

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**Caracterización radioquímica y mineralógica de los
desechos de la industria BAUXILUM (Estado Bolívar)**

Trabajo especial de grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br: Ramsés Lessman
Yépez para optar al título de Licenciado
en Geoquímica

Caracas, marzo 2018

Yo, profesor **Santiago Marrero**, investigador del centro de investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el profesor **Haydn Barros**, investigador del Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar, certificamos que el presente Seminario de Investigación, titulado:

“Caracterización radioquímica y mineralógica de los desechos de la industria BAUXILUM (Estado Bolívar).”

Que presenta el Br. **Ramses Lessman** para aspirar al título de Licenciado en Geoquímica, se está realizando en el Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante los años **2017** y **2018**, y con esta fecha autorizamos su presentación. Caracas, **04 de abril** de **2018**

Dr. Haydn Barros
(LFN-USB)

Dr. Santiago Marrero
(ICT-UCV)

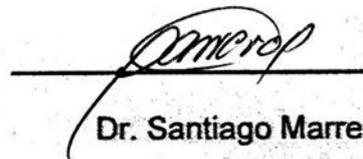
ACTA

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado: **"Caracterización radioquímica y mineralógica de los desechos de la industria BAUXILUM (Estado Bolívar)"**, presentado por el bachiller Ramsés Lessman Yépez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de licenciado en Geoquímica.



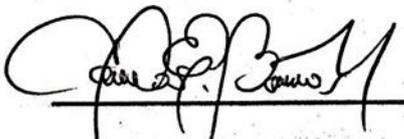
Dr. Haydn Barros

(Tutor)



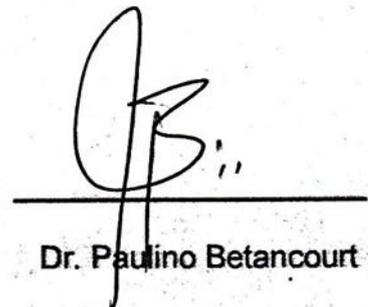
Dr. Santiago Marrero

(Tutor)



Dr. Carlos Barrios

(Jurado)



Dr. Paulino Betancourt

(Jurado)

Agradecimientos

- Primero que nada, agradezco a mis padres (Aimara y Bruno) ya que en este gran viaje del conocimiento que empezó hace tantos años me han dado las herramientas para conseguir mis metas, no podría estar en una mejor familia.
- A el OIEA, todo el personal del LFN-USB, El personal del ICT.
- A mis tutores Haydn y Santiago ya que ellos fueron cruciales en esta etapa de mi vida, y que gracias a su gran sabiduría y vocación para enseñar me enseñaron muchísimo, lo cual les estaré eternamente agradecidos.
- A mis profesoras favoritas (Elisa Ochoa, Laura Torres y Katia Reategui).
- A mis familiares primero a mis abuelos que, aunque ya no están conmigo en cuerpo (excepto mi abuela Hilda que aún vive), todos están conmigo en espíritu y me acompañan en cada paso que doy, a mis tíos tantos los de sangre como los que me ha regalado la vida, especialmente a mi tío cojuelo por su apoyo económico y moral aunque no estás en este mundo te llevo a cada minuto, también a mi tío Gaston (que aunque no es de mi sangre nos apreciamos como tal), me incentivó a tomar la carrera científica.
- A mis primos que al ser hijo único funcionaron en cada momento como mis hermanos, tanto los que llevan mi sangre, como los que la vida me ha regalado.
- A mis amigos y como digo mis hermanos de otras madres (Jose Antonio, Gabriel García, Giamluis, Leroy, Oscar, Mikel, Orlando, Luis Gerardo (QEPD), Alfredo Saavedra, Randall, Ana, Viviana Rodriguez y Massi, Rebeca, Rossana, Gerald, Fidel, Manuel, Pofe, El gocho, Ruth, Marlyn, Naival, Anais, Guillermo, Ponketo, Cristo).
- A Raidir Newman debo agradecerle especialmente ya que me ayudaste a encaminar mi andar y a que me enfocara en ser mejor y en culminar mi carrera asi que en este logro eres muy importante.
- Por último y no por eso menos importante a mis pris que me ayudaron de forma activa en mi Tesis (Isis, Chu, Robert, Jhosnel, Gabriela y Daniela) mil gracias por ayudarme a culminar este sueño.

Resumen

La industria BAUXILUM, ubicada al norte del estado Bolívar en Venezuela, es una empresa dedicada a la extracción de alúmina (por medio del proceso Bayer) a las bauxitas provenientes de la mina Los Pijiguaos y que genera millones de toneladas de desechos, entre los cuales se encuentran principalmente las arenas y los lodos rojos. Los mismos poseen propiedades fisicoquímicas como un alto pH (superior a 12) y un enriquecimiento significativo en radioisótopos como el ^{238}U y ^{232}Th , haciendo que estos lodos representen un pasivo ambiental con un grado de riesgo potencialmente alto, tanto de exposición de los trabajadores a la radiación o a su alta alcalinidad, como de contaminación ambiental.

En esta investigación se concluyó que los lodos rojos poseen un elevado nivel de radiactividad, por lo que entran en la categoría NORM. Se descubrió también que estos desechos producidos por BAUXILUM poseen una cantidad importante de Fe y Ga. Por otra parte, las arenas rojas poseen un grado de radioactividad menor, lo que imposibilita que sean considerados material NORM. Sin embargo, el contenido de radiactividad es suficiente como para limitar su uso en la industria de la construcción (utilizando mezclas con materiales menos radiactivos).

Para caracterizar estos desechos se utilizaron cuatro técnicas analíticas distintas: mediante la **Espectrometría Gamma de Alta Resolución** se cuantificaron las actividades de los isótopos más importantes de las cadenas de desintegración de los radioisótopos nombrados. Con la técnica de **Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total** se realizó el análisis elemental de las muestras anteriormente mencionadas y, por último, también se analizaron

los desechos mineralógicamente por **Difracción de Rayos X** y **Microscopía Electrónica de Barrido**.

Palabras Claves: Radiactividad, Espectrometría Gamma, NORM, Lodo Rojo, Proceso Bayer

Índice

1.1 Introducción:	1
1.2 Planteamiento del problema:	2
1.3 Objetivos:	5
1.3.1 Objetivo general:	5
1.3.2 Objetivos específicos:	5
1.4 Justificación:	6
2. Marco teórico:	6
2.1 Isótopo:	6
2.2 Radiactividad:	7
2.3 Tipos de desintegración radiactivo:	8
2.3.1 El Desintegración Alfa (α):	8
2.3.2 Desintegración beta (β):	9
2.3.3 Rayos Gamma (γ):	10
2.4 Radionúcleos naturales:	10
2.4.1 Uranio:	10
2.4.2 Torio:	13
2.4.3 Potasio:	15
2.4.4 Radio:	16
2.4.5 Radón:	17
2.5 Límites de actividades:	17
2.5.1 Materiales de uso no restringido:	19
2.5.2 Materiales de uso restringido:	19
2.5.3 Materiales prohibidos:	19
2.6 Granitos:	20
2.7 Meteorización:	21
2.8 Bauxita:	21
2.8.1 Composición de la bauxita:	22
2.9 Proceso Bayer:	22
2.9.1 Digestión de la bauxita:	23
2.9.2 Clarificación del licor:	24
2.9.3 Precipitación del hidrato de alúmina:	24
2.9.4 Calcinación de la alúmina:	25
2.9.5 Residuos:	26

3. Marco geológico regional:	27
3.1 Provincia de Guayana:	27
4 Técnicas de análisis:	28
4.1 Espectrometría Gamma de alta resolución:	28
4.2 Difracción de Rayos X (DRX):	30
4.3 Fluorescencia de Rayos X (TXRF):.....	33
4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM):.....	35
5 Antecedentes:	38
6 Zona de estudio:	39
7 Metodología:	41
7.1 Etapa de Precampo:	41
7.2 Etapa de Campo:	41
7.3 Población y muestra:	43
7.4 Etapa de Laboratorio:	43
7.4.1 Espectrometria gamma de alta resolución:	44
7.4.2 Determinación de fases minerales por DRX:	45
7.4.3 Analisis mineralogico por microscopía covencional y electrónica:	45
7.4.4 Análisis químico por TXRF:.....	45
8. Resultados:	47
8.1 Analisis por microscopio petrográfico y con (DRX)	48
8.1.1 Lodo Rojo.....	48
8.1.2 Incrustación de tanque	50
8.1.3 Arenas rojas	53
8.1.4 Costra Exterior	54
8.1.5 Bauxita	57
8.2 Análisis de microscopía electrónica	59
8.2.1 Costra de tubería	59
8.2.2 Incrustaciones de Tanque	61
8.2.3 Arenas Rojas	65
8.2.4 Bauxita	69
8.2.5 Lodos Rojos.....	72
8.3 Espectrometría Gamma de alta resolución	75

8.3.1 Caso Bauxita – Lodo rojo	78
8.3.2 Caso Bauxita – Arena roja	80
8.3.3 Costras de tubería	81
8.3.4 Incrustación de tanque	82
8.3.5 Actividades de los lodos rojos:.....	82
8.3.6 Actividad de las arenas rojas	85
8.3.7 Actividad de la bauxita.....	86
8.4 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total	90
8.5 Espectrometría Gamma y legislación China:	99
8.6 Comparación con Norma de OIEA con la expuesta por Liu y colaboradores para legislación china:	104
8.7 Microscopía electrónica de barrido, Fluorescencia de Rayos X por reflexión total y Espectrometría Gamma de alta resolución:.....	105
9 Conclusiones y recomendaciones	108
10 Bibliografía.....	112

1.1 Introducción:

La alúmina es una materia prima indispensable para el desarrollo de las naciones debido a que el aluminio tiene diversos usos por sus propiedades. Este recurso se obtiene de manera masiva a partir del tratamiento de bauxita en un proceso mundialmente conocido como Bayer en honor a su creador, Karl Bayer (Rubinos, 2008).

Venezuela es un país productor de aluminio y la mina de bauxita de Los Pijiguaos, en la región occidental del estado de Bolívar, es la única fuente de este agregado de minerales actualmente explotada en el país. Desde que la minería comenzó en 1987, la producción total de bauxita bruta ha ascendido a más de 43 Millones de toneladas (Mt), con una producción anual que ya para el año 2002 era cercana a los 5 Mt. Las reservas probadas y probables son de alrededor de 570 Mt, (Meyer 2002).

La bauxita es el material residual que se origina de la meteorización de rocas félsicas de grano grueso como los granitos. Durante este proceso de meteorización se liberan algunas especies químicas solubles (calcio y sodio, por ejemplo) lo que enriquece el producto final con otras especies menos móviles geoquímicamente, como el hierro y el aluminio, la meteorización provoca principalmente la formación de oxihidróxidos. Durante este proceso también hay un enriquecimiento en elementos radiactivos, los cuales fueron el objeto de estudio de este trabajo.

Durante la extracción de alúmina, este agregado de minerales es procesado mediante el proceso Bayer: se separa la alúmina del resto de la bauxita lo que provoca que elementos radioactivos sufran un nuevo enriquecimiento en los

residuos generados por el proceso. El residuo resultante es conocido como lodo rojo. Vale destacar que, desde el punto de vista de volumen, los lodos rojos generados representan una gran cantidad de material que es almacenado como pasivo ambiental (entre una y dos toneladas por cada tonelada de alúmina producida) y que es riesgoso por su elevado pH. Es por esto que muchos estudios apuntan a la reutilización del lodo con el doble objetivo de aprovechar este material y aliviar el riesgo que representa su acumulación en grandes volúmenes para los sistemas aledaños.

Uno de los posibles usos que se han planteado para aprovechar los lodos rojos de la BAUXILUM, es la fabricación de ladrillos para construcción de viviendas, por lo que conocer las fases minerales y en qué cantidad se encuentran los elementos radiactivos en estos lodos es de vital importancia. Por otro lado, la consecuencia de la exposición a radiaciones ionizantes provenientes de estos desechos podría ser perjudicial a la salud humana. A pesar de que se han realizado estudios en esta área (J'anos Somlai, et al., 2007) no se conoce con precisión a qué minerales se asocian principalmente esos radionúcleos, información que es menester conocer para su aislamiento o para lograr el aprovechamiento posterior de este residuo, de acuerdo con los criterios básicos de seguridad radiológica.

1.2 Planteamiento del problema:

La bauxita extraída en la mina de Los Pijiguaos es transportada a la planta de BAUXILUM en Puerto Ordaz, donde la alúmina de dicho agregado de minerales es extraída por medio de sosa cáustica en el proceso Bayer (NaOH). Dicho

procedimiento genera dos residuos sólidos principales. El primer residuo es una fase gruesa que está compuesta principalmente por cuarzo denominada arena roja y el segundo residuo es una fracción fina, la cual está constituida por óxidos de hierro y titanio. Este último residuo también tiene un pH superior a 11 (Snars,2009). Aunado a estos dos residuos, durante el procedimiento se forman de manera espontánea dos tipos de incrustaciones, aunque en mucho menor proporción: una en las tuberías en contacto con los lodos y otra en los tanques que contienen los licores que fueron usados en el proceso Bayer.

Las bauxitas en general poseen radiactividades que no producen mayores riesgos radiológicos que pudieran afectar la salud. Sin embargo, luego de pasar por el proceso Bayer y al ser extraída la alúmina durante el procedimiento, se produce la concentración de radionúcleos, como ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K .

