

Determinación de isótopos
naturales emisores alfa
de uranio y torio en muestras
ambientales y geológicas

M.T. Crespo

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesauro del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M-14226-1995

NIPO: 238-96-001-0

ISSN: 1135-9420

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

400100, 400700

ALPHA SPECTROSCOPY, URANIUM, THORIUM, RADIOCHEMICAL ANALYSIS,
RADIOCHEMISTRY, SAMPLE PREPARATION, ALPHA PARTICLES, ENVIRONMENT,
GEOLOGY

**"Determinación de isótopos naturales emisores alfa de uranio y torio
en muestras ambientales y geológicas"**

Crespo, M.T.
15 pp. 2 figs. 9 refs.

Resumen

Se describe el procedimiento completo de análisis radioquímico utilizado para la determinación por espectrometría alfa de isótopos de uranio y torio en muestras ambientales y geológicas. Se incluyen también los métodos de preparación de fuentes, contaje alfa y análisis de espectros.

**"Determination of natural alpha-emitting isotopes of uranium and thorium
in environmental and geological samples"**

Crespo, M.T.
15 pp. 2 figs. 9 refs.

Abstract

It is described the complete radiochemical procedure used for the determination of uranium and thorium isotopes in environmental and geological samples by alpha spectrometry. Source preparation methods, alpha-counting and spectral analysis are also included.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
1.INTRODUCCIÓN.....	2
2. ANÁLISIS RADIOQUÍMICO	3
2.1 Selección de trazadores	3
2.2 Preparación y concentración de muestras de agua	4
2.3 Preparación y concentración de muestras sólidas	5
2.4 Separación química	5
3.PREPARACIÓN DE FUENTES Y CONTAJE ALFA	6
4.APLICACIONES	7
5. CONCLUSIONES	9
6.REFERENCIAS	9

DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS NATURALES EMISORES ALFA DE URANIO Y TORIO EN MUESTRAS AMBIENTALES Y GEOLÓGICAS.

M.T. Crespo

Metrología de Radiaciones Ionizantes. Dirección de Tecnología. CIEMAT

1.INTRODUCCIÓN

Existen tres isótopos naturales de uranio, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , los tres emisores de radiación alfa. ^{238}U y ^{235}U encabezan las series radiactivas del uranio y actinio, respectivamente, mientras que el ^{234}U se ha formado por desintegración del ^{238}U , vía dos nucleidos intermedios de vida corta, ^{234}Th y ^{234}Pa .

De los isótopos naturales del torio, ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th son emisores alfa. El ^{232}Th forma la serie radiactiva del torio, siendo el ^{228}Th otro componente de esta serie. El ^{230}Th pertenece a la serie del uranio y es el primer descendiente del ^{234}U .

En un sistema aislado, los nucleidos hijos de los cabezas de series radiactivas están presentes en una concentración que viene determinada por la concentración de sus padres y por el tiempo que el sistema ha permanecido aislado a la migración de nucleidos (Ivanovich y Harmon, 1992). Así es posible que las actividades de los nucleidos hijos, cuyos periodos sean más cortos, se igualen a la del padre, es decir, se alcance el equilibrio secular. En el caso que nos ocupa esto significaría que el ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th estarían en equilibrio en un sistema aislado con una antigüedad de unos pocos millones de años y tan solo serían necesarios unas decenas de años para conseguir el equilibrio entre el ^{232}Th y el ^{228}Th . Sin embargo, esto raramente ocurre en ambientes geológicos dinámicos donde el equilibrio entre padres e hijos puede perderse, siendo este proceso función de sus diferentes propiedades químicas y de sus respectivos periodos. La consecuencia inmediata es que para conocer las condiciones reales de un sistema y poder interpretar los fenómenos que causan este fraccionamiento entre los componentes de una serie radiactiva, en las matrices naturales debe hacerse la determinación de cada nucleido sin asumir supuestos estados de equilibrio.

