90±0.04	1.44±0.11	11.1±0.5	11.8±0.5	61.6±2.9	5.85±0.47	6.67±0.52	1.06±0.04	5.24±0.32	1.14±0.11	10.5±0.8
F6	2.77±0.11	4.21±0.33	34.4±1.3	38.7±1.5	120.1±6.8	17.1±1.4	18.1±1.5	1.13±0.04	3.10±0.21	1.06±0.09	7.02±0.44
F7	5.05±0.17	0.06±0.02	62.9±2.1	70.2±2.3	3.08±0.30	0.25±0.08	0.75±0.15	1.12±0.03	0.044±0.004	3.06±1.17	12.5±4.1

Tabla 8.8: Resultados de la medida de los isótopos de U y Th en las diferentes fases del sedimento recogido frente a Colón (ST6). Las concentraciones de U y Th se dan en $\mu\text{g/g}$ de sedimento y las actividades en mBq/g . N.D. significa no detectado.

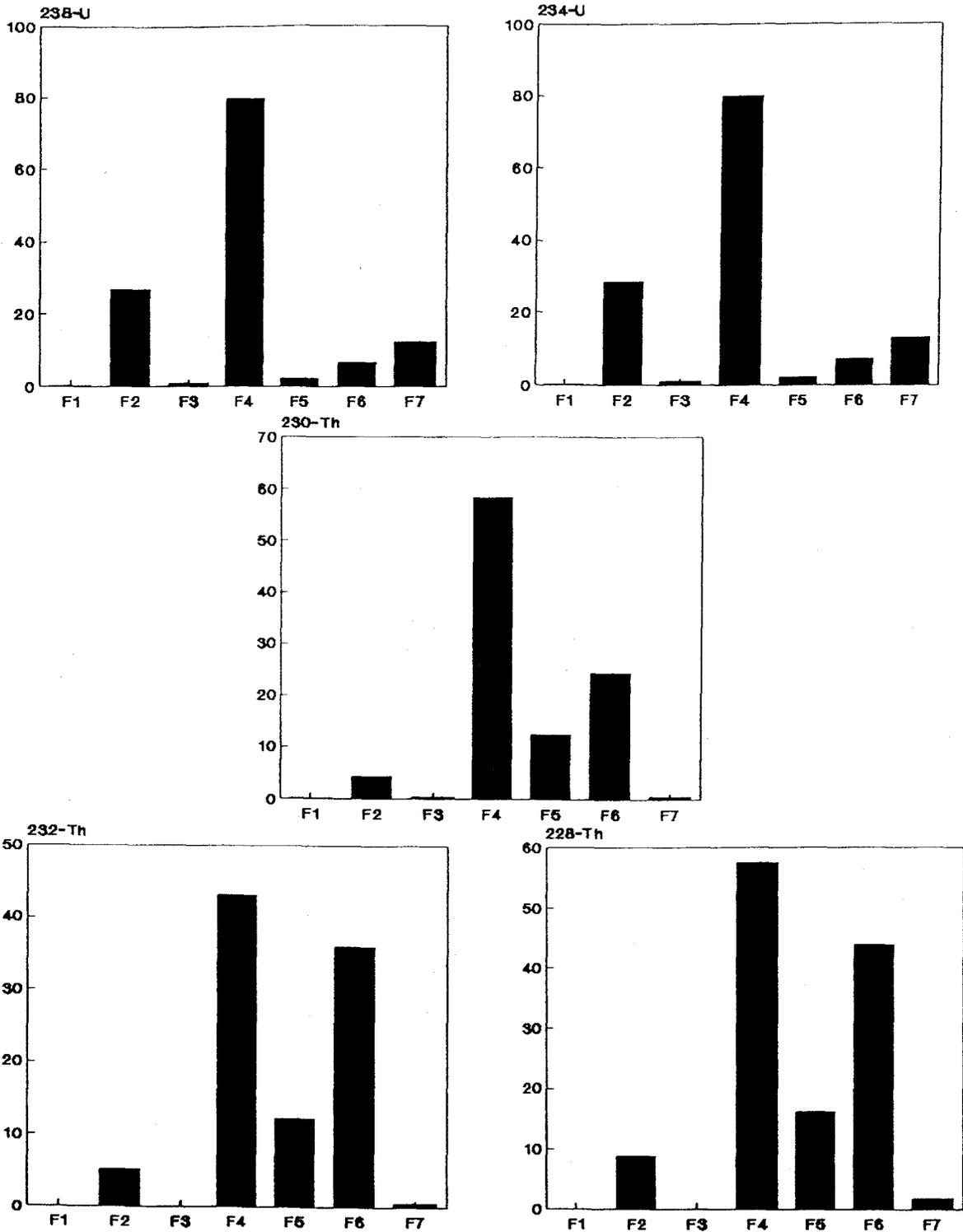


Figura 8.8: Tanto por ciento de cada uno de los isótopos de U y Th en las fases del sedimento recogido en frente a Colón (ST6).

en cada una de las muestras son prácticamente iguales a los encontrados en la fase líquida, si exceptuamos las muestras ST1 y ST2. En la primera de ellas, la fase líquida presentaba un exceso de ^{234}U ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.83 \pm 0.03$), estando en la fase orgánica ambos isótopos en equilibrio secular (0.92 ± 0.17). En la muestra ST2 los errores obtenidos son demasiado grandes para llegar a alguna conclusión. La relación $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ se mantiene en todos los casos mucho menor de la unidad y con valores similares a los encontrados en la fase líquida, e incluso menores en algunos casos.