Los lodos rojos de otros lugares del mundo como Jamaica, Australia o Grecia poseen una concentración considerable de elementos relativamente poco comunes en el planeta tierra como lo son el U, Th, Zr y Ga, superando la concentración cortical promedio (Atasoy, 2007), los cuales pueden ser aprovechados económicamente. En el caso de los radioisótopos naturales y sus productos de desintegración, éstos pueden ser perjudiciales para los organismos en contacto con los residuos, tanto líquidos como sólidos. Aunado a esto, poseen entre su cadena de desintegración el Rn, elemento que también es radioactivo y que se presenta en estado gaseoso. La exposición a dicho gas noble, principalmente al ser inhalado, incrementa los riesgos radiológicos asociados con el mismo.

Las arenas duplican la radiactividad con respecto a la bauxita mientras que los lodos la triplican, lo que hace que hace que estos últimos sean

considerados como Materiales Radiactivos de Origen Natural - NORM, por sus siglas en inglés - (Cuccia, Oliveira y Rocha, 2011).

Tanto la Bauxita como los residuos del proceso Bayer tienen como principal fase mineral la gibbsita, cuarzo, goethita, hematita, anatasa, rutilo e illita (Meyer 2002).

Actualmente los desechos de la producción de alúmina no son usados, por lo que se presentan como un pasivo ambiental que implica un riesgo tanto a la salud de las poblaciones como a la flora y fauna aledañas a los sitios de almacenamiento: los patios de la propia industria BAUXILUM. A este problema se le suma el hecho de que posiblemente el uso de este material sea la fabricación de bloques de construcción, lo que podría presentar un riesgo radiológico para los habitantes de las viviendas construidas con estos ladrillos. Por consiguiente, surgen las siguientes interrogantes:

¿En qué proporción se encuentran los principales isótopos radiactivos, así como de los elementos de interés económico en los desechos de la industria BAUXILUM?

1.3 Objetivos:

1.3.1 Objetivo general:

- Determinar a qué desechos de la industria BAUXILUM se encuentran asociados los principales radioisótopos naturales (^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K) y los elementos químicos de interés (Fe, Ti y Ga), cuantificar sus correspondientes concentraciones y en qué fase mineral mayoritaria se encuentra.

1.3.2 Objetivos específicos:

- Realizar una caracterización mineralógica de las muestras de bauxita, lodos rojos, arenas rojas, costra de tubería e incrustación de tanque mediante técnicas convencionales (lupa binocular, DRX, SEM).
- Hacer una caracterización elemental de muestras de bauxita, lodos rojos y arenas rojas, costra de tubería e incrustación de tanque mediante técnicas convencionales (SEM, TXRF).
- Determinar la concentración de radiactividad de los principales radioisótopos de las cadenas de ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K en los lodos y arenas rojas utilizando Espectrometría Gamma de alta resolución.
- Estimar los riesgos radiológicos de los desechos en función a la radiactividad de los mismos, en el caso de su uso como aditivos en materiales de construcción.
- Determinar el factor de enriquecimiento de U, Th, Ti, Ga y Fe en los casos de lodos rojos-bauxita y arenas rojas-bauxita, asociados al proceso Bayer, para la posible utilización de los depósitos de BAUXILUM de como yacimiento artificial.

1.4 Justificación:

Los lodos rojos son un pasivo ambiental que reviste un elevado riesgo ocupacional y ambiental debido a sus características fisicoquímicas como, por ejemplo, su radiactividad y su alcalinidad. Este problema se agrava debido a su cercanía con el río más grande del país: El Orinoco.

En este trabajo se identificarán las distintas fases minerales presentes en dicho material, así como la composición elemental de dichos lodos para relacionar estos dos datos e investigar a qué minerales se encuentran asociados los principales elementos químicos y a qué desechos están asociados principalmente los radioisótopos naturales.

Estos conocimientos contribuirán a caracterizar mejor las principales fuentes de radiactividad, para que posteriormente puedan ser separadas del lodo rojo, procesadas mediante métodos físicos o químicos, y que estos subproductos industriales puedan ser usados como materiales de construcción, materia prima para extracción de minerales u otros usos, y así poder reducir de una forma eficaz el gran volumen de desechos del proceso de producción de alúmina.

2. Marco teórico:

A continuación, se abordarán una serie de conceptos, definiciones y explicaciones de procesos, necesarios para el entendimiento cabal del presente trabajo:

2.1 Isótopo:

Del griego *Iso* (“igual”) y *topo* (“lugar”): “mismo lugar”. Refiere a los átomos que tienen un mismo lugar en la tabla periódica de los elementos. La identidad

de los átomos viene gobernada por el número de protones en su núcleo por lo que los isótopos no son más que átomos que poseen el mismo número atómico pero diferente número másico. La definición de número másico viene dada por la suma tanto de neutrones como de protones en el núcleo atómico. Ya mencionado esto podemos decir que los isótopos difieren entre sí por la cantidad de neutrones en su núcleo, como por el ejemplo: Hidrógeno (1_1H), Deuterio (2_1H) y Tritio (3_1H) (Chang, 2002).

2.2 Radiactividad:

Es un fenómeno espontáneo, estocástico y generalmente exoenergético en el que un núcleo atómico cambia de estado energético o incluso se transforma en un núcleo diferente. Este proceso puede venir acompañado de la emisión de radiación ionizante, en forma de partículas nucleares o radiación electromagnética (fotones) de alta energía.

Las radiaciones ionizantes procedentes de un núcleo atómico, debido a la radiactividad, comprenden principalmente cuatro tipos generales: **electrones rápidos**, que incluyen partículas beta (positivas o negativas) emitidas en la desintegración nuclear, **partículas cargadas pesadas**, denotan una categoría que abarca todos los iones energéticos con una unidad de masa atómica o más grandes, tales como partículas alfa, o productos de fisión, **radiación electromagnética**, fundamentalmente rayos gamma que se originan a partir de transiciones dentro del mismo núcleo, y por último, **neutrones**, generados en varios procesos nucleares (Knoll, 1999).

La actividad de una fuente de un radioisótopo en particular se define como la tasa de desintegración y, generalmente, está dada por la ley fundamental de la desintegración radiactiva donde N es el número de núcleos radiactivos en la muestra estudiada y λ se define como la constante de desintegración:

$$A = N \lambda$$

Ecuación 1 Constante de desintegración

Desde el año 1975, el becquerel (Bq) fue escogido en el sistema internacional de medidas (SI) para definir a la unidad para la radiactividad, la que a su vez se define como la cantidad de desintegraciones por segundo (Knoll, 1999).

La unidad para medir la energía de radiación es el electrón voltio (eV), que es la energía cinética equivalente a la ganada por un electrón por su aceleración a través de una diferencia de potencial de 1 voltio (Knoll, 1999).

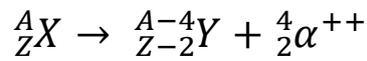
2.3 Tipos de desintegración radiactiva:

Los isótopos radiactivos naturales decaen de tres formas principalmente:

2.3.1 La Desintegración Alfa (α):

El desintegración alfa es aquella en la que núcleos pesados energéticamente inestables presentan la emisión espontánea de una partícula alfa (α) \approx núcleo de ${}^4_2\text{He}^{++}$. La probabilidad de desintegración alfa se rige por el mecanismo de penetración de barrera (efector túnel) descrito en la mayoría de los textos sobre física nuclear, y la vida media de los distintos radioisótopos varía

desde días a miles de millones de años (Krane, 1988). El proceso de desintegración se escribe esquemáticamente como:



Ecuación 2 Desintegración alfa

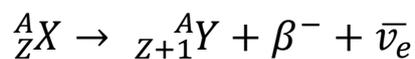
(Knoll, 1999).

2.3.2 Desintegración beta (β):

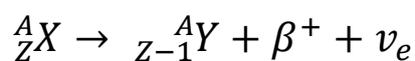
La desintegración beta es la fuente más común de electrones rápidos en las mediciones de radiación en un radioisótopo. Consiste en la emisión de una partícula β^- (electrón) y un antineutrino electrónico por medio de un neutrón nuclear, para transformar al mismo en un protón, manteniendo igual el número másico A del isótopo padre, pero aumentando en uno el Z o número atómico del isótopo hijo.

Por otra parte, la desintegración por β^+ se caracteriza por la emisión de una partícula β^+ (positrón) y un neutrino electrónico a partir de un protón nuclear, manteniendo inalterable el número másico A del isótopo padre y disminuyendo en uno el número atómico Z en el isótopo hijo.

La desintegración por beta menos β^- y beta más β^+ se escribe esquemáticamente de la siguiente forma:



Ecuación 3 Desintegración beta⁻



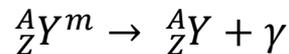
Ecuación 4 Desintegración beta⁺

(Knoll, 1999).

Donde X e Y son la especie nuclear inicial y final. $\bar{\nu}_e$ es el antineutrino y ν_e el neutrino.

2.3.3 Decaimiento por Rayos Gamma (γ)

Los rayos gamma son emitidos por núcleos excitados en su transición a los niveles nucleares inferiores. La desexcitación tiene lugar a través de la emisión de un fotón (o más) de rayos gamma cuya energía es esencialmente igual a la diferencia de energía entre los estados nucleares inicial y final, como se muestra en la siguiente ecuación:



Ecuación 5 Emisión de rayos gamma

(Knoll, 1999).

Donde ${}^A_Z Y^m$ es el estado excitado del núcleo, ${}^A_Z Y$ es el estado estable del núcleo y γ es el fotón energético emitido en la desexcitación nuclear

2.4 Radioisótopos naturales:

Los elementos de número atómico mayor a 82 son radiactivos, aunque hay elementos con número atómico inferior que tienen isótopos radiactivos, por ejemplo: ${}^{40}\text{K}$, ${}^{14}\text{C}$, ${}^3\text{H}$.

Los principales elementos radiactivos naturales se pueden agrupar en cuatro series de desintegración como lo son la serie del ${}^{238}\text{U}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{40}\text{K}$ y ${}^{235}\text{U}$, (Manrique, 2007).

2.4.1 Uranio:

Es un elemento metálico, todos sus isótopos son radiactivos, de color gris y de alto riesgo radiológico por ser químicamente radiotóxico. Tiene una

abundancia en la corteza terrestre de aproximadamente 2,3 ppm, (Renae Jamison, 2014). Se encuentra como una mezcla de sus principales isótopos, el ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , con vidas medias de $4,5 \cdot 10^9$, $7,8 \cdot 10^8$ y $2,45 \cdot 10^5$ años respectivamente (Sheppard, 1980).

Durante la diferenciación magmática el uranio no es atrapado por ninguna de las estructuras de los elementos mayoritarios sucesivamente formados. Por lo tanto, permanece en el líquido residual que se enriquece durante el proceso continuo de la diferenciación. Por esta razón el uranio se encuentra en la corteza terrestre, principalmente en el seno de rocas ígneas félsicas o ácidas pegmatíticas y filones hidrotermales (Ortega, 1986).

El uranio es un elemento oxífilo que se presenta principalmente bajo la forma del ion tetravalente U^{+4} y del ion hexavalente U^{+6} , este último asociado a dos iones de oxígeno que constituye el ion uranilo UO_2^{+2} . En el estado tetravalente es poco soluble y el óxido UO_2^{+2} es fácilmente disociado. Las condiciones dentro de las cuales el U^{+4} es oxidado en U^{+6} están supeditadas al potencial de óxido reducción del medio que varía con la composición, temperatura y presión.

Se puede decir que el U^{+4} es oxidado en U^{+6} dentro de las mismas condiciones en que el Fe^{+2} pasa a Fe^{+3} . El ion hexavalente es mucho más soluble que el tetravalente por lo que la alteración de fuentes primarias de uranio conduce a liberarlo en forma hexavalente estable en solución acuosa dentro de una larga gama de pH. Después de un desplazamiento más o menos importante, es susceptible a depositarse singenéticamente junto a ciertos sedimentos y a fijarse epigenéticamente en cualquier clase de rocas, inclusive en formaciones sedimentarias aun no consolidadas (Berthollet et al., 1958).

Los suelos son materiales de fijación importantes debido a los minerales arcillosos, materia orgánica, hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio que contienen (Ortega, 1974).

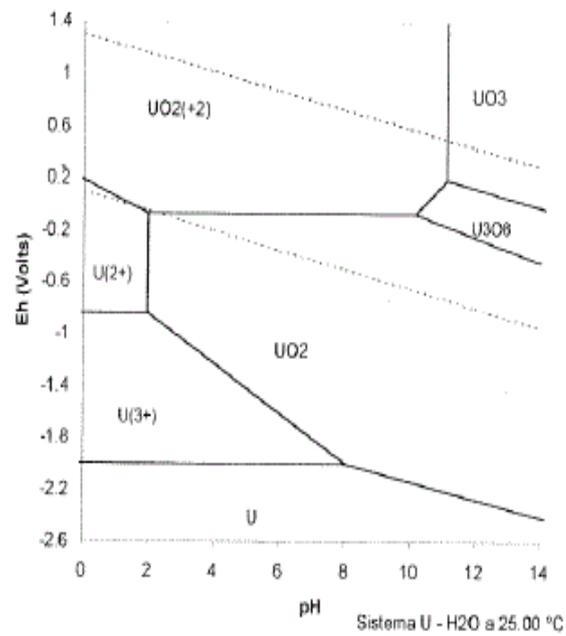


Figura 1 Diagrama Eh pH Uranio tomada de (Berrios, 2002)

U	^{238}U 4,47·10 ⁹ a		^{234}U 2,44·10 ⁵ a				
Pa		^{234}Pa 1,12 m					
Th	^{234}Th 24,1 d		^{230}Th 8,0·10 ⁴ a				
Ac							
Ra			^{226}Ra 1602 a				
Fr							
Rn			^{222}Rn 3,825 d				
At							
Po			^{218}Po 3,05 m	^{214}Po 1,6·10 ⁻⁴ s		^{210}Po 138,4 d	
Bi			^{214}Bi 19,7 m		^{210}Bi 5,0 d		
Pb			^{214}Pb 26,8 m	^{210}Pb 22 a		^{206}Pb stab.	
Tl							

Figura 2 Cadena de desintegración de ^{238}U (Tomado de Ferronskii y Poliakov, 2012)

2.4.2 Torio:

Otro elemento natural cuyos isótopos son radiactivos y es importante en los residuos de la producción de alúmina es el torio. Se encuentra principalmente como ^{232}Th (Sheppard, 1980). Tiene una vida media de $1,405 \cdot 10^{10}$ años (Ferronskii y Poliakov, 2012). La abundancia en la corteza de la tierra de torio es de aproximadamente 8,1 ppm (Renae Jamison, 2014). Al igual que el uranio, es un elemento litófilo, concentrado predominantemente en las partes superiores de

la litosfera ya que en la diferenciación magmática queda concentrado en el líquido residual, formando su propia fase mineral o incorporado en retículos de los minerales de las últimas fases de cristalización.