La espectrometría alfa es una técnica que permite determinar de forma precisa los isótopos de uranio y torio de una muestra, incluso cuando están presentes en muy bajos niveles de concentración (Blanco et al.,1993; Aceña et al.,1994). Sin embargo, a diferencia de otros tipos de radiaciones más penetrantes que requieren para su detección un tratamiento mínimo de las muestras, la espectrometría alfa implica la preparación de fuentes radiactivas de espesor fino y homogéneo. Para ello es necesario extraer de la matriz una cantidad suficiente de los radionucleidos a determinar y con un rendimiento conocido para hacer una determinación cuantitativa. Cuando los radionucleidos de interés emiten partículas alfa próximas en energía y son isótopos de elementos distintos es necesario también hacer una separación por elementos para evitar en lo posible las interferencias espectrales.

A continuación se describe el proceso completo de análisis radioquímico que se emplea en la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT para la determinación de uranio y torio en muestras de aguas naturales y materiales geológicos (suelos, sedimentos, arcillas, minerales, etc) así como los métodos de preparación de fuentes y análisis espectral.

2.ANÁLISIS RADIOQUÍMICO

Un procedimiento completo de análisis radioquímico para la determinación de emisores alfa consta de varios pasos previos a la preparación de fuentes y contaje de las mismas. Estos pasos son: selección de trazadores, preparación de la muestra, concentración y separación radioquímica. La diferencia en el tratamiento de muestras líquidas y sólidas se encuentra en los pasos de preparación y concentración ya que, generalmente, el paso de separación química es común a ambos tipos de muestras.

2.1.Selección de trazadores.

En el análisis radioquímico es necesario someter a las muestras a diversos tratamientos para aislar los isótopos de interés, tratamientos que, en general, implican pérdidas. Por este motivo, antes de iniciar cualquier proceso en el que se puedan producir estas pérdidas, debe añadirse a la muestra una cantidad conocida de un determinado nucleido que tenga las mismas propiedades físico-químicas que los radionucleidos a determinar y que, en principio, no esté presente en la muestra original, al que se denomina trazador. De la relación entre la cantidad de trazador existente en la fuente radiactiva tras el análisis y de la cantidad inicialmente añadida, se determina el rendimiento global de todas las manipulaciones a las que se ha sometido la muestra.

Para la medida del uranio natural podría utilizarse como trazador cualquiera de los isótopos emisores alfa artificiales de uranio: ^{230}U , ^{232}U , ^{233}U y ^{236}U . Sin embargo, o por tener un período de semidesintegración muy corto (^{230}U) o por presentar emisiones alfa con energías muy próximas a las de los isótopos del uranio natural (^{233}U y ^{236}U), el que mejores características reúne y el que se recomienda para ser empleado como trazador es el ^{232}U .

Para la determinación de los emisores alfa del torio podría emplearse como trazador el ^{229}Th . El principal inconveniente del ^{229}Th , y que lo desaconseja como trazador, es el elevado número de emisiones alfa que presenta, alguna de las cuales se encuentran muy cercanas en energía a las que corresponden al ^{230}Th . Por ello, se recomienda aplicar el denominado método del patrón interno (Aceña et al., 1986), con el cual se puede emplear como trazador cualquiera de los isótopos naturales del torio incluidos en la muestra (^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th). Con este método debe realizarse el análisis de dos alícuotas de la muestra, una con trazador y otra sin trazador. De la muestra sin trazador se determinan las relaciones de actividad entre los distintos isótopos en la muestra original y así se pueden hacer las correcciones adecuadas en la muestra trazada. Cuando se hagan determinaciones de uranio y torio en una misma muestra, puede utilizarse la solución trazadora de ^{232}U para la determinación de los isótopos de ambos elementos. Para ello, se emplea como trazador en la determinación del torio el ^{228}Th que acompaña al ^{232}U como primer descendiente. Si la solución está suficientemente envejecida (~20 años), el ^{228}Th se encuentra en equilibrio secular con su padre ^{232}U , de forma que se añade a la muestra la misma actividad de ambos nucleidos. Una discusión del método del patrón interno con los criterios para la selección del trazador y su actividad puede encontrarse en Jurado Vargas et al. (1995).