Las relaciones $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se mantienen, en todos los casos, superiores a la unidad. Esto indica la mayor presencia de U en esta fase. Los valores son, además, similares a los encontrados en la fase disuelta y en la materia en suspensión, indicando posiblemente su procedencia tanto en el sedimento como en la materia en suspensión. En el caso de la relación $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ existe en todos los casos un exceso del isótopo descendiente, el cual es más pronunciado en el caso de las muestras SO2 y ST6, exceso que en general también aparece en el caso de la fase líquida.

8.3 Conclusiones

Resulta interesante destacar algunas de las conclusiones obtenidas. En general, encontramos que existe defecto de isótopos descendientes, con valores de las relaciones de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ menores de la unidad, en la fase residual, así como exceso de los mismos en las fases secundarias. Este es el resultado de diversos procesos. Por una parte, los procesos de desplazamiento por retroceso alfa dan lugar a la transferencia de elementos descendientes a fases más externas, produciendo el consecuente defecto en la fase primaria. Además, la mayor movilidad y solubilidad del Ra, intermedio entre los dos isótopos de Th de la misma cadena, la, también mayor movilidad del U respecto del ^{230}Th y la oxidación del ^{234}U al estado de valencia +6, más soluble, puede dar lugar a una migración de estos elementos hacia fases más externas, originando un exceso de estos elementos en las fases secundarias y un defecto en las primarias. Hemos de considerar, también, el hecho de que las fases secundarias están en interacción con la fase líquida. Así, reflejarán, al menos alguna de las fases secundarias, los excesos y defectos típicos de esta fase.

Esta interacción de las fases secundarias con la fase líquida queda fundamentalmente reflejada en las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. El Th es un elemento particularmente insoluble en aguas naturales que se asocia fundamentalmente a la materia sólida, encontrándose valores de esta relación de actividades en aguas mucho menores de la unidad. Este efecto ha sido encontrado en la mayoría de las fases secundarias, mientras en las primarias ambos elementos se encuentran en equilibrio secular o incluso en exceso de ^{230}Th .

En general, podemos decir, que en sedimentos fluviales el U está asociado fundamentalmente a las fases secundarias, en las cuales el U se ha incorporado desde la fase disuelta. Los procesos principales para esta incorporación son la coprecipitación

con óxidos amorfos de hierro y manganeso y la adsorción de iones, siendo el primero de ellos el principal en la mayoría de los casos.

En el caso de los isótopos de Th, existe una mayor asociación de este elemento a las fases primarias que en el caso del U. Esto indica, como esperábamos, la menor presencia de estos elementos en disolución y su mayor asociación a la materia sólida. Sin embargo, es también la coprecipitación con óxidos amorfos de hierro y manganeso la principal fuente de este elemento a las fases secundarias del sedimento.

Como ya hemos dicho los valores de la relación de actividad $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ reflejan el valor de esta relación en la fase líquida. Sin embargo, hay que destacar que es particularmente la fase F2 la que, en la mayoría de los casos, presenta valores iguales a los encontrados en la disolución. La fase F4, por otra parte, presenta valores de esta relación muy similares a los obtenidos en la materia en suspensión. Este efecto se encuentra, en general, también en el caso de las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Esto nos hace pensar que el U y el Th se incorpora a la materia en suspensión por coprecipitación de óxidos amorfos de hierro y manganeso en la superficie de las partículas que la forman y que es la fase F2, adsorción directa de iones en la fase líquida, la que refleja las condiciones existentes en dicha fase.

Se encuentra, además, que las concentraciones de U y Th en las fases F2 y F4 son similares en la mayoría de las muestras recogidas en las alrededores de Huelva capital. Por otra parte, en la fase F6 de todas las muestras excepto la SO5 más influenciada por los vertidos de material rico en U, las concentraciones de U y Th son muy similares y encontrándose valores de la relación Th/U próximos al valor típico de rocas. En la fase F6 de la muestra SO5 esta relación es muy inferior, confirmándonos que tal fase esta formada por material procedente de la elaboración de fertilizantes y, por tanto, la existencia de vertidos en la zona.

Los valores de la relación $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ muy superiores a la unidad en todas las fases de todas las muestras, especialmente en las muestras SO5 y ST2, nos confirman el general enriquecimiento en ^{230}Th de los cauces y, de nuevo, el aporte de material rico en U a ambos ríos.

Además, los resultados obtenidos en las muestras SO5 y ST2, nos indican que si bien en la primera de ellas la contaminación está producida, fundamentalmente, por partículas que contienen material procedente de los minerales utilizados para la elaboración de fertilizantes, en la segunda se encuentra que la contaminación proviene principalmente de la fase líquida. De hecho, se encuentran valores en las relaciones de actividades en las fases secundarias diferentes al resto de las muestras, al igual que ocurrió en la fase disuelta.