En las rocas el torio se encuentra en una forma dispersa y en los minerales accesorios portadores de torio: monazita, ortita, zircón, torita, apatita, pirocloro, esfeno, torianita, etc. Casi todos los minerales que contienen Torio son estables en condiciones naturales. Los procesos químicos naturales generalmente no tienen ningún efecto en el torio, debido a que solo se encuentra como Th^{+4} y no posee la posibilidad de formar un complejo acuoso como el uranio para ser fácilmente movilizado. Debido a eso, la principal forma de moverse el Th es en forma de clastos proveniente de la disgregación de los minerales ricos en torio (Ferronskii y Poliakov, 2012).

U					
Pa					
Th	^{232}Th 1,39·10 ¹⁰ a		^{228}Th 1,9 a		
Ac		^{228}Ac 6,13 h			
Ra	^{228}Ra 5,75 a		^{224}Ra 3,64 d		
Fr					
Rn			^{220}Rn 54,5 s		
At					
Po			^{216}Po 0,158 s	^{212}Po 3,0·10 ⁻⁷ s	
Bi				^{212}Bi 60,5 m	
Pb			^{212}Pb 10,6 h		^{208}Pb stab.
Tl				^{208}Tl 3,1 m	

Figura 3 Cadena de desintegración del ^{232}Th (Tomado de Ferronskii y Poliakov, 2012)

2.4.3 Potasio:

Es un metal alcalino de color blanco plateado, muy soluble y fácilmente oxidable que tiene entre sus isótopos al ^{40}K , el cual es radiactivo y juega un papel muy importante en el ambiente. Aunque solo se encuentra en un 0,0117 % del potasio total en la tierra, debe tomarse en cuenta ya que el K es un elemento muy abundante en la naturaleza y, por ejemplo, se consigue en alrededor de 10

Kg de K por tonelada de arenisca y 35 en los granitos (Núñez & Roglá, 2011). La actividad específica de este radioisótopo, calculada a partir de su tiempo de vida media $1,26510^9$ años, es de $2,61710^5$ Bq/g -bequerelios de ^{40}K por gramo de potasio puro- (Camejo y Barros 2016).

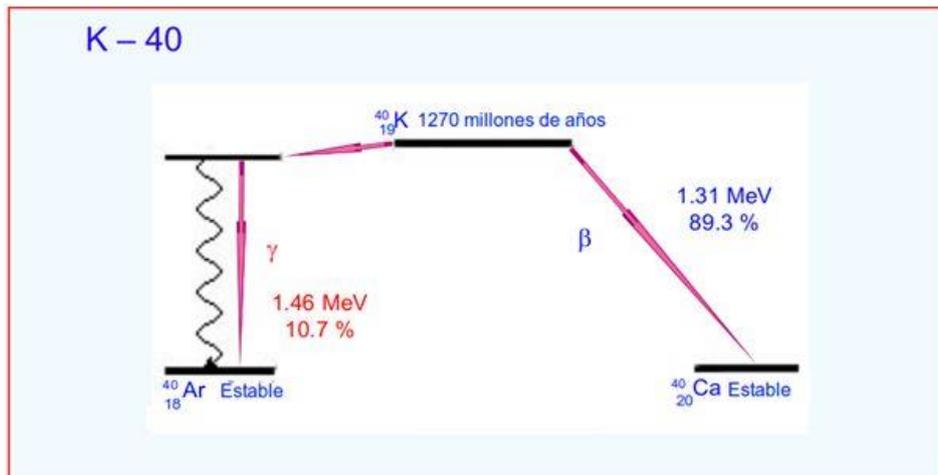


Figura 4 Cadena de desintegración del ^{40}K (Carracedo 2003)

4.4 Radio:

Metal alcalinotérreo de color blanco que posee varios isótopos (todos radiactivos): cuatro isótopos naturales del radio: ^{226}Ra , el más abundante, con una vida media de 1600 años, perteneciente a la serie del ^{238}U ; ^{223}Ra , con un tiempo de vida media de 11,44 días de la serie del ^{235}U ; ^{228}Ra , con un tiempo de vida media de 5,75 años y ^{224}Ra , con un tiempo de vida media de 3,66 días, siendo ^{223}Ra y ^{224}Ra miembros de la serie del ^{232}Th (Ferronskii y Poliakov, 2012)

Comparado con el uranio y el torio, que son sus progenitores, el radio es mucho más soluble, por lo que es lixiviado tanto en aguas superficiales como subterráneas (Lottermoser, 2007). Aunado a ello, tiene propiedades cristalográficas y químicas considerablemente diferentes al uranio y torio, por lo que inestabiliza el retículo cristalino, ayudando así a su lixiviación (Ferronskiï &

Poliakov, 2012). Por dichas razones, la dispersión de este elemento se debe tomar en cuenta en los sistemas naturales ricos en U y Th.

2.4.5 Radón:

El radón es un gas noble con tres isótopos principales: ^{222}Rn , comúnmente llamado radón, miembro de la serie del ^{238}U y que tiene un tiempo de vida media de 3,8 días. Es el más abundante gracias a su largo tiempo de vida media en comparación con los otros isótopos de Rn y la abundancia de su isótopo padre (^{238}U). ^{220}Rn , llamado torón, es producto de la serie del ^{232}Th y tiene un tiempo de vida media de 55 segundos. Por último, está el ^{219}Rn , conocido como actinón, producto de la serie del ^{235}U y vida media es de cuatro segundos (Ferronskiĭ es Poliakov, 2012).

Los átomos de Rn en su mayoría son de desintegración rápida en el orden de segundos, excepto ^{222}Rn , lo que los convierte en isótopos poco comunes. El riesgo radiológico aumenta al ser un gas noble que puede ser inhalado y sus átomos depositados directamente en los pulmones. Al decaer, ellos y su progenie radiactiva, emiten partículas ionizantes tanto α como β (y en muchas ocasiones con emisión gamma) lo que incrementa el riesgo radiológico.

2.5 Criterios de seguridad radiológica para materiales de construcción.

Para la reutilización de recursos y materias primas, sobre todo de los residuos industriales, se deben tomar en cuenta diversos factores como la presencia de materiales tóxicos, propiedades fisicoquímicas perjudiciales, la radioactividad de los mismos, entre otros; esto con el fin de preservar la salud de quienes estén en contacto con dichos materiales. La seguridad radiológica es un factor al que se le prestó especial énfasis en este trabajo, por lo que se estimaron

en qué rangos de concentración de radiactividad son utilizables sin restricciones los materiales mezclados con residuos de la industria de producción de alúmina, así como los casos en que deben ser tratados o no deben ser usados.

En el caso específico de los lodos rojos, que son utilizados principalmente en la manufactura de materiales de construcción de viviendas, se debe ser minucioso en el estudio de los isótopos radioactivos, ya que la exposición a las radiaciones ionizantes producida por estos es mayor que cuando se utiliza con otros fines, como en materiales de construcción para sitios de trabajo y carreteras, entre otros.

El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), considera que cualquier material que exceda 1000 Bq/Kg para la suma de los isótopos de Ra ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$) debe ser considerado como NORM. Por consiguiente, deberán ser tratados con los criterios de seguridad radiológica que este amerite (Barros, 2018).

En el caso de los materiales de construcción, típicamente se consideran tanto materias primas, como productos o subproductos industriales, e incluso mezclas producidas para disminuir la concentración de radiactividad del material resultante por efecto de dilución de un material más radiactivo con uno de bajo nivel de radiactividad.

Liu y colaboradores, basándose en la legislación china (GB 18871-2002) explican que, para limitar la concentración de radiactividad en los materiales de construcción para viviendas, debe restringirse el aporte del ^{226}Ra (hijo del ^{238}U) y del ^{232}Th . Considerando la exposición tanto interna como externa se toma como concentración de radiactividad el término C_e = concentración equivalente.

$$C_e = C_{Ra} + 1,3C_{Th}$$

Donde C_{Ra} = concentración de ^{226}Ra y C_{Th} = concentración de ^{232}Th

Ecuación 6 Cálculo C_e

Se destacan los siguientes tres renglones dependientes de la concentración de radiactividad de los materiales:

2.5.1 Materiales de uso no restringido:

Cuando los materiales tienen concentraciones de radiactividad $C_e < 350$ Bq/Kg pueden ser utilizados sin ningún tipo de restricción para la construcción para viviendas, hospitales, hoteles y estructuras similares de uso humano recurrente.

2.5.2 Materiales de uso restringido:

En el caso de los materiales que tienen concentraciones de radiactividad de $350 \text{ Bq/Kg} \leq C_e \leq 1350 \text{ Bq/Kg}$, al no estar mezclados con materiales no radiactivos, su uso debe ser restringido solo la construcción de estructuras de baja permanencia o estadía como lo son carreteras, puentes, gimnasios o estadios.

2.5.3 Materiales prohibidos:

Cuando los materiales en cuestión tienen concentraciones de radiactividad de $1350 \text{ Bq/Kg} \leq C_e$, su uso como material de construcción debe ser prohibido. Dichos materiales deben ser almacenados bajos estándares de seguridad radiológica y monitoreo que la legislación actual o las recomendaciones internacionales exijan.

2.6 Granitos:

El material parental en Venezuela que da origen a la bauxita, materia prima del proceso fundamental (Bayer) estudiado en este trabajo, son los dos siguientes granitos:

El **granito de parguaza** es descrito como una roca holofanerocristalina, sub-idiomórfica granular, de grano muy grueso, inequigranular, maciza, con textura rapakivi, constituido por cuarzo (20%), feldespato potásico (40%), oligoclasas (25%), biotita (7%), hornablenda (8%) y cantidades menores de clinopiroxeno, fluorita, apatito y minerales opacos. Alrededor de 10% de los fenocristales muestran zonación múltiple y el feldespato potásico es del tipo pertita microclino, a diferencia de otros “granitos rapakivi” los cuales contienen ortosa (McCandless, 1966).

Mendoza (1972) define el **granito de Pijiguaos** como uno de tipo leucocrático de color rosado salmón, grano fino, equigranular, macizo, de aspecto subvolcánico, expuesto en la base del Domo de Pijiguaos. Su textura es poiquilítica de aspecto moteado recristalizada, superimpuesta a una textura hipidiomórfica granular con la siguiente mineralogía: cuarzo (30%), microclino (40%), albita (20%) y cantidades menores de biotita, epidoto, titanita, opacos y clorita. En base a su alto contenido de cuarzo y feldespato potásico, así como de su escasez de máficos (biotita) y ausencia total de hornablenda y piroxeno, se ha postulado al Granito de Pijiguaos como una facie de borde o una diferenciación más ácida y de grano más fino que el Granito del Parguaza. El Granito de Pijiguaos también podría ser equivalente a los granitos de grano fino y microgranitos asociados al Granito de Guaniamito del Grupo Cuchivero (ahora Asociación Cuchivero).

2.7 Meteorización:

Las rocas en el escudo de Guayana, al estar en climas tropicales, son afectadas por un proceso intenso de meteorización, la cual es la suma de procesos derivados de la exposición a los agentes atmosféricos, presión y temperatura; diferentes a los de formación de la roca, en o cerca de la superficie terrestre, por lo que las rocas son alteradas tanto química como físicamente (Méndez, 2006).

Mediante el proceso de meteorización se generan una gran variedad de minerales. Cuando una roca o sedimento es expuesto a los agentes de meteorización se dan una serie de transformaciones químicas y mineralógicas como respuesta a las nuevas condiciones fisicoquímicas del ambiente superficial. La naturaleza y la estabilidad de los minerales que constituyen una roca o sedimento, así como la composición química de estos, desempeñan un papel determinante en la formación de los nuevos minerales que serán termodinámicamente estables bajo las nuevas condiciones al que se ve expuesta la roca (Meléndez, 2012).

2.8 Bauxita:

Las rocas residuales de los procesos de meteorización de rocas ígneas son de suma importancia, ya que dichos productos son enriquecidos en elementos de importancia económica como es el caso de la bauxita (Meléndez, 2012).

Dicho agregado de minerales es denominado *bauxita*, debido al distrito francés Les Baux, lugar en la que fue estudiado por primera vez (Andrew, 1998). Una definición genérica de bauxita es que es un agregado de minerales

naturales, compuesto principalmente de óxidos de aluminio que se forman por la alteración química en climas tropicales y de alto régimen de pluviosidad de rocas ricas en feldespatos y arcillas (Barrantes, 2011).