2.2.Preparación y concentración de muestras de agua.

Al finalizar un muestreo, el agua filtrada destinada al análisis radioquímico debe acidificarse a pH 1 con ácido nítrico o clorhídrico para preservarla durante el almacenaje del crecimiento de material biológico y de la formación por parte de muchos elementos metálicos de hidróxidos insolubles que puedan depositarse sobre las paredes del recipiente.

El paso de concentración va a depender del volumen de muestra con el que se vaya a trabajar. Para muestras de volumen reducido (<0,5 l) es suficiente la evaporación a sequedad en placa calefactora o bajo lámpara. En muestras de mayor volumen se recurre a la precipitación de un compuesto insoluble, normalmente hidróxido de hierro, que arrastre por coprecipitación al uranio y torio. Para ello, se añade a la muestra portador Fe^{3+} , siendo suficientes 15 mg de hierro por cada litro de muestra. A continuación, se añade amoníaco mientras se agita hasta alcanzar un pH de 8-9. El precipitado de hidróxido de hierro que se forma se deja sedimentar, enfriando si es posible para favorecer la floculación. Se elimina el líquido sobrenadante y se centrifuga para recoger el precipitado

que se disuelve en unos 5-10 ml de HCl 8N para extraer el hierro en un embudo de decantación con un volumen igual de diisopropiléter. Se repite la extracción dos o tres veces hasta la completa eliminación del hierro y la fase acuosa se lleva a sequedad para continuar con el proceso de separación química

2.3.Preparación y concentración de muestras sólidas.

El procedimiento que se describe a continuación se refiere a muestras sólidas no biológicas y es adecuado para suelos, sedimentos, arcillas, rocas, minerales, etc.

La muestra debe ser secada, triturada, homogeneizada y tamizada al tamaño adecuado. Si contiene materia orgánica se calcina en un horno a 450°C durante varias horas.

El paso fundamental de la determinación de uranio y torio en muestras sólidas se encuentra en la disolución de las muestras. Es necesario obtener una disolución completa con el fin de evitar que se pierda actividad debida a estos isótopos en cualquier residuo insoluble que permanezca tras el tratamiento. De esta forma no se cometen errores en las determinaciones cuantitativas y en las relaciones de actividad, que podrían falsearse si se produce fraccionamiento isotópico debido a los reactivos.

Los métodos más comunes de disolución de muestras sólidas son la digestión ácida y la fusión. Esta última es muy laboriosa ya que la elección de los fundentes debe hacerse de acuerdo con la composición de la muestra y se introducen elementos adicionales que dificultan el proceso siguiente de separación química. La digestión ácida clásica en cápsulas abiertas de teflón con mezclas de ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico es lenta, se consumen volúmenes importantes de ácidos y no suele conducir a buenos resultados si la muestra contiene resistatos altamente insolubles. Más efectivo es el ataque ácido en reactores a presión y muy rápido si se emplean digestores de microondas que en pocos minutos permiten repetir varios ciclos de ataque hasta conseguir una disolución completa de las muestras. Tras la disolución, se lleva la muestra a sequedad para ponerla en el medio adecuado para el paso siguiente.

2.4.Separación química.

Como se ha dicho anteriormente, el método de separación química es el mismo para las muestras de agua y sólidas y se basa en el distinto comportamiento de los diferentes elementos en las resinas cambiadoras de iones.

El residuo sólido procedente de la concentración de la muestra líquida o de la disolución de la muestra sólida se disuelve en un pequeño volumen (10-20 ml) de HCl 9N. Se pasa a través de una columna de cambio iónico (10 cm longitud, 1 cm diámetro interno) conteniendo resina aniónica