Los sedimentos SO1 y ST1 son similares. En ambos encontramos una fuerte contribución de la fase residual, diferente al resto de las muestras, excepto la SO5, que indica la redisolución de elementos contenidos inicialmente en las fases secundarias. Sin embargo, existe una contribución de fases secundarias diferente para cada una. En la SO1 parece ser que la interacción entre la fase líquida y el sedimento está gobernada fundamentalmente por la adsorción de iones (F2) y apareciendo en esta

fase relaciones de actividades similares a las de la disolución y la materia en suspensión. En la segunda de ellas, es la fase F1 producida por intercambio iónico con la fase disuelta, la que presenta características similares a la fase líquida. Esta diferencia podría ser debido a la existencia en la zona de Niebla (ST1) de iones metálicos competitivos procedentes de las minas de cobre de Riotinto. Por otra parte, la diferencia entre estas dos muestras y el resto, en la que la principal fase secundaria es la F4, es debido posiblemente a los valores de pH de la fase líquida. A valores ácidos no se produce precipitación de óxidos de hierro y manganeso.

Capítulo 9

Resumen y Conclusiones

1. Se han puesto a punto y aplicado diversos métodos radioquímicos para la extracción de isótopos de U, Th y Ra en muestras tanto líquidas como sólidas. La utilización de uno u otro método ha dependido, fundamentalmente, del tipo de muestra a analizar, así como del radionúclido a determinar.
2. Con objeto de determinar las asociaciones particulares de los isótopos de U y Th en los sedimentos, hemos utilizado un método químico de extracción secuencial de las diferentes componentes que la forman basado en Tessier et al, 1979 y puesto a punto por el grupo de Física Nuclear del Harwell Laboratory de Gran Bretaña. Este método consiste en la extracción secuencial de seis diferentes fases, cuatro de las cuales constituyen la fracción no residual, la cual puede tomar parte en las interacciones con la fase líquida y las otras dos constituyen la fracción residual, la cual no toma parte en interacciones directas con la fase líquida, a corto y medio plazo, en las condiciones normalmente encontradas en la naturaleza. Hemos utilizado, también, un método químico no secuencial con objeto de extraer la materia orgánica asociada a la materia sólida.
3. Los isótopos de U y Th han sido medidos por espectrometría alfa con detectores de semiconductor o implantación iónica, los cuales han sido previamente calibrados con objeto de obtener las condiciones idóneas para una alta eficiencia de recuento, necesaria para la medida de bajas actividades. Por otra parte, el precipitado de Ra obtenido en muestras líquidas fue medido en dos períodos de tiempo con un detector proporcional de flujo de gas y, para calcular la contribución de cada isótopo de Ra, se aplicaron las ecuaciones de Bateman para las cadenas de decaimiento del ^{224}Ra y ^{226}Ra . Para medir ^{226}Ra en muestras sólidas se ha usado un método de emanación de ^{222}Rn que utiliza un detector de gas de centelleo.
4. Hemos realizado medidas de isótopos de U y Ra en un amplio grupo de mues-

tras de agua de lluvia recogidas en Sevilla en 1986, 1987 y 1988. La abundancia de tales radionúclidos en la atmósfera parece estar controlada esencialmente por el ritmo de las precipitaciones. Por otra parte, del estudio de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, se deduce que el origen de estos radionúclidos en la atmósfera debe relacionarse con las partículas de polvo resuspendidas desde el suelo superficial y que son transportadas por el viento.

5. Hemos realizado un amplio estudio del contenido en isótopos de U, Th y Ra en muestras de agua del río Guadalquivir recogidas en 1984, 1989 y 1990. Además, se han analizado los isótopos de U y Th en sedimentos recogidos en 1989.
6. En general, podemos decir que los niveles encontrados en aguas del río Guadalquivir se encuentran en el orden $\text{U} > \text{Ra} \gg \text{Th}$. Esta relación está de acuerdo con las características particulares de estos elementos en los sistemas naturales e indican la mayor asociación de Th a la materia sólida y su baja solubilidad en aguas naturales. Además, en las muestras de agua, los isótopos de Th se encuentran en el orden $^{228}\text{Th} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th}$. Este orden es debido a la mayor solubilidad del ^{228}Ra y a la mayor presencia de U en la disolución.
7. Las variaciones en la concentración de U y la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en aguas del río Guadalquivir son similares a las obtenidas en otros ríos del resto del mundo. Encontramos un efecto, observado en otros trabajos, de aumento de la concentración de U así como una ligera disminución en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en la zona del estuario del río, hasta los valores típicos de agua de mar, $3.3 \mu\text{g}/\text{l}$ y 1.14 respectivamente. Este hecho ha sido explicado debido a la mezcla física de las dos masas de agua, que contienen diferentes valores de estos parámetros. Por otra parte, los valores de la concentración de U en la zona de agua dulce cercana al estuario, $\sim 1 \mu\text{g}/\text{l}$, son superiores a los valores típicos de agua de río dados por Scott, 1982. Con este valor se obtuvo un tiempo de residencia de U en el océano de 1.2×10^5 años, valor que es similar, si bien ligeramente inferior, a los obtenidos por Cochran, 1982 y Miyake et al, 1973. Los valores de concentración de U en los sedimentos son similares a los valores mínimos encontrados en sedimentos de otros ríos del resto del mundo y prácticamente constantes a lo largo del cauce. Sin embargo, se observa un ligero aumento de la concentración al comienzo del estuario, podría ser que debido a la precipitación de óxidos de hierro y manganeso, frecuentemente encontrado en otros trabajos, en la zona de baja salinidad de los estuarios.
8. En el caso de los isótopos de Ra hemos encontrado el mismo efecto de aumento de la concentración en el estuario a medida que nos acercamos a la desembocadura. Los valores en el estuario son, además, muy superiores a