En términos más estrictos, la bauxita se define como aquel material natural que no contiene concentraciones menores al 45% de Al_2O_3 , no más del 20% de Fe_2O_3 y entre 3% y 5% de sílice reactiva y combinada respectivamente (Lo Mónaco, 1992).

2.8.1 Composición de la bauxita:

La bauxita de Los Pijiguaos es de alta calidad (rica en gibbsita), presenta un contenido de alúmina (Al_2O_3) mayor al 44%, sílice reactiva (SiO_2) por debajo del 1,7%, óxido de hierro (Fe_2O_3) entre 5 y 10%, cuarzo (SiO_2) menor al 10% y óxido de titanio (TiO_2) de 1% aproximadamente. Mineralógicamente la Bauxita de Los Pijiguaos se encuentra formada principalmente por gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$), baja proporción de cuarzo (SiO_2), caolinita [$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$] y goethita (αFeOOH) (Meléndez, 2006).

La bauxita es utilizada para la extracción de alúmina mediante un procedimiento denominado Proceso Bayer, el cual fue desarrollado y patentado en 1888 por el químico austriaco Karl Josef Bayer.

2.9 Proceso Bayer:

Es un proceso en el que la bauxita triturada se hace reaccionar con hidróxido sódico (NaOH) concentrado (sosa cáustica) a temperaturas de hasta 270 °C. Debido a que el aluminio posee la característica de ser anfótero y soluble

a pH altos, el mismo se solubiliza, dejando de forma residual una serie de oxihidróxidos de hierro, titanio y silicio que no son solubles en el medio altamente básico y, por consiguiente, se separan por filtración.

El proceso Bayer comprende por tanto cuatro etapas: digestión, clarificación del licor, precipitación del hidrato de alúmina y calcinación de la alúmina.

2.9.1 Digestión de la bauxita:

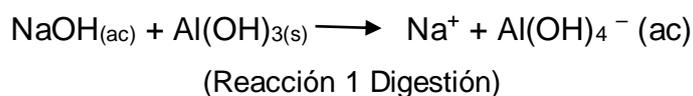
La etapa de digestión se divide en tres fases: molienda, desilicación y digestión.

Molienda: En esta primera etapa fragmentos de bauxita lavada con un tamaño máximo de 20 mm se muelen en molinos para mejorar el contacto sólido-líquido durante la digestión. Se añade una disolución reciclada de NaOH para producir un lodo susceptible a ser bombeado, se añade también cal (CaO) para el control de los fosfatos y el acondicionamiento del lodo (Rubinos, 2008).

Desilicación: En esta etapa los componentes de silicio de la bauxita son atacados químicamente por el NaOH, provocando pérdidas de alúmina y sosa por combinación, lo que forma un producto sólido denominado *producto de desilicación* (DSP). Para desilicar el lodo previamente a la digestión, éste se calienta y se mantiene a presión atmosférica. La mayor parte de los productos de desilicación pasan a formar parte del lodo residual como aluminosilicatos (Rubinos, 2008).

Digestión: Por último, el lodo se bombea mediante bombas de alta presión a los digestores, generalmente equipados con sistemas de agitación y operando en serie. Al mezclarse con el vapor y la disolución cáustica, la alúmina

de la bauxita forma una disolución de aluminato de sodio, quedando sin disolver impurezas, principalmente óxidos de hierro y titanio, y compuestos de silicio. En cuanto a las condiciones de reacción, las refineras modernas trabajan generalmente a temperaturas entre 200 y 240 °C, y pueden emplear presiones de aproximadamente 30 atmósferas (atm). Teniendo como resultado la siguiente reacción:



(Rubinos, 2008)

2.9.2 Clarificación del licor:

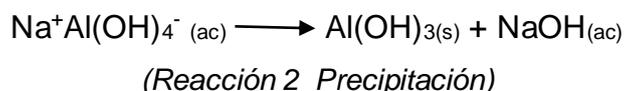
Después de la etapa de extracción, el licor (que contiene la alúmina disuelta) se separa del residuo insoluble de la bauxita, se purifica lo máximo posible y se filtra. El lodo se lava para recuperar la sosa cáustica y pueda ser reutilizada.

La mayor parte de los sólidos residuales que constituyen el lodo rojo se retiran del licor por sedimentación, se añaden floculantes para aumentar la velocidad de sedimentación y lograr un sobrenadante lo suficientemente clarificado. Se añade cal al licor cáustico para eliminar los carbonatos (Na_2CO_3) que se forman por reacción con los compuestos de la bauxita y también procedentes de la atmósfera, y que reducen la efectividad del licor cáustico para disolver la alúmina (Rubinos, 2008).

2.9.3 Precipitación del hidrato de alúmina:

En esta etapa la alúmina disuelta se recupera del licor cáustico por precipitación cristalina. La alúmina precipita como el trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una

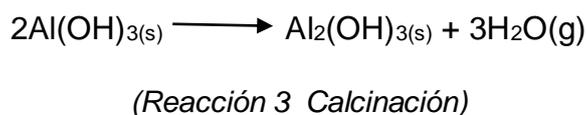
reacción que consiste básicamente en la reacción inversa del proceso de extracción:



El licor rico en alúmina se conduce a los tanques de precipitación, en los que se añade alúmina trihidratada cristalina, generalmente con un tamaño de partícula media o fina para promover el crecimiento cristalino al ser agitado (Rubinos, 2008).

2.9.4 Calcinación de la alúmina:

Los cristales de alúmina trihidratada se calcinan para eliminar el agua libre y el agua de cristalización (combinada químicamente). Se emplean temperaturas superiores a los 1100 °C, generalmente usando gas natural como combustible. Al final se obtienen partículas arenosas de alúmina con un tamaño de aproximadamente 45 µm (90%) (Rubinos, 2008).



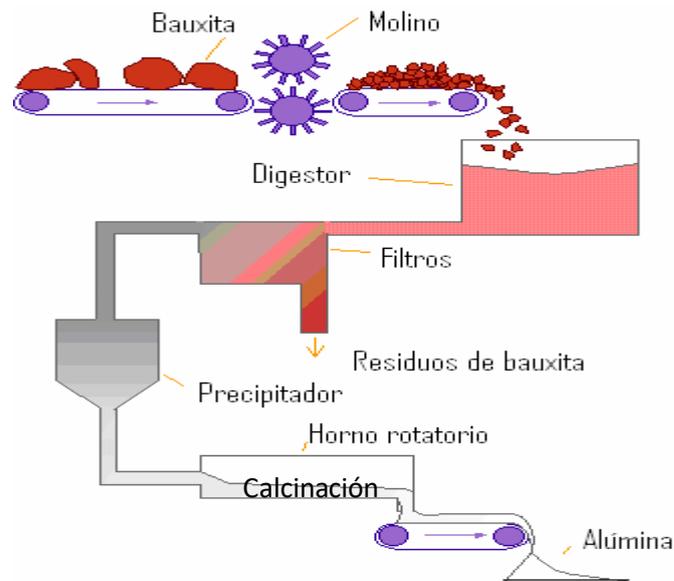


Figura 3 El proceso Bayer de obtención de alúmina (Modificado de Rubinos, 2008)

2.9.5 Residuos:

El residuo se divide generalmente en tres partes, con la **fracción gruesa**, que consiste principalmente de cuarzo (arena roja); la **fracción fina**, que contiene grandes cantidades de óxidos de hierro y titanio finos (lodo rojo); y por último, el **líquido residual** con alta concentración de NaOH. Debido a la sosa cáustica residual, el lodo rojo tiene un pH muy alto, generalmente mayor a 11. Aunque todas las refinerías de alúmina caracterizan rutinariamente sus residuos, hay pocos informes publicados sobre las características de los lodos rojos y especialmente en relación con las implicaciones medioambientales (Snars 2009).

3. Marco geológico regional:

3.1 Provincia de Guayana:

Esta provincia fisiográfica, que con una extensión de 425.000 Km² aproximadamente constituye casi el 50% del territorio venezolano, está limitada al norte por el curso del río Orinoco, al oeste por la frontera con Colombia, al este por Guyana y al sur con Guyana y Brasil. Principalmente está formada por rocas muy antiguas de edad precámbrica, las más antiguas conocidas en Venezuela, ± 3.400 millones de años (González de Juana, 1980). Esta provincia posee un gran potencial económico por sus grandes cantidades de recursos minerales ricos en hierro, oro, diamante y bauxita entre otros.

El escudo de Guayana está constituido principalmente por cuatro provincias que son las de Imataca, Pastora, Roraima y Cuchivero (González de Juana, 1980).

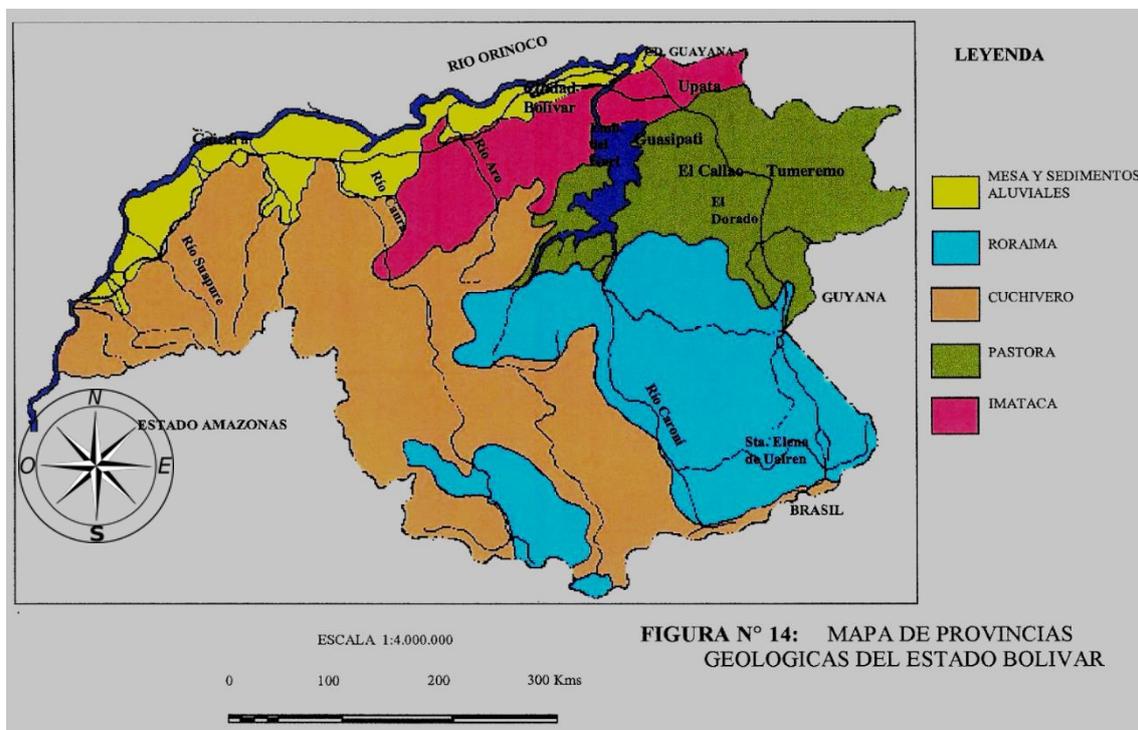


Figura 4 Provincias Geológicas del Estado Bolívar Venezuela (Mendoza, V, 2005).

El estudio realizado se centró en materiales provenientes de la provincia de Cuchivero que aflora al oeste del río Caura y está formada por granitos sódicos, rocas volcánicas félsicas. También posee intrusiones de carbonatitas tipo Cerro Impacto y kimberlitas como en el caso de Guaniamo. La provincia está constituida por un grupo llamado Suapure, tratado con especial énfasis debido a que en dicho grupo se encuentran los Granitos de Parguaza y Pijiguaos, de los que proviene la materia prima para la producción de alúmina en la industria BAUXILUM. Al granito rapakivi del Parguaza se le determinó una edad Rb/Sr en roca total de 1.490 millones de años (Hurley, 1977).

4 Técnicas de análisis:

A continuación, se presentarán brevemente las técnicas analíticas que se utilizaron en este trabajo:

4.1 Espectrometría Gamma de alta resolución:

Esta técnica se basa en que la energía de los fotones que se emiten por las desintegraciones de los núcleos atómicos de ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K y sus correspondientes cadenas de desintegración son características para cada isótopo. Por lo tanto, se utiliza la interacción de dicha energía con la materia que en este caso es un detector espectrométrico el cual emite un pulso proporcional a la energía que entrega el fotón en él (Knoll, 1999).

El detector usado en este estudio fue un cristal semiconductor de germanio hiperpuro que interacciona principalmente con los fotones gamma emitidos por la muestra. Dicho detector se encuentra dentro de un blindaje de plomo para minimizar los fotones que puedan ser emitidos por cualquier fuente fuera de la muestra (fondo ambiental). El detector emite un pulso eléctrico que

va directamente a un preamplificador y luego a un amplificador, en el que es adecuado dicho pulso, ya que dicha señal es muy tenue para ser analizada por la instrumentación. Los pulsos resultantes del amplificador son procesados por un convertidor análogo digital (ADC). Posteriormente son convertidos en espectros por un sistema de analizador multicanal (MCA). El detector también se encuentra conectado a un sistema de refrigeración tipo Dewar de 35 L el cual está lleno de nitrógeno líquido (Manrique, 2007).

La eficiencia del detector depende de muchos factores, entre ellos la matriz de la muestra, la geometría del recipiente y del detector, y de la energía de los rayos gamma detectados. Esto se debe a que los rayos gamma emitidos por la muestra salen en todas direcciones, por lo que no todos los fotones emitidos por la misma serán capturados por el detector.