Dowex 1X8, 100-200 mallas, previamente acondicionada a este medio. En estas condiciones el uranio queda retenido en la columna mientras que el torio pasa sin retenerse. Se lava la columna con 100 ml de HCl 9N que se recogen junto con la solución inicial para la purificación del torio. Se eluye el uranio de la columna con 100 ml de HNO_3 7,2M, desechando los primeros 25 ml que contienen trazas de hierro pertenecientes a la propia muestra o procedentes del paso de concentración de las muestras líquidas. La fracción del uranio se lleva a sequedad para la posterior preparación de la fuente radiactiva. La solución que contiene el torio se lleva a sequedad, se disuelve en un pequeño volumen de HNO_3 8M y se pasa por una columna de idénticas dimensiones a la anterior conteniendo la misma resina pero acondicionada a este nuevo medio. El torio queda retenido en la columna que se lava con 100 ml de HNO_3 8M. Se eluye el torio con 100 ml de HCl 10N y esta fracción se lleva a sequedad para la preparación de la fuente.

3.PREPARACIÓN DE FUENTES Y CONTAJE ALFA

Para la preparación de fuentes de uranio y torio se ha seleccionado el método propuesto por Hallstadius (1984) para la electrodeposición de actínidos por presentar altos rendimientos y buenas resoluciones en energía. Las electrólisis se realizan en medio sulfúrico, introduciéndose sulfato sódico para evitar la adsorción de los actínidos en las paredes de la célula electrolítica. Las células que se emplean son de material polietileno, con cátodo de acero inoxidable pulido al espejo de 25 mm de diámetro y empleando como ánodo un hilo de platino colocado en espiral que ocupa un área aproximada de $1,5 \text{ cm}^2$. El método de Hallstadius se ha modificado ligeramente de acuerdo con el trabajo de Vera Tomé y Martín Sánchez (1991) con el objeto de mejorar la resolución espectral. Así, en el método de Hallstadius se utilizan $0,52 \text{ A/cm}^2$ de densidad de corriente, 5 mm de distancia entre electrodos y 1 h de tiempo de electrodeposición. Estas condiciones se han cambiado a $0,40 \text{ A/cm}^2$, 10 mm de separación y 40 minutos de electrólisis.

Las fuentes se han medido en cámaras alfa TENNELEC TC 257 con detectores PIPS de CANBERRA de 450 mm^2 de área activa.

Los espectros que se obtienen siguiendo los métodos que se presentan en este trabajo suelen ser de suficiente calidad como para poder obtener resultados de la composición isotópica de la muestra determinando directamente el área de cada pico o grupo de picos en el espectro. Sin embargo, si por fallos en el proceso de separación química las fuentes resultan de peor calidad y los picos del espectro presentan colas de baja energía, deben realizarse algunas correcciones. En estos casos, se ha empleado el método desarrollado por Vera Tomé y Martín Sánchez (1989,1990) para el análisis de espectros de uranio natural.

Para el análisis de los espectros de uranio y torio, independientemente de la necesidad en ocasiones de hacer correcciones por colas de baja energía, hay que tener en cuenta unas consideraciones generales:

- Aunque el ^{224}Ra no se electrodeposita por el método de Hallstadius, las emisiones del ^{224}Ra aparecen en el espectro del torio. Este nucleido procede de la desintegración alfa del ^{228}Th presente en la muestra y crece rápidamente en la fuente como consecuencia de su corto período de semidesintegración ($\sim 3,7$ días). Aunque su emisión más intensa ($\sim 95\%$) se encuentra suficientemente alejada del pico de mayor energía del ^{228}Th , su emisión de menor energía ($\sim 5\%$) cae bajo el pico principal del ^{228}Th y debe hacerse esta corrección midiendo el pico principal del ^{224}Ra y corrigiendo por la razón de ramificación las cuentas del ^{228}Th .
- Si algo de ^{228}Th aparece en los espectros de uranio, su emisión menos energética ($26,7\%$) cae bajo el área del trazador ^{232}U . Esta contribución debe ser tomada en cuenta y para ello se mide la emisión principal del ^{228}Th y se corrige por la razón de ramificación para obtener las cuentas correspondientes únicamente al ^{232}U .
- Del mismo modo que en los casos anteriores se actúa cuando algo de uranio aparece en los espectros de torio. En este caso, la emisión de baja energía del ^{234}U puede aparecer bajo las emisiones del ^{230}Th , haciendo necesario medir la emisión principal del ^{234}U y corregir las cuentas del ^{230}Th por la razón de ramificación.