los valores típicos de agua de mar. Por ello, este aumento ha sido explicado por la redisolución del Ra desde la materia sólida de los alrededores, materia en suspensión o sedimentos, debido a la formación de complejos solubles con las sales en disolución. Esta redisolución da lugar a que los valores de la relación $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ aumenten a medida que nos acercamos a la desembocadura. Además, comparando con los niveles de Ra encontrados en otros ríos del resto del mundo, se observa que estos son similares a los encontrados en la zona de agua dulce del río Guadalquivir. Sin embargo, los niveles encontrados en el estuario son, al menos, un orden de magnitud superiores. Esto nos hace pensar que la contribución de Ra a los océanos desde los ríos es posiblemente mucho mayor a la previamente considerada. De hecho, con nuestros niveles, ~ 30 mBq/l, se puede preveer un valor para la concentración de agua en el océano de 1.78 mBq/l, valor que está de acuerdo con el obtenido por Broecker et al, 1976 para aguas superficiales del océano Atlántico.

9. No conocemos en la literatura estudios del contenido de isótopos de Th en una zona de estuario. Sin embargo, hemos encontrado el mismo efecto de aumento de concentración de cada uno de los isótopos de Th en la zona de estuario. Además, mientras los niveles en la zona de agua dulce son similares a los obtenidos en otros ríos del resto del mundo, en el estuario son muy superiores. Si bien, el conocimiento del comportamiento del Th en una zona de estuario requiere un estudio más profundo al realizado en este trabajo, se podría pensar que el efecto es debido a una mayor presencia de partículas en suspensión de pequeño tamaño ($< 0.45 \mu$), que entran a formar parte de la fase en disolución y que darán lugar a un aumento en la concentración en disolución. Si consideramos que el nivel de ^{232}Th introducido en el océano desde el río Guadalquivir es el correspondiente a la zona de agua dulce, obtenemos un tiempo de residencia de Th en el océano de 92.4 años. Este valor es superior a los valores normalmente encontrados en la literatura. Sin embargo, si consideramos el valor obtenido en el estuario se obtiene un tiempo de residencia de 4.4 años, valor que es similar al encontrado por Broecker et al, 1973, en aguas superficiales de los océanos. Las concentraciones de isótopos de Th en sedimentos son superiores a la concentración de U en cada una de las muestras y, también, prácticamente constantes a lo largo del cauce. En general, los valores encontrados así como las diferentes relaciones de actividades están en acuerdo con los valores obtenidos en sedimentos de otros ríos del resto del mundo.
10. Hemos realizado un amplio estudio del contenido en elementos naturales en los alrededores de Huelva capital con objeto de estudiar la influencia de las plantas de procesamiento de fosfatos situadas en la margen izquierda del río Odiel, así como de las balsa de yesos, que contienen en algunos casos altas cantidades de radionúclidos naturales, situadas en la margen derecha del río

Tinto. Para ello hemos recogido diversas muestras de agua y sedimentos a lo largo del cauce de ambos ríos durante los veranos de 1988 y 1989. Además, con objeto de estudiar la influencia de la fabricación de fertilizantes en las aguas subterráneas, hemos recogido y analizado varias muestras del acuífero Almonte-Marismas en los alrededores de la zona industrial de Huelva.

11. En el caso del río Tinto, hemos encontrado una pequeña contaminación en los alrededores de la zona donde están situadas las balsas de yeso. En la fase disuelta, debido a la rápida movilización y homogeneización de los isótopos de U en la masa de agua, tan sólo hemos encontrado una contaminación respecto a isótopos de Th. Así, los niveles de U han sido similares a los encontrados en aguas del río Guadalquivir y en otros ríos del resto del mundo. En el caso de los isótopos de Th y, debido a la rápida adsorción de los mismos en la materia sólida, hemos encontrado picos localizados en los alrededores de las balsas de yesos y, encontrándose en el resto de los puntos de muestreo niveles similares a los obtenidos en la zona del estuario del río Guadalquivir. Los valores de las relaciones $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en los puntos máximos, no típicos de sistemas fluviales, nos indican un aporte en la zona de material rico en U, e incluso de Th. Por otra parte en todo el cauce del río los dos isótopos de U se encuentran en equilibrio secular, con valores en la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no típicos de sistemas fluviales.
12. Hemos encontrado, además, una fuerte contaminación de todo el lecho del río Tinto, con concentraciones, fundamentalmente de radionúclidos de la cadena del ^{238}U , muy superiores a las encontradas en sedimentos del río Guadalquivir y de otros ríos del resto del mundo. De nuevo encontramos valores de las relaciones de actividades que indican la contaminación del río en material rico en U. El aumento de las concentraciones de U, Th y ^{226}Ra en los sedimentos a medida que nos acercamos a la unión del río Tinto con el Odiel nos indica la gran influencia que este tiene en el cauce del río Tinto, debido posiblemente a la influencia de los cambios de mareas en la zona.
13. En el caso del río Odiel, encontramos una fuerte contaminación en isótopos de U y Th en las tres fases. Así, se encuentran máximos localizados de U y Th en la disolución, en la materia en suspensión y en los sedimentos. Las concentraciones en disolución han sido, en algunos puntos, muy superiores a los valores usuales en sistemas fluviales naturales. Hemos encontrado máximos puntuales para cada isótopo de U y Th a lo largo del cauce, siendo en el resto de los puntos de muestreo los niveles similares a los encontrados anteriormente en los ríos Tinto y Guadalquivir. La localización y valor del máximo ha sido diferente para cada año. Esta diferencia ha sido explicada debido al arrastre de la contaminación por la corriente de agua, así como a la difusión de la misma en la masa de agua durante el transporte. Se encuentra una fuerte