También se puede presentar un fenómeno denominado autoabsorción el cual consiste en que los fotones emitidos por la muestra son capturados por la misma y no por el detector. Este fenómeno se ve en mayor proporción cuando la matriz de la muestra es muy densa y está compuesta por átomos de alto número atómico, ya que en esos casos la muestra puede absorber más radiación (Manrique, 2007; Camejo y Barros 2016). Adicionalmente, no todos los fotones que llegan al detector son medidos, porque se trata de radiación penetrante y sólo una fracción de dichos fotones interaccionará con los átomos del volumen sensible del detector. Gracias a esta cantidad de parámetros a tomar en cuenta en dicho análisis los métodos de calibración en eficiencia para esta técnica deben ser realizados por especialistas (Knoll, 1999).

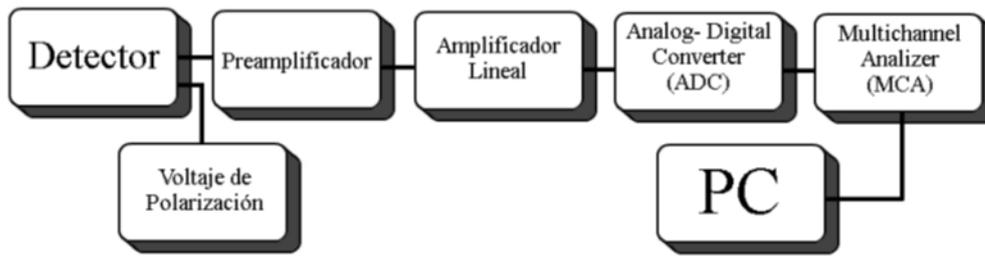


Figura 5 Esquema Espectrómetro Gamma (Tomado de Díaz y Barros 2016).

4.2 Difracción de Rayos X (DRX):

Esta técnica es utilizada para conocer las estructuras cristalinas de muestras complejas compuestas de muchas sustancias en las que incide un haz de rayos X. La interacción entre el vector campo eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión de la radiación luego de que incide sobre el material analizado. Cuando los rayos X son dispersados por la red cristalina tiene lugar la interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersados.

La difracción de rayos X se basa principalmente en la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ que establece que cuando un haz de rayos X incide contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente. Los efectos acumulativos de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal dan lugar a la formación de un patrón de difracción del haz (Skoog 2001).

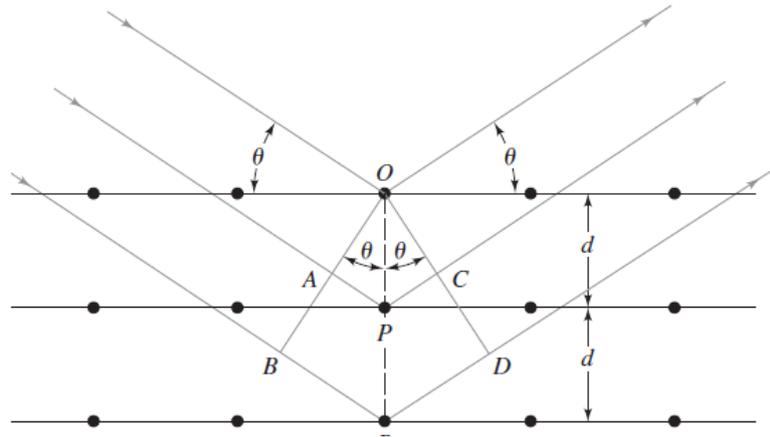


Figura 6 Difracción de Rayos X en un cristal (Tomado del Skoog 2001)

En la ley de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, n es un número entero que indica el orden del máximo de difracción correspondiente, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente y θ el ángulo de dispersión. Por lo tanto, se puede determinar d que es la distancia entre los planos del cristal. Ya que estas distancias son características de cada material se puede deducir a que mineral está asociada cada medición.

El instrumento utilizado para llevar a cabo el análisis de difracción de rayos X se denomina difractómetro de rayos X, y está compuesto por:

Fuente de radiación: principalmente se utiliza un tubo generador de rayos X, también llamado tubo coolidge, con alto vacío en el que se instala un cátodo hecho de un filamento de wolframio y un ánodo sólido, este último normalmente cuenta con un bloque de cobre con un blanco de metal sobre o empotrado en la superficie del cobre. Dicho blanco se compone de algún metal de alto número atómico. Debido a lo ineficiente que es la producción de rayos X por bombardeo de electrones, en la que menos del 1% de la energía se convierte

en energía radiante y la restante se disipa como calor, el ánodo debe estar refrigerado.

El difractor de rayos X también posee un **monocromador** el cual se encarga de que la radiación que se utilizará sea lo más monocromática posible, así como un **colimador**, compuesto por una serie de rejillas filtran todos los haces de radiación que no estén paralelos con el eje del colimador.

Luego de hacer incidir los rayos X sobre la muestra barriendo el ángulo de incidencia y de difracción (por reflexión), registrando la intensidad de la radiación difractada para cada ángulo. Para esto se utiliza generalmente un goniómetro de gran precisión.

Por último, la señal proveniente de la muestra llega a un detector, el cual es suele ser un detector gaseoso (o en algunos equipos más modernos un semiconductor) que transforma la radiación en una señal eléctrica medible y, por lo tanto, analizable por un sistema electrónico de procesamiento.

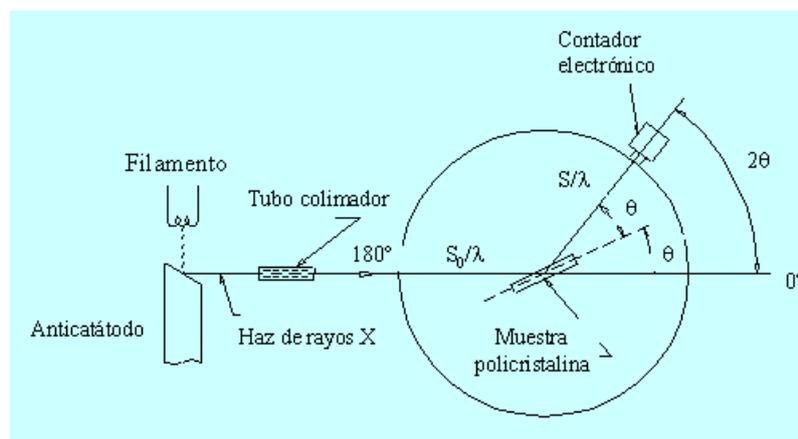


Figura 9 Esquema de un difractor de Rayos X (Upv.es, 2016).

4.3 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF):

Esta técnica se basa principalmente en irradiar la muestra con un haz de rayos X que proviene de tubos generadores o por fuentes radiactivas. Los elementos de la muestra son ionizados o excitados, como consecuencia de la absorción de fotones del haz primario. Los átomos, al volver a su estado fundamental, emiten su propia radiación fluorescente de rayos X característicos (Skoog, 2001).

En dicho procedimiento se hace pasar un haz primario de rayos que atraviesa parcialmente la muestra y en el que se presenta el efecto fotoeléctrico que es inherente a la interacción de la materia con los fotones. Esto causa en algunos átomos la remoción de electrones localizados en las capas más internas de los átomos, esto ocurre si el fotón que interacciona con el átomo tiene una energía igual o superior a la de excitación crítica. Esto no es más que la energía de ligadura del electrón de dicha capa. Luego de ocurrir la ionización del átomo, un electrón de una capa exterior pasa a ocupar el puesto vacante, dando origen a un exceso de energía que se descarga en forma de emisión fluorescente de rayos X. El fotón es emitido con una energía que corresponde a la diferencia entre las energías de ligadura del electrón en los dos niveles cuánticos entre los que el electrón que decayó hizo la transición, es decir, cada fotón tiene la energía exacta de cada salto entre dos niveles electrónicos, por lo que están bien definidos para cada elemento químico.

En este estudio se utilizó una variación de la fluorescencia de rayos X denominada Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total. Entre las principales variaciones con respecto a la fluorescencia clásica está el hecho de que en la

fluorescencia de rayos X tradicional el haz primario incide en la muestra con un ángulo aproximado de 40° a 45° , mientras que en el caso de la fluorescencia de rayos X por reflexión total se usa un ángulo de incidencia inferior a $0, 1^{\circ}$. En la técnica convencional, la muestra ocupa un volumen considerable, mientras que en TXRF la muestra es prácticamente plana y está distribuida sobre un reflector de calidad óptica. En esta última técnica el haz que incide en la muestra es casi totalmente reflejado y con el mismo ángulo de incidencia, casi en línea recta, y los pocos fotones que interaccionan con la muestra excitan muy pocos átomos en la misma.

La emisión de rayos X por parte de la muestra es captada por un detector que de forma intencional es colocado a 90° del haz de radiación incidente. Este posicionamiento minimiza al máximo el fondo de radiación incoherente dispersado por el material. Gracias a esto se hace posible que la técnica tenga bajos límites de detección en ordenes de magnitud de ppm y ppb (García y Barros, 2015).

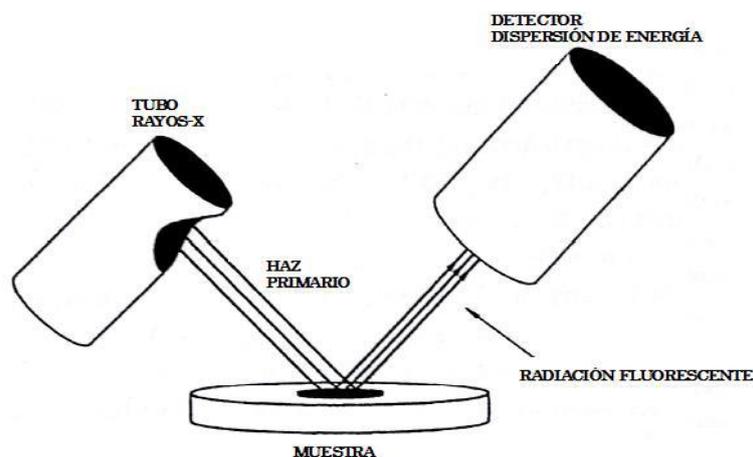


Figura 10 Fluorescencia de Rayos X (Klockenkamper, 1992)

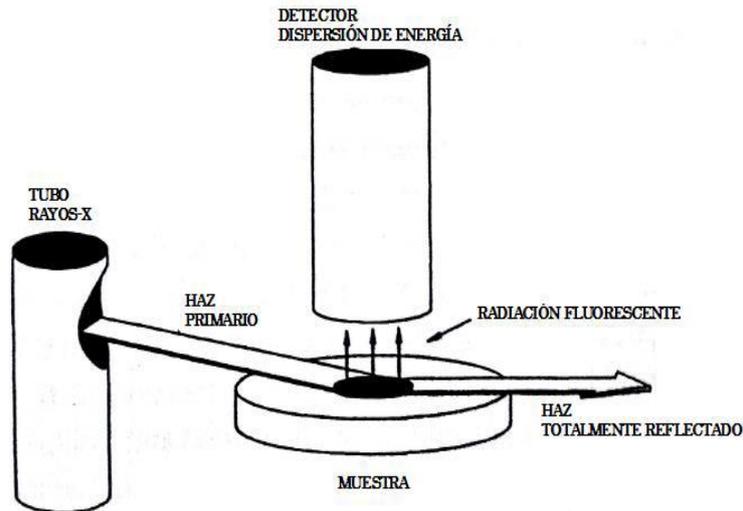


Figura 11 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (Klockenkamper, 1992)

4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con la superficie que se quiere analizar. La versatilidad del análisis con microscopio electrónico de barrido proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la superficie, estas interacciones básicamente se dividen en dos categorías:

Las **interacciones elásticas**, que son aquellas en las que se ve afectada la trayectoria de los electrones en el haz sin que se altere significativamente sus energías; y las **interacciones inelásticas**, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. La muestra al ser excitada emite electrones secundarios, rayos X o en algunos casos fotones de longitudes de onda menos energéticas (Skoog, 2001).

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por una fuente o cañón de electrones, también posee un sistema "óptico" con lentes o condensadores magnéticos, los cuales tienen la función de hacer que el haz de electrones llegue a los lentes objetivos que a su vez determinan el tamaño del

haz de electrones que incide en la muestra. Otro componente de suma importancia son las bobinas que se encuentran entre los lentes objetivos. Uno de los pares de las bobinas desvía el haz en la dirección a lo largo del eje X y el otro par hace lo mismo con el eje Y. El barrido es controlado por señales eléctricas.

El sistema del microscopio posee un porta muestra que se encuentra dentro de un espacio conectado a una bomba potente de vacío con la capacidad de obtener una presión interna de 10^{-4} torr o menos. Este porta muestra tiene la capacidad de moverse en los ejes X, Y y Z, lo que le confiere la posibilidad de observar cualquier parte de la superficie de la muestra.

La observación de las imágenes formadas con los electrones secundarios (producidos por interacciones inelásticas) se realiza mediante una cámara de Faraday (cargada positivamente para atraer a los electrones secundarios) acoplada a un detector de centelleo que produce luz que eventualmente es convertida en una señal por un tubo fotomultiplicador. Este conjunto, que se conoce como detector Everhart-Thornley, se coloca en un lado a un cierto ángulo que optimice la detección.

El instrumento tiene además un detector que está formado por placas semiconductoras las cuales se utilizan para detectar los electrones retrodispersados (back-scattering). Al ser alcanzadas por los electrones de relativamente alta energía, producen un pulso eléctrico que es analizado (Skoog, 2001).