4. APLICACIONES

Los métodos de análisis radioquímico y contaje alfa que se han descrito en este trabajo, se han aplicado a distintas muestras naturales, agua y sólidos, procedentes en su mayoría de El Berrocal (Toledo, España). Las muestras de agua se obtuvieron de sondeos obturados a distintas profundidades y los sólidos estudiados han sido granitos sanos o de referencia, granitos con distinto grado de alteración supergénica y rellenos fisurales con elevado contenido de material arcilloso. En todas estas muestras se han determinado los contenidos en isótopos naturales emisores alfa de uranio y torio, así como las relaciones de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ para conocer los estados de equilibrio o desequilibrio entre los componentes de las series radiactivas naturales.

En la Figura 1 se presenta un espectro típico de uranio natural, con trazador ^{232}U , perteneciente a una muestra de granito en la que la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es de la unidad como corresponde a un sistema cerrado que no ha sufrido ningún proceso de alteración. La Figura 2 corresponde al espectro de torio de la misma muestra, habiéndose utilizado el ^{228}Th procedente del ^{232}U como trazador. En este espectro se aprecia la presencia de uranio como consecuencia de la incompleta separación química uranio-torio y las interferencias espectrales que se describen en el apartado anterior.

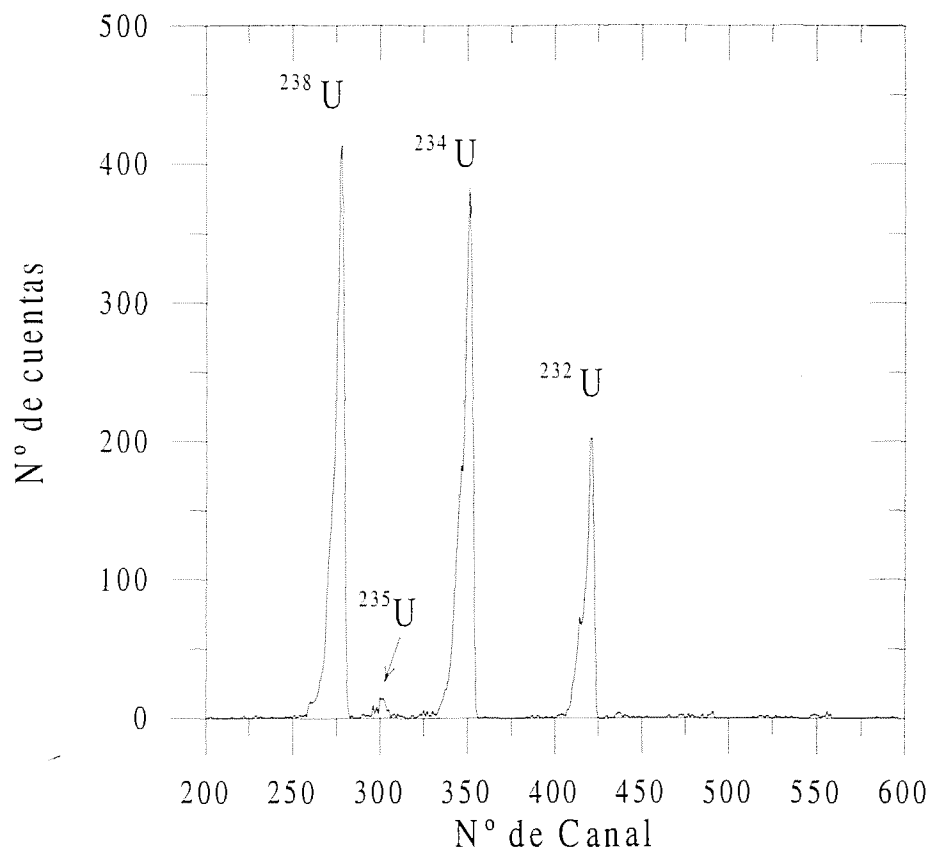


FIGURA 1. Espectro de uranio natural con trazador ^{232}U