contaminación de todo el lecho del río Odiel con concentraciones de U, Th y ^{226}Ra muy superiores a las normalmente encontradas en sedimentos fluviales e incluso superiores a las obtenidas en los sedimentos del río Tinto.

14. Estudiando las diversas relaciones de actividades entre los isótopos analizados se podría confirmar un diferente origen del aporte al río Odiel. Así, se observa que la contaminación debido a elementos de la serie del ^{238}U son fundamentalmente producidos por la fábrica de fertilizantes Fosfórico Español, mientras que el ^{232}Th y sus descendientes provienen fundamentalmente de la fábrica de fertilizantes Foret.
15. En el caso de los puntos de muestreo T1, del río Tinto, y O1, del río Odiel, recogidos cerca del nacimiento de ambos ríos y alejados de la zona industrial de Huelva, encontramos valores ácidos del pH de las fases líquidas. Estos valores del pH han dado lugar a la redisolución de elementos inicialmente en las fases sólidas y, por tanto, se encuentran máximos de concentración en la disolución. El valor ácido del pH ha dado lugar a la existencia de un desequilibrio pronunciado entre los isótopos de U, así como entre los dos isótopos de Th de la misma cadena. Este desequilibrio aparece también en el caso de la materia en suspensión e indica la procedencia de estos elementos en las partículas que la forman.
16. Los resultados obtenidos en las muestras analizadas del acuífero Almonte-Marismas no nos indican una clara e inambigua influencia de la fabricación de fertilizantes en este sistema. Encontramos, salvo dos excepciones, valores similares en todas las muestras que son, además, similares a los normalmente obtenidos en sistemas de este tipo. En todas las muestras los niveles de los isótopos de Th son muy inferiores a los de U y similares en todas las muestras. Las dos excepciones la constituyen las muestras recogidas en Palos de la Frontera y en San Juan del Puerto. En la primera de ellas encontramos una concentración de U muy inferior al resto de las muestras y que explicamos debido al valor básico del pH de la fase líquida. Este valor dará lugar a la precipitación de los actínidos junto a los óxidos de hierro, produciendo, por tanto, una disminución de la concentración en disolución. Para el caso de la segunda se encuentra una concentración de U tres veces superior al resto de las muestras. Las relaciones de actividades encontradas en esta muestra no indican un aporte exterior de este elemento. Así, este máximo de concentración, por otra parte similar al obtenido en el acuífero Dalías-Adra, podría ser debido a la mayor interacción entre las fases líquida y sólida producida por la influencia de la alta temperatura en la zona. De hecho, se encuentran valores de las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en la fase líquida y en la materia en suspensión prácticamente iguales.

17. Hemos analizado en sedimentos de los ríos Odiel y Tinto la diferentes asociaciones de los isótopos de U y Th a las diversas componentes de la materia sólida. Los isótopos de U se encuentran asociados fundamentalmente a las fases secundarias, no residuales, del sedimento. Estas fases provienen de las interacciones del sedimento con la fase disuelta. Así, dentro de todas ellas, las interacciones fundamentales han sido la adsorción de iones y la coprecipitación junto a óxidos amorfos de hierro y manganeso. Para el caso de isótopos de Th, las fases principales han sido las residuales indicando la mayor asociación de este elemento a la materia sólida. Sin embargo, se encuentra una contribución de isótopos de Th desde la fase disuelta, principalmente por coprecipitación con óxidos amorfos de hierro y manganeso.
18. Esta interacción de las fases secundarias con la fase disuelta queda fundamentalmente reflejada en los valores de las relaciones de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Se obtienen, en general, valores que indican un defecto del isótopo descendiente similar al obtenido en la fase disuelta. Particularmente, en la fase F4, que proviene de la adsorción de iones desde la fase disuelta, se obtienen valores de las diferentes relaciones de actividades similares a los obtenidos en la fase líquida. Resulta interesante destacar que los valores de las diferentes relaciones de actividades en la fase F4 son prácticamente iguales a los valores de las mismas relaciones en la materia en suspensión. Esto nos hace pensar que la principal fuente de estos elementos a la materia en suspensión es la precipitación junto a óxidos amorfos de hierro y manganeso en la superficie de las partículas. Así, un proceso fundamental en estuarios, encontrado frecuentemente en la literatura, es la precipitación de óxidos de hierro y manganeso. En general, se encuentra que existe defecto de isótopos descendientes, con valores de las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ menores de la unidad, en las fases primarias y un exceso de los mismos en las fases secundarias. Este es el resultado de diferentes procesos. Por una parte los procesos de desplazamiento por retroceso alfa dan lugar a la transferencia de elementos descendientes a fases más externas y produciéndose el consecuente defecto en las fases primarias. Por otra parte, la mayor movilidad y solubilidad de isótopos de U y de Ra dan lugar a excesos de ^{234}U y ^{228}Th en fases más externas así como excesos de ^{230}Th y ^{232}Th en fases primarias. Finalmente y junto con el retroceso alfa, la oxidación durante el decaimiento del ^{234}U al estado de valencia +6, más soluble, da lugar a un defecto del mismo en las fases primarias y un exceso del mismo en fases secundarias. Todo ello es lo que se observa al estudiar las diferentes fases de los sedimentos.