Por último, el instrumento también posee un detector de rayos X, los cuales son producidos por los átomos de la muestra al ser bombardeados por

los electrones, esta radiación característica se emplea para hacer análisis elemental de las muestras analizadas e incluso mapas de composición elemental. La detección mediante dicho método es recomendada, ya que posee una sensibilidad alta para los elementos con número atómico superior a 3 y es utilizada para identificar elementos, incluso minoritarios y en algunos casos elementos traza (dependiendo de la complejidad de la muestra). Gracias a su gran resolución espacial se pueden obtener datos como zonación de cristales e incorporaciones de elementos en facies minerales (Reed, 2005).

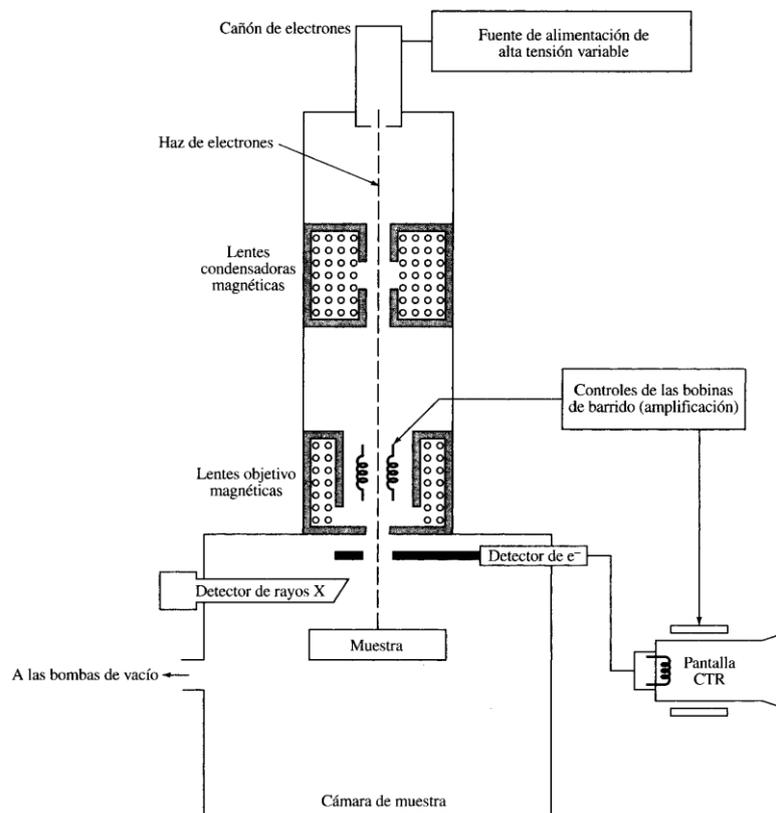


Figura 7 Esquema de Microscopio electrónico de Barrido (SEM) (Skoog 2001).

5 Antecedentes:

Existen varios antecedentes relacionados a la determinación de actividades de radionúclidos en residuos de la industria del aluminio a nivel mundial, pero muy pocos en Venezuela:

Gamaletsos et al (2011) realizaron un estudio en las bauxitas de la zona central de Grecia, para determinar tanto actividad del torio así como la relación del mismo con Ti y Fe. Las muestras fueron analizadas químicamente por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y también por fluorescencia de rayos X. Las fases mineralógicas por microscopía electrónica de barrido y las actividades por espectrometría gamma de alta resolución. En conclusión obtuvieron que el torio tiene una radiactividad promedio de 220 Bq/kg medida a través del ^{228}Ac de la serie del ^{232}Th , lo que corresponde a 63 ppm de torio en muestras empobrecidas en Fe. Por otra parte, en muestras ricas en Fe la concentración de Th fue de 58 ppm que corresponden a 180 Bq/kg de ^{232}Th . La diferencia entre estos valores se encuentra muy cerca de las barras de error, por lo que se puede asumir que las concentraciones de torio son prácticamente las mismas en ambos casos y por tanto no hay relación clara con la concentración de hierro. También concluyeron que el Th^{+4} no puede remplazar al Ti^{+4} ya que poseen radios iónicos muy diferentes (0,940 y 0,605 Å, respectivamente).

Cuccia et al. (2011) mediante el análisis de bauxitas y residuos de las mismas después del proceso Bayer en el norte de Brasil (por medio de espectrometría gamma de alta resolución con un detector de germanio hiperpuro y activación neutrónica) pudieron determinar que los niveles de radiactividad de los residuos del proceso Bayer, como lo son las arenas y el lodo rojo, son tres

veces mayores que los de la bauxita, y a su vez la radiactividad del lodo es dos veces mayor que la de las arenas.

Somlai et al. (2007) tomaron análisis de radiactividades previamente hechos a bauxitas y lodos rojos de Hungría y los compararon con los promedios mundiales de actividades para los mismos materiales. Determinaron que las actividades poseen valores dentro de los rangos promedios, y que los lodos rojos pueden ser utilizados en materiales de construcción mientras que no se exceda en un 15% la cantidad de lodo en los bloques, esto para cumplir con los estándares de dicho país.

Hai et, al. (2013) determinaron la radiactividad y la composición química de la bauxita de la mina de Baoloc en Vietnam así como de los residuos de la planta de procesamiento de bauxita para obtener alumina de Tanrai. Las actividades las obtuvieron mediante espectrometría gamma y las composiciones químicas por activación neutrónica, dando como resultado que las concentraciones de U y de Th son 2 y 12 ppm, por debajo del promedio de las concentraciones en la corteza terrestre. La dosis efectiva anual causada por la radiación gamma es menor que la dosis efectiva media recomendada por el Comité Científico de Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica (UNCSEAR).

Farina y Barros (2007) Determinaron la Composición elemental de muestras de lodos rojos provenientes de BAUXILUM, mediante la técnica de Activación Neutrónica, la cual permite cuantificar en ordenes de magnitud tanto de mayoritarios como de traza. Este trabajo fue realizado en el reactor nuclear “*El Belgium Reactor 1 (BR1)*” ubicado en el Studiecentrum voor Kernenergie (SCK, Mol), Bélgica, obteniendo como resultado, la cuantificación satisfactoria de 33 elementos, entre ellos los mas importantes para esta obra fueron como

elementos mayoritarios Fe 28 %; Al 10 %; Ca y Ti 2%. y Como elementos traza Th 500 ppm; Ga 150 ppm y U 27 ppm.

6 Zona de estudio:

La industria Corporación Venezolana de Guayana (CVG) BAUXILUM se encuentra en la zona industrial de matanzas, Ciudad de Puerto Ordaz, al oeste de Ciudad Guayana, Estado Bolívar, Venezuela.

Fue fundada en 1994, producto de la fusión de CVG BAUXIVEN y CVG INTERALUMINA.

Los desechos ya mencionados son dispuestos en los patios de la empresa BAUXILUM, que poseen una extensión de aproximadamente 250 hectáreas y en promedio 20 metros de profundidad. Las arenas y lodos son dispuestos en las lagunas 3B y 3C. En este estudio, se les dio especial énfasis a las lagunas 3B y 3C. Con cantidades producidas en el 2017 de más de 25 millones de metros cúbicos de lodos y más de 2 millones de metros cúbicos de arena.

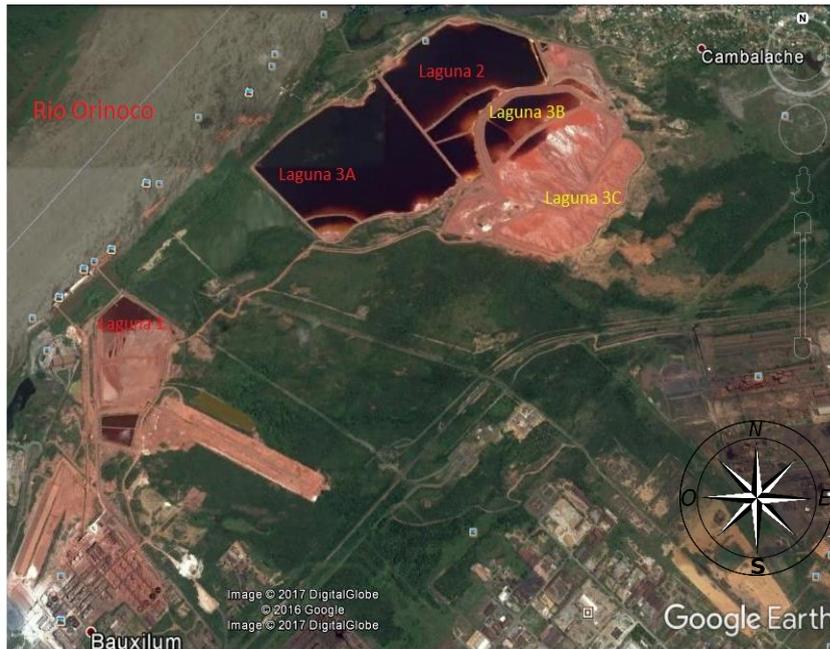


Figura 8 Lagunas BAUXILUM coordenadas 8° 18' N, 62° 48' 30" O Google Earth, 2017 y Modificado

7 Metodología:

7.1 Etapa de Precampo:

Se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica de la zona de la que proviene la materia prima, del proceso al cual es sometido dicho material y de los distintos métodos de análisis y técnicas que se utilizaron para llevar a cabo esta investigación.

7.2 Etapa de Campo:

Las muestras fueron tomadas por personal del Laboratorio de Física Nuclear de la Universidad Simón Bolívar (LFN-USB), sede Sartenejas, liderados por el Dr. Haydn Barros, tutor de este TEG, los días 24 y 25 de noviembre de 2016.

La metodología utilizada fue delinear la carretera interna de las lagunas. Se tomaron 12 muestras de lodo en la parte norte del límite entre la laguna 3B y 3C, y 13 muestras de arenas en una línea paralela al lado sur. Ambos tipos de muestras se tomaron con una separación entre muestra de 25 m, teniendo así un total de 600 m lineales, una muestra adicional de tamaño arena fina llamada BRE-01. Aparte, se realizó una calicata en el punto BL 01, con una profundidad de 1,40 m de la que se tomaron seis muestras.

Muestras Extras:

- Incrustación formada en los tanques que almacenan el licor cáustico para ser reutilizada.
- Costras formadas por transporte eólico de los fragmentos más finos, estas costras se forman en las tuberías que vierten el lodo en los depósitos.

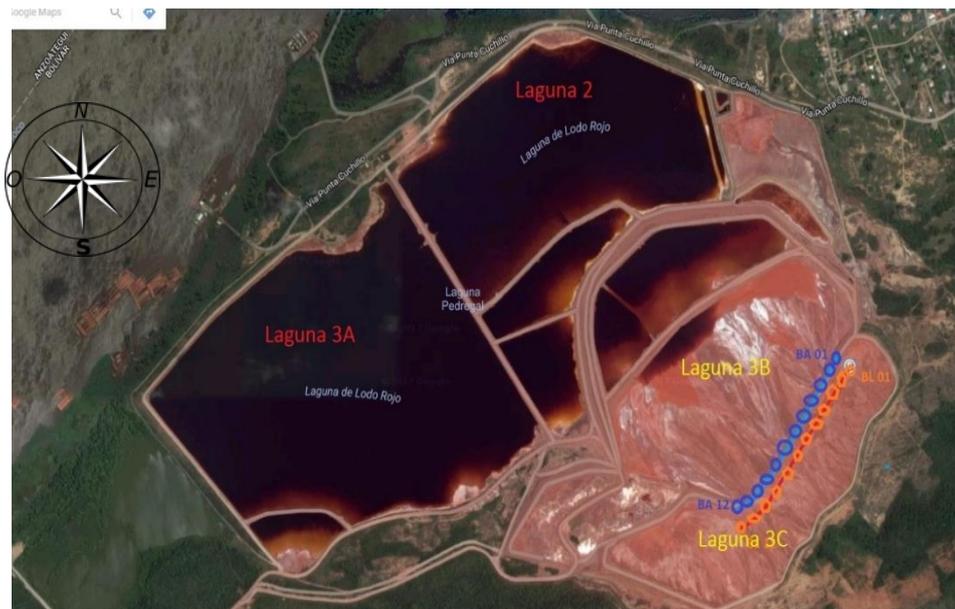


Figura 9 Lagunas de BAUXILUM (modificado de Google Earth, 2017), coordenadas del punto BA 01 8° 19'01" N; 62° 47'20".

7.3 Población y muestra:

Se colectaron un total de 31 muestras de diversos tipos:

- 12 muestras de lodos las cuales van desde BL01 hasta BL12.
- 13 muestras de arenas que van de BA01 a BA12 y BRE-01.
- 6 muestras de lodos en una calicata que se abrió en el punto BL01 y que van desde la superficie hasta 1,40 m. Estas muestras van de C1 a C6, C1 va desde 0 a 5 cm, C2 de 10 a 20 cm, C3 de 40 a 50 cm, C4 de 80 a 90 cm, C5 de 1,10 a 1,20 m y C6 de 1,30 a 1,40 m.
- 1 muestra de bauxita que fue suministrada por la industria BAUXILUM.
- 1 muestra de incrustación de tanque de licor Bayer.
- 1 muestra de costra de tubería.