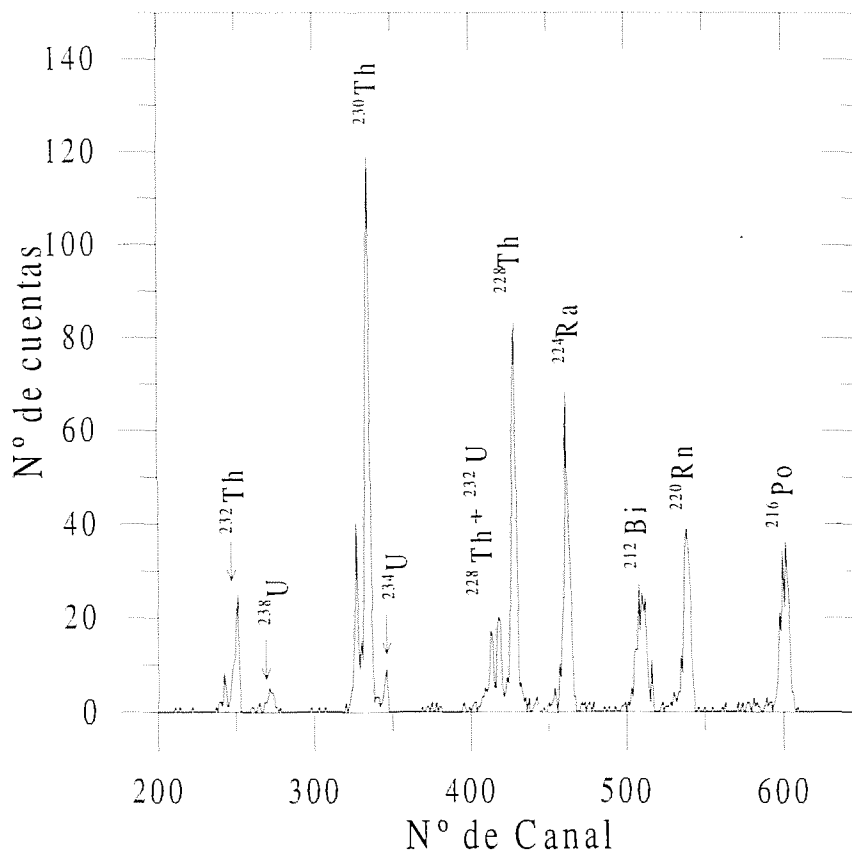


FIGURA 2. Espectro de torio natural contaminado con uranio

5.CONCLUSIONES

Los métodos de análisis radioquímico que se presentan en este trabajo permiten la separación de bajas concentraciones de isótopos naturales de uranio y torio en muestras ambientales y geológicas. El proceso de separación, unido a un método adecuado de preparación de fuentes radiactivas, minimiza los inconvenientes del análisis de los espectros alfa en los que únicamente se tienen que efectuar correcciones sencillas basadas en las razones de ramificación de los distintos nucleidos.

6.REFERENCIAS

Aceña, M.L., García-Toraño, E., Crespo, M.T.: Espectrometría de Radiación Alfa. Instituto de Estudios de la Energía (1986).

Aceña, M.L., Crespo, M.T., Galán, M.P., Gascón, J.L., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 339, 302 (1994).

Blanco, M., Cerdá, V., Casas, M. (eds): Contaminación radiactiva. Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales, Palma de Mallorca (1993).

Hallstadius, L., Nucl. Instr. Meth. 223, 266 (1984).

Ivanovich, M., Harmon, R.S. (eds): Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences (2nd Edition). Clarendon Press, Oxford (1992).

Jurado Vargas, M., Martín Sánchez, A., Vera Tomé, F., J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 196, 345 (1995).

Vera Tomé, F., Martín Sánchez, A., Nucl. Instr. Meth. A 276, 289 (1989).

Vera Tomé, F., Martín Sánchez, A., Nucl. Instr. Meth. A 295, 450 (1990).

Vera Tomé, F., Martín Sánchez, A., Appl. Radiat. Isot. 42, 135 (1991).