Capítulo 10

Apendice

Oxalato ácido de Tamm

Esta formado por oxalato amónico 0.2 M y ácido oxálico 0.2 M a pH=3.0 (28.5 g de $(\text{COONH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 25 g de $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) llevado hasta un litro con agua destilada).

Reactivo de Coffin

Esta formado por citrato sódico 0.175 M y ácido cítrico 0.025 M (51.5 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 5.3 g de $\text{COH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ llevado a un litro con agua destilada).

Reactivo de Morgan

Consiste en acetato sódico 1 M ajustado a pH=5.0 con ácido acético.

Capítulo 11

Referencias

- Alekin y Brazhnikara, 1961. *Gidrokhim. Mater.* 32, 12.
- Aller, Benninger y Cochran, 1980. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 47, 161.
- Aller y Cochran, 1976. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 29, 37.
- Amin, Krishnaswami y Somayajulu, 1974. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 21, 342.
- Anderson y Jenne, 1970. *Soil Sci.* 109, No 3, 163.
- Andrews, 1989. Tesis Doctoral, Universidad de Birmingham.
- Andrews y Kay, 1982. *Earth Planet. Sci. Lett.* 57, 139.
- Aston y Stanners, 1980. *Nature* 103, 27.
- Baestslé, 1991. Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment. Commission of the European Communities, EUR 13262 EN., Nuclear Science and Technology.
- Barker y Johnson, 1964. *U. S. Geol. Surv. Water Supp. Pap.* 1696B.
- Bertine, Chan y Turekian, 1970. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 641.
- Bhat y Krishnaswami, 1969. *Proc. Indian Acad. Sci.* 70, 1.
- Blanchard, 1965. *Journal of Geophysical Research* 70, 4055.
- Blanchard y Oakes, 1965. *Journal of Geophysical Research* 70, 2921.
- Bloch, 1980. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 373.
- Bondiatti, 1974. *Agron. Abstr.* 39.

- Borole, Krishnaswami y Somayajulu, 1977. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5, 743.
- Borole, Krishnaswami y Somayajulu, 1982. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 125.
- Borole, Mohanti, Ray y Somayajulu, 1979. *Proc. Indian Acad. Sci. Vol 88A, Part II*, 161.
- Borrego-Flores y Pendón-Martín, 1988. *Henares, Rev. Geol.* 2, 299.
- Boyle, Edmond y Sholkovitz, 1977. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1313.
- Brannon, Engler, Rose, Hunt y Smith, 1976. En "Proc. Conf. Dredging and its Environmental Effects". Amer. Soc. Civil Eng., New York, 455.
- Brewer, Nozaki, Spencer y Fleer, 1980. *Journal Marine Research* 38, 703.
- Broecker, 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt-Brace-Jovanovich, New York.
- Broecker, Goddard y Sarmiento, 1976. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 32, 220.
- Broecker, Kaufman y Trier, 1973. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 20, 35.
- Burton, 1975. En "Chemical Oceanography", Vol 3, 2nd edition, eds. Riley y Skirrow. Academic Press, London.
- Cherdyntsev, 1955. *Trans 3rd Session Commiss. Determ. Abs. Age Geol. Formns.*, 175. *Izd. Akad. Nauk. SSSR*.
- Chester y Aston, 1981. *Techniques for Identifying Transuranic Speciation in Aquatic Environments*. IAEA, Viena.
- Chung, 1976. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 32, 249.
- Cochran, 1979. *Tesis Doctoral, Universidad de Yale, U.S.A.*
- Cochran, 1982. En "Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems". Cap. 15. Eds: Ivanovich y Harmon. Oxford Science Publications.
- Coffin, 1963. *Can. J. Soil Sci.* 43, 7.
- Cuttell, 1983. *Tesis Doctoral, Universidad de Birmingham. Inglaterra.*
- Descamps y Foulquier, 1988. *Radiation Dosimetry* 24, No 1/4, 143.
- Dooley, Granges y Rosholt, 1966. *Econ. Geol.* 61, 1326.