7.4 Etapa de Laboratorio:

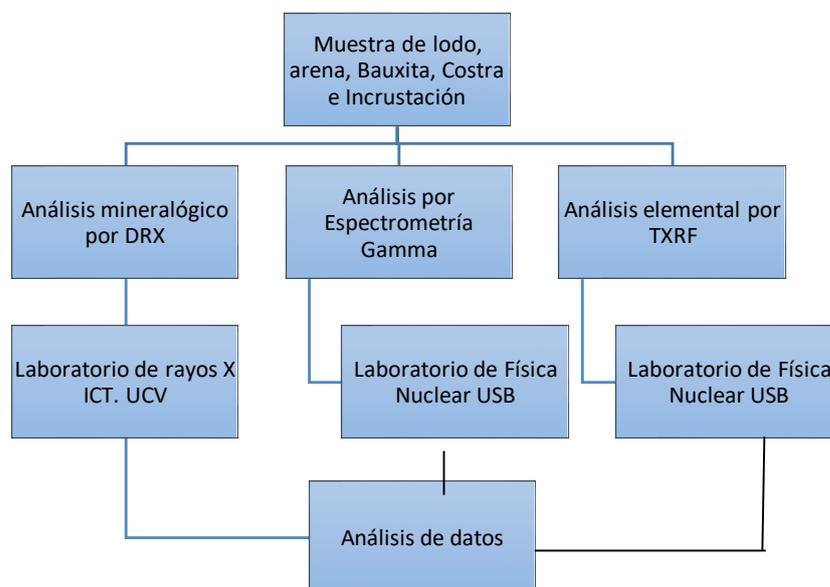


Figura 10 Metodología para muestras sin procesar.

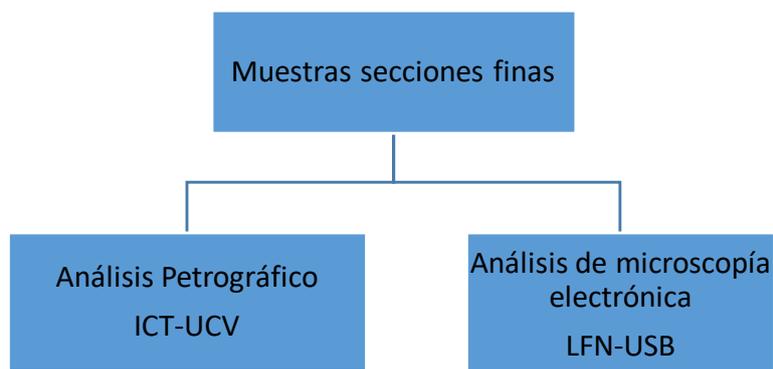


Figura 11 Metodología secciones finas.

7.4.1 Espectrometría gamma de alta resolución:

Cada muestra de lodo, arena y Bauxita, se secó por una semana en una estufa a 80 °C para que dichas muestras perdieran la humedad. Luego se pulverizaron y se tomó una alícuota para llenar un recipiente de 2,5 cm de diámetro y 1 cm de alto, previamente pesado. Entonces, se volvió a pesar con la muestra para conocer el peso de la misma por diferencia. Los envases se sellaron herméticamente, con teflón y tres vueltas de papel plástico, por un mes para garantizar que estuviese en equilibrio secular la muestra y así garantizar que no se perdiese el Rn, producto de la desintegración radiactiva del radio presente en la muestra. Esto se llevó a cabo por un período de un mes, ya que se consigue el equilibrio secular con siete vidas medias de las especies de Rn como lo son ^{222}Rn ($t_{1/2}$ 3,82 días) y ^{220}Rn ($t_{1/2}$ 55,6 segundos). Esto fue de vital importancia ya que se usaron las emisiones de la progenie del radón para medir la radiactividad de las muestras. Por último, estas muestras se midieron usando la técnica de espectrometría gamma de alta resolución, realizada utilizando un espectrómetro de alta resolución para bajas energías de germanio hiperpuro (LEGe) marca CANBERRA, ubicado en el Laboratorio de Física Nuclear de la USB.

7.4.2 Determinación de fases minerales por DRX:

Para la determinación de minerales por medio de difracción de rayos X se utilizó el método del polvo en el cual se pulverizaron las muestras en mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano aproximado a 50 micras, para después tomar una pequeña cantidad de la misma en un porta objetos. Se tuvo especial cuidado de obtener una superficie lisa y sin orientación preferencial de los granos. Esta medida se llevó a cabo con un espectrómetro de rayos X de marca DRX AXS Bruker D8 Advance en el laboratorio de rayos X del ICT en la UCV. Se realizó un barrido desde 3° a 89°, ángulo del detector con respecto a la muestra, espacio en el cual se apreció la totalidad de los picos característicos de los minerales más comunes.

7.4.3 Análisis mineralógico por microscopía convencional y electrónica:

A una de las muestras de lodo, una de bauxita, una de incrustación y una de costra de tubería se les hizo una sección fina y se analizaron petrográficamente con un microscopio Kruss (*A Kruss optronic Germany*), tanto por luz reflejada como por luz transmitida, en el Laboratorio de Física Nuclear de la USB, y por microscopía electrónica, en el Laboratorio de Materiales de la USB, tanto por electrones secundarios, electrones retrodispersados y por rayos x característicos.

7.4.4 Análisis químico elemental por TXRF:

Por último, estas muestras se analizaron químicamente por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Se utilizó el método de suspensión, refinado por García y Barros en 2015, quienes demostraron que se puede tener resultados de la composición elemental con calidad analítica, obteniendo un máximo de 20% de incertidumbre para concentraciones alrededor de 0,01 % y

de 10 % con concentraciones de 0,1%. Una ventaja de esta metodología es que minimiza el tiempo y el costo de análisis, ya que no son necesarias digestiones, y sólo se utilizan dispersantes para así evitar la floculación de las muestras y estas puedan ser analizadas satisfactoriamente. Se procedió a pulverizar las muestras con un mortero de ágata, se colocaron en una estufa a 80 °C por dos días para garantizar la pérdida de la humedad presente en las muestras y luego se pesaron $0,0100 \pm 0,0001$ gramos aproximadamente, directamente en un vial tipo Eppendorf de 1ml, nuevo y de calidad analítica. Después se le colocaron 500 μ L de solución Tween 80 al 50%, diluida en agua desionizada. A estas soluciones se le aplicó un baño de ultrasonido por cinco minutos para favorecer la dispersión de las partículas suspendidas.

Luego se agitaron las muestras por un minuto para asegurar la homogeneidad de la suspensión en un agitador de vórtice IKA. Se añadieron 10 μ L de la suspensión, tomados con una micropipeta analítica, sobre láminas reflectoras de cuarzo pulido y, por último, se secaron en una campana de flujo laminar en un laboratorio cerrado y limpio con altos estándares de calidad por dos días. Fueron analizadas por medio de un espectrómetro para fluorescencia de rayos X, con geometría de reflexión total (TXRF), marca S2 PICOFOX DE BRUKER AXS, en el Laboratorio de Física Nuclear de la USB.

8. Resultados:

A continuación se presentan todas las muestras que fueron usadas en este trabajo, con los diferentes análisis realizados a las mismas:

Tabla 1 Descripción de las muestras

# muestra	Nombre	Análisis	Forma de muestra
1	BI 01	E-Gamma. TXRF. DRX. SEM y LB	Sólida y sección fina
2	BI 02	E-Gamma	Sólida
3	BI 03	E-Gamma	Sólida
4	BI 04	E-Gamma	Sólida
5	BI 05	E-Gamma	Sólida
6	BI 06	E-Gamma. TXRF	Sólida
7	BI 07	E-Gamma	Sólida
8	BI 08	E-Gamma	Sólida
9	BI 09	E-Gamma	Sólida
10	BI 10	E-Gamma	Sólida
11	BI 11	E-Gamma	Sólida
12	BI 12	E-Gamma. TXRF	Sólida
13	Cal 0 a 5 cm	E-Gamma	Sólida
14	Cal 10 a 20 cm	E-Gamma	Sólida
15	Cal 40 a 50 cm	E-Gamma	Sólida
16	Cal 80 a 90 cm	E-Gamma	Sólida
17	Cal 1,10 a 1,20 m	E-Gamma	Sólida
18	Cal 1,30 a 1,40 m	E-Gamma. TXRF	Sólida
19	Bauxita	E-Gamma. TXRF. DRX. SEM y LB	Sólida y sección fina
20	Incrustación de tanque	E-Gamma. TXRF. DRX. SEM y LB	Sólida y sección fina
21	Costra de tubería	E-Gamma. TXRF. DRX. SEM y LB	Sólida y sección fina
22	Ba 01	E-Gamma. TXRF. DRX. SEM y LB	Sólida y sección fina
23	Ba 02	E-Gamma	Sólida
24	Ba 03	E-Gamma	Sólida
25	Ba 04	E-Gamma	Sólida
26	Ba 05	E-Gamma	Sólida
27	Ba 06	E-Gamma	Sólida
28	Ba 07	E-Gamma	Sólida
29	Ba 08	E-Gamma	Sólida
30	Ba 09	E-Gamma	Sólida
31	Ba 10	E-Gamma	Sólida
32	Ba 11	E-Gamma	Sólida
33	Ba 12	E-Gamma	Sólida
34	BRE 01	E-Gamma	Sólida

E-Gamma: Espectrometría Gamma de alta Resolución, LB: Lupa Binocular

8.1 Analisis por microscopio petrográfico y DRX

8.1.1 Lodo Rojo

A continuación, se presentan las imágenes de lodos rojos en micrografías tanto por luz reflejada como por luz transmitida tomadas por un microscopio convencional.

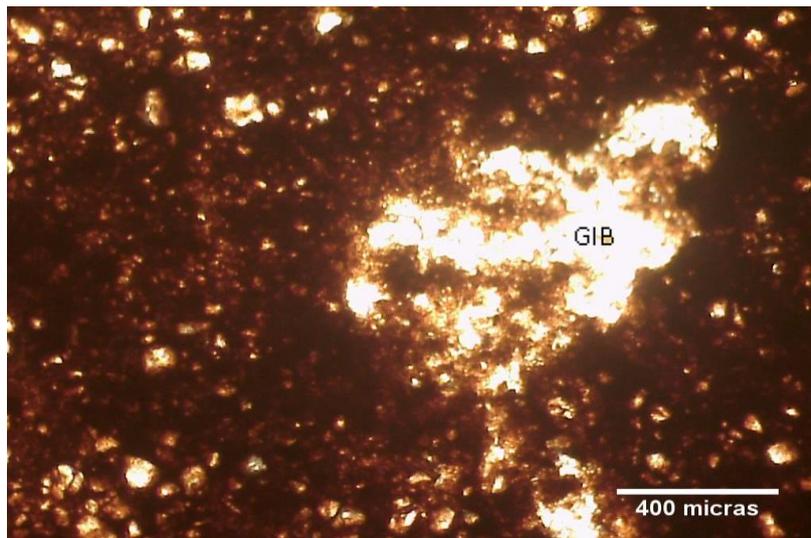


Imagen 1 Micrografía con luz transmitida de lodo rojo que presenta una matriz opaca con un mineral translúcido identificado como GIB: Gibbsita.

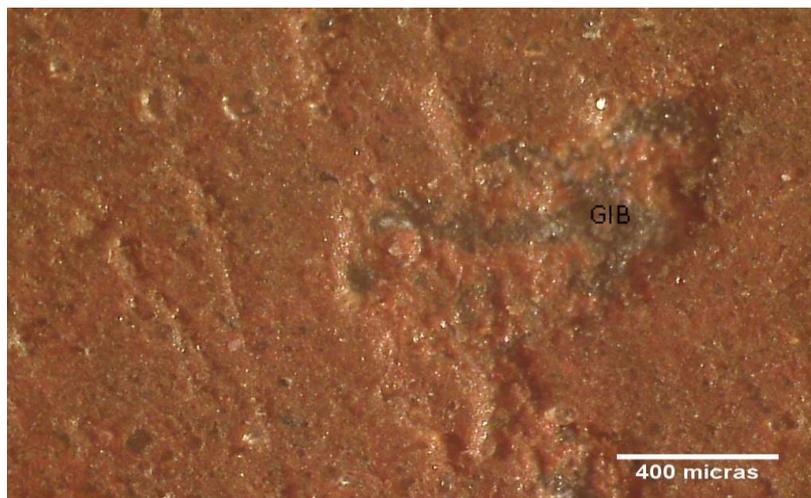
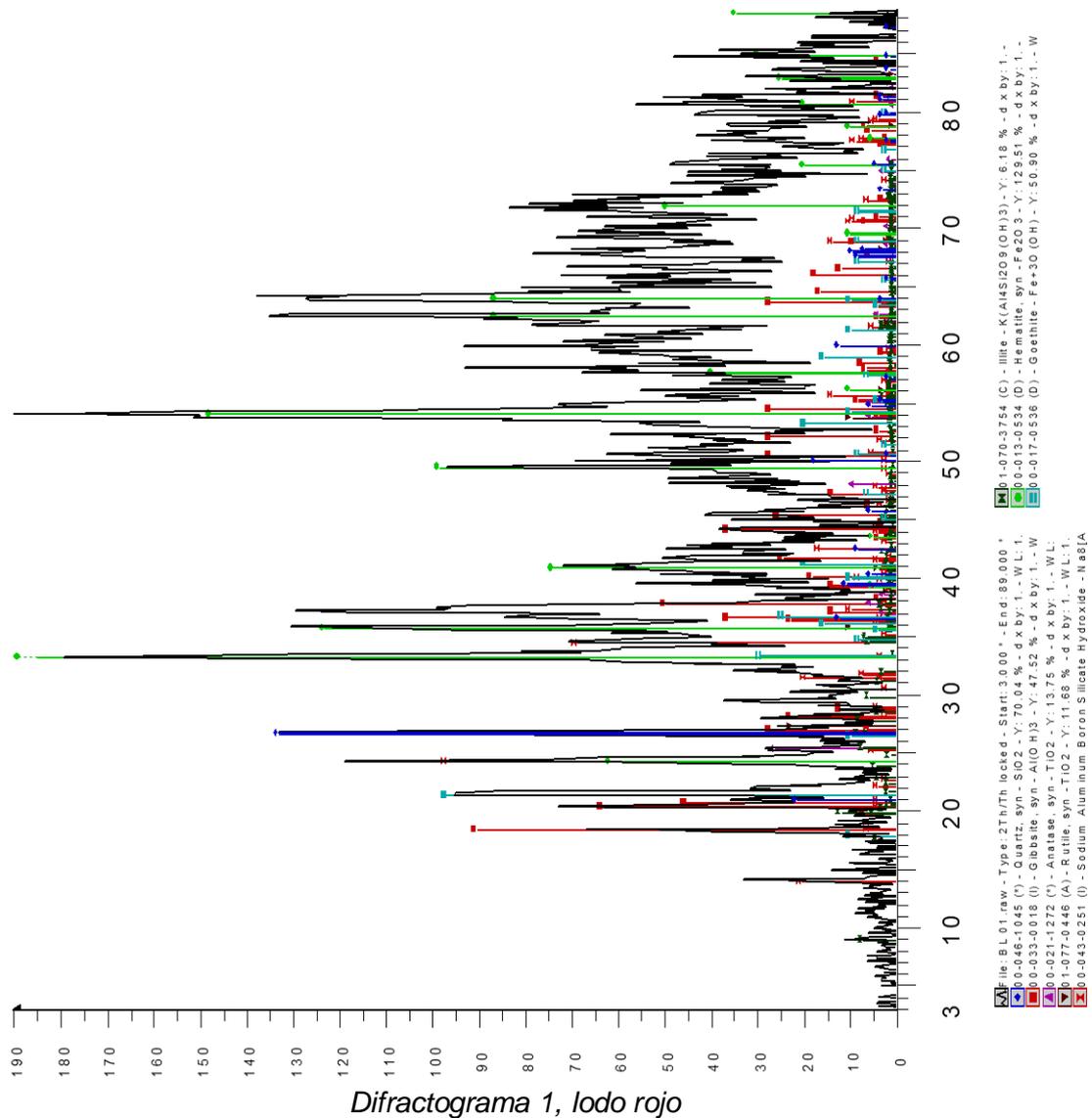