- Elsinger y Moore, 1980. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 48, 239.
- Elsinger y Moore, 1983. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 64, 430.
- Engler, Brannon y Rose, 1974. 168th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, New York, 17.
- Essien, Sandoval y Kuroda, 1985. *Health Physic*, Vol 48, No 3, 325.
- Figueres, Martin y Thomas, 1982. *Oceanologica Acta* 5, No 2, 141.
- Flynn, 1968. *Anal. Chem. Acta* 43, 221.
- Forstner y Patchineelan, 1976. *Chem. Ztg.* 100, 49.
- Gascoyne, 1982. En "Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems", Cap 2. Eds: Ivanovich y Harmon. Oxford Science Publications.
- García-León, 1983. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- García-León, García-Montañaño y Madurga, 1984. *Int. J. Appli. Rad. Isot.* 35, 195.
- García-León, Manjón, Martínez-Aguirre y Abril, 1990. En "14th Europhysics Conference on Nuclear Physics", Bratislava, Checoslovaquia. Aparecerá en *J. Physics G*.
- García-Montañaño, 1981. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla.
- García-Tenorio, 1983. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla.
- García-Tenorio, García-León, Madurga y Piazza, 1986. *An. Fís.* B82, 238.
- Gibbs, 1973. *Science* 180, 171.
- Guimond y Hardin, 1989. *Radiat. Phys. Chem.* 34, 309.
- Gupta y Chen, 1975. *Environ. Lett.* 10, 129.
- Hanor y Chan, 1977. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 37, 242.
- Hansen, 1970. *Soil Sci.* 110, 31.
- Hetherington, 1978. *Mar. Sci. Commun.* 4, 239.
- Holm, Rioseco y García-León, 1984. *Nucl. Instr. Meth.* 223, 204.
- Horton, 1986. EPA-520/5-79-004, USEPA, Montgomery, Alabama.

- I.G.M.A., 1987. Consejo Asesor del Medio Ambiente, Junta de Andalucía.
- Ivanovich, 1989. Comunicación personal.
- Ivanovich, 1990. Comunicación personal.
- Ivanovich y Alexander, 1987. Comunicación personal.
- Ivanovich y Harmon, 1982 (eds). Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Oxford Science Publications.
- Ivanovich, Longworth, Wilkins, Hasler y Lloyd, 1988. Measurement of effective k_d factors for the Long-Lived Uranium and Thorium isotopes in samples of London Clay (Bradwell) and mudrock (Fulbeck). Harwell Report NSS/R117.
- Key, Stallard, Moore y Sarmiento, 1985. Journal of Geophysical Research 90, No C4, 6995.
- Kigoshi, 1971. Science 173, 47.
- Knoll, 1979. Radiation Detection and Measurement. Eds: J. Wiley and Sons. New York.
- Koster, Leenhouts, van Weers y Frissel, 1985. Science of the total Environment 45, 47.
- Kraemer, 1981. Earth Planet. Sci. Lett. 56, 210.
- Kronfeld, 1974. Earth Planet. Sci. Lett. 21, 327.
- Krynine, 1948. J. Geol. 56, 130.
- Ku, 1976. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 4, 347.
- Ku, Knauss y Mathieu, 1977. Deep Sea Res. 24, 1005.
- Kuroda, Essien y Sandoval, 1984. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry 84, 23.
- Kuroda, Liou, Bonavali, Akridge y Burchfield, 1984. Geochemical Journal 18, 55.
- Lally y Eakins, 1978. Symp. determ-radionuclides environ. bio. mats., CEGB, London.
- Langmuir, 1978. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 547.
- Langmuir y Herman, 1980. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1753.

- Lewis, 1976. Tesis Doctoral, Universidad de Yale. U.S.A.
- Li y Chan, 1979. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 343.
- Li, Ku, Mathieu y Wolgemoth, 1973. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 352.
- Li, Mathieu, Biscaye y Simpson, 1977. *Earth Planet. Sci. Lett.* 37, 237.
- Livingstone, 1963. Prof. Pap. U.S. Geol. Surv. 440-G, 64.
- Lofvendahl, 1991. En prensa.
- Maeda y Windom, 1982. *Marine Chemistry* 11, 427.
- Mangini y Dominik, 1979. *Sedim. Geol.* 23, 113.
- Manjón, Martínez-Aguirre y García-León, 1991. Será publicado en *Nucl. Instrum. Meth.*
- Martin y Meybeck, 1979. *Marine Chemistry* 7, 173.
- Martin, Meybeck y Pusset, 1978a. *Neth. J. Sea Res.* 12, 338.
- Martin, Nijampurkar y Salvadori, 1978b. En "Biogeochemistry of estuarine sediments". Ed: Goldberg, pag. 111. Unesco publications, Paris.
- Martin y Petterson, 1985. En "Measurement of Long-Lived Environmental Radionuclides", Sidney.
- Martin y Whitfield, 1983. En "Trace metals in sea water", Eds: Wong, Boyle, Bruland, Burton y Goldberg. NATO Conf. Ser., Series IV. Marine Sciences 9, 265. Plenum Press.
- Martínez-Aguirre, 1990. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla.
- Martínez-Aguirre y García-León, 1990. En "II International Summer School on Low-Level Measurement of Man-Made Radionuclides in the Environment", La Rabida, Huelva, Spain.
- Martínez-Aguirre y García-León, 1991a. Aceptado para su publicación en *J. Radioanal. Nucl. Chem.*
- Martínez-Aguirre y García-León, 1991b. En "V International Symposium on the Natural Radiation Environment", Salzburg, Austria.
- Martínez-Aguirre, Morón y García-León, 1991. Aceptado para su publicación en *J. Radioanal. Nucl. Chem.*
- Matsumoto, 1975. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 205.

- Matsunami, Mizahota y Mamuro, 1977. Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture 18, 17.
- Matsunami, Mizahota, Mamuro y Tsujimoto, 1978. Hoken Butsuri 13, 193.
- Mays y Mortvedt, 1986. J. Environ. Qual. 15, No 1, 86.
- McKeague y Day, 1966. Can. J. Soil Sci. 46, 13.
- Miyake, Sugimura y Tsubota, 1964. En "The National Radiation Environment". Eds: Adams y Lowder, pag. 39. University of Chicago Press, Chicago.
- Miyake, Saruhashi y Sugimura, 1973. Records of Oceanographic Works in Japon, Vol 12, No 1.
- Miyake, Sugimura y Yasujima, 1972. Papers in Meteorology and Geophysics, 24, No 1, 67.
- Moore, 1967. Earth Planet. Sci. Lett. 2, 231.
- Moore, 1981. Estuarine, Coastal and Shelf Science 12, 713.
- Moore, Bruland y Michel, 1981. Earth planet. Sci. Lett. 53, 391.
- Morón, 1984. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla.
- Morón, Martínez-Aguirre y García-León, 1988. En "International Conference on Environmental Radioactivity in the Mediterranean Area". Ed. SNE-ENS, Barcelona, 111.
- Nissenbaum, 1972. Isr. J. Earth Sci. 21, 143.
- Nissenbaum, 1974. Isr. J. Earth Sci. 23, 111.
- O'Connor y Kester, 1975. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1543.
- Osmond y Cowart, 1976a. Atomic Energy Review 14, 621.
- Osmond y Cowart, 1976b. Geol. Soc. Am. Abst. Prog. 8, 823.
- Osmond y Cowart, 1982. En "Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems", cap. 9. Eds: Ivanovich y Harmon, Oxford Science Publications.
- Paul, Londhe y Pillai, 1980. Natural Radiation Environment III, Vol 2, U. S. Department of energy, 1633.
- Presley, Kolodny, Nissebaum y Kaplan, 1972. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1073.

- Reid, Moore y Sackett, 1979. *Earth Planet. Sci. Lett.* 43, 227.
- Roger y Adams, 1969. *Handbook of Geochemistry*, Ed: Wedepohl Springer-Verlog, Berlín.
- Rona, Gilpatrick y Jeffrey, 1956. *Trans. Am. Geophys. Un.* 37, 697.
- Sackett, Mo y Spalding, 1973. En "Symp. Interact. Radiact. Contam. Const. Mar. Env.", Seattle, Washington, IAEA, Viena.
- Sakuragi, Meason y Kuroda, 1983. *J. Geophys. Res.* 88, 3718.
- Santschi, Li y Bell, 1979. *Earth Planet. Sci. Lett.* 45, 201.
- Schaeffer, 1975. En "Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment", IAEA, Viena, 263.
- Scott, 1968. *Earth Planet. Sci. Lett.* 4, 245.
- Scott, 1982. En "Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems". Cap 8. Eds: Ivanovich y Harmon. Oxford Science Publications.
- Sholkovitz, 1976. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 831.
- Sholkovitz, Boyle y Price, 1978. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, 130.
- Spalding y Sackett, 1972. *Science* 175, 629.
- Strain, Watson y Fong, 1979. *Health Phys.* 37, 779.
- Talvitie, 1972. *Anal. Chem.* 44, 280.
- Tessier, Campbell y Bisson, 1979. *Analytical Chemistry* 51, No 7, 844.
- Thurber, 1962. *J. Geophys. Res.* 67, 4518.
- Toole, Baxter y Thomson, 1987. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 25, 283.
- Tripathi, 1979. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1979.
- Turekian, 1971. En "Impingement of man on the ocean", Ed: Hood, pag 9. John Wiley, New York.
- Turekian y Chan, 1971. En "Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry". Ed: Chester, Academic Press, New York.
- Turekian y Cochran, 1978. En "Chemical Oceanography", 2nd ed., Vol 7. Eds: Riley y Chester, 313, Academic Press, New York.

Turekian, Katz y Chan, 1973. *Limn. Oceanogr.* 18, 240.

UNSCEAR, 1977. *Ionizing Radiation and Biological Effects*. United Nations Scient. Comm. on Effects of Atomic Radiation, New York, 86.

UNSCEAR, 1982. *Ionizing Radiation and Biological Effects*. United Nations Scient. Comm. on Effects of Atomic Radiation. New York, 113.

U. S. Environmental Protection Agency, 1987. *Draft, Background information Document, radionuclide emissions from phosphogypsum stacks-risk assessment*. USEPA, Washington D.C.

van der Heijde, Klijn y Passchier, 1988. *Rad. Prot. Dos.* 24, 419.

Vera Tomé, 1989. *Tesis Doctoral*, Universidad de Extremadura.

Wilson, Webster, Milner, Barnett y Smales, 1960. *Anal. Chim. Acta* 23, 505.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal Jurado por los señores Profesores
de la Facultad de Ciencias, para juzgar la Tesis Doctoral de

ARAUZAZU MARTINEZ AGUIRRE

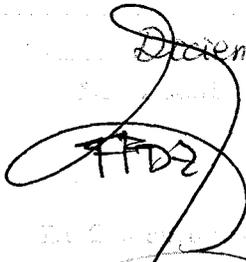
sobre "Radiactividad Natural en Diversos Comparti-
mentos Naturales de Andalucía"

Apto Cum Laude, por
unanimidad

13

Diciembre

91



Q. Madroño