Imagen 2 Micrografía con luz reflejada de lodo rojo desde la misma posición que la imagen 1 en donde se aprecia una matriz rojiza presuntamente con diversos óxidos y un mineral masivo y claro GIB: Gibbsita.

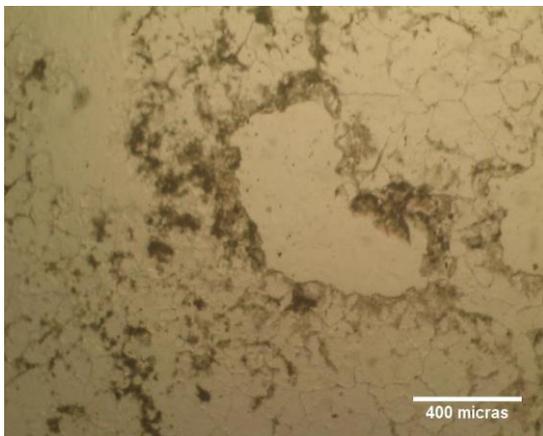


Lodo rojo es la fracción fina de los desechos de la industria BAUXILUM que fue analizada mineralógicamente por difracción de rayos X (Diffractograma 1), del cual se obtuvo como minerales principales: cuarzo, gibbsita, anatasa, rutilo, illita, hematita, goethita y sodalita. Estos minerales son opacos en sección fina por la técnica de petrografía por luz transmitida, a excepción del cuarzo y la gibbsita (imagen 1). El pequeño tamaño de las partículas imposibilitó el reconocimiento por métodos convencionales de petrografía los minerales opacos.

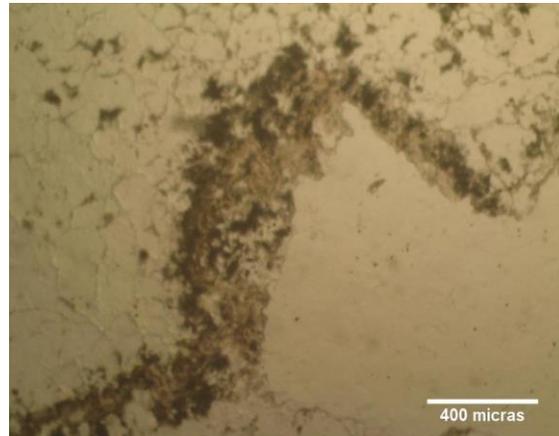
Por otra parte, el mineral translúcido que fue identificado fue la gibbsita, debido a que fue el único presente que cumplió con las características de ser translúcido en luz transmitida y tener hábito masivo en secciones finas - esta última característica fue indispensable para descartar el cuarzo como mineral translúcido, ya que el mismo se caracteriza por presentar hábitos prismáticos o, en caso de retrabajo, presentar cristales redondeados.

8.1.2 Incrustación de tanque:

La muestra de incrustación que recubre el tanque de licor Bayer internamente, es formada por la precipitación de fases minerales que se encuentran solubilizadas en el NaOH durante el proceso Bayer. A continuación, se presentan muestras de incrustaciones de los tanques de BAUXILUM, tanto en sección fina por luz reflejada como en muestra de mano.



*Imagen 3 sección fina por luz reflejada
Incrustación de tanque*



*Imagen 3 sección fina por luz reflejada
Incrustación de tanque*

Muestras de mano de incrustación de tanque:

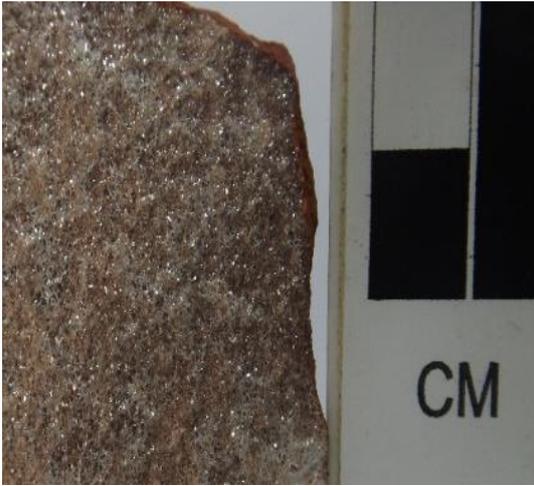


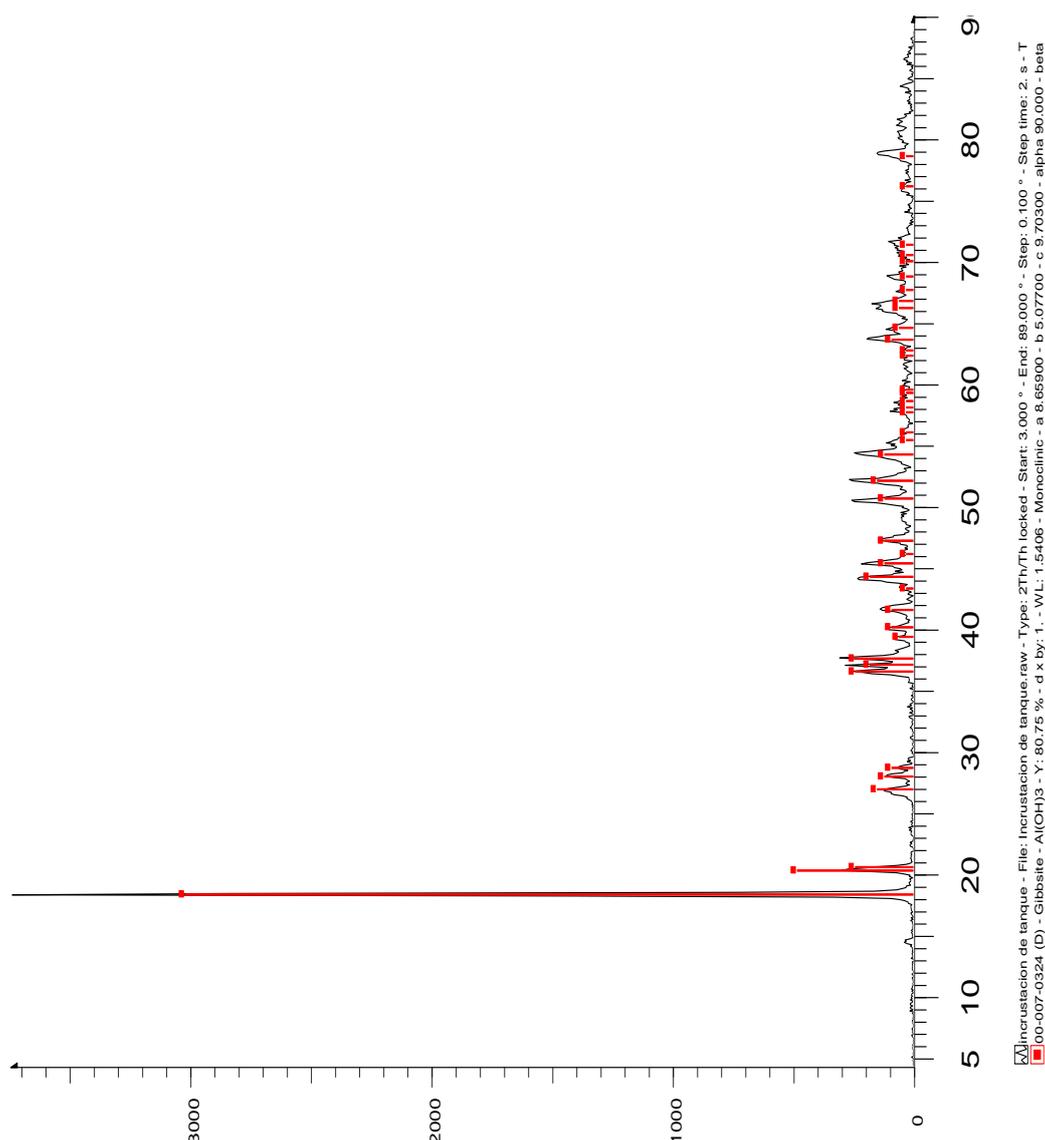
Imagen 5



Imagen 6



Imagen 7



Difractograma 2 Incrustación de tanque Mineral único detectado en las incrustaciones de tanque: Gibbsita.

Esta incrustación es un material sólido de color blanquecino y rojizo, estratificado, que se caracteriza por estar compuesto por muchos cristales de forma hojosa y de un tamaño aproximado de 50 a 200 micras. En sección fina se pudo identificar por luz transmitida un mineral translúcido de forma masiva y con una estructura parecida a grietas de desecación, complementando la observación por microscopio petrográfico. En el análisis de DRX el único mineral identificado fue la gibbsita la cual concuerda con las características observadas

e indica de forma inequívoca que se está en presencia de este mineral en grandes cantidades en comparación con otros.

8.1.3 Arenas rojas:

Las arenas rojas son muestras granulares de tamaño de partículas entre las 50 y las 900 micras y una de sus características principales son su dureza y su resistencia a ser trituradas. A continuación, se muestran imágenes de granos seleccionados de arenas tanto por luz transmitida, como por luz reflejada:

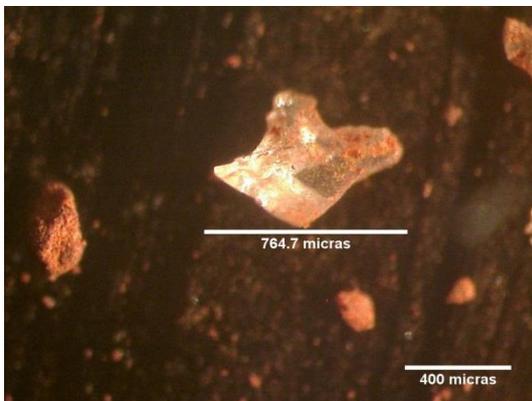


Imagen 8 Micrografía por luz reflejada

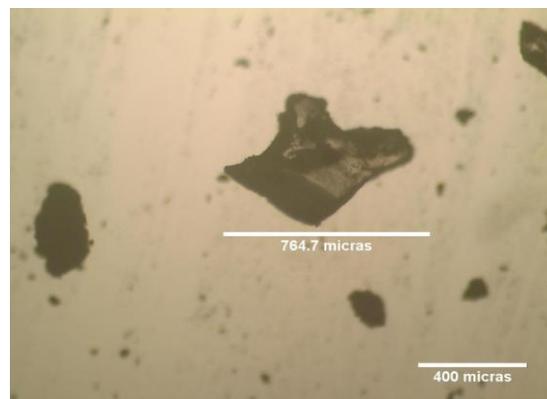


Imagen 9 Micrografía por luz transmitida.

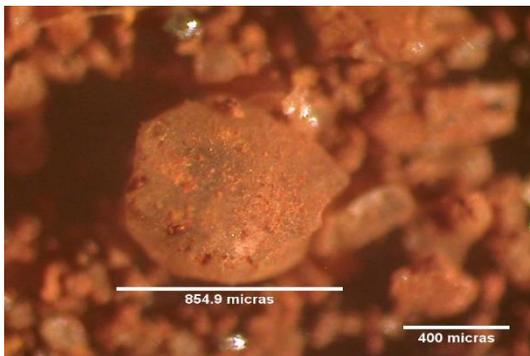


Imagen 10 Micrografía por luz reflejada

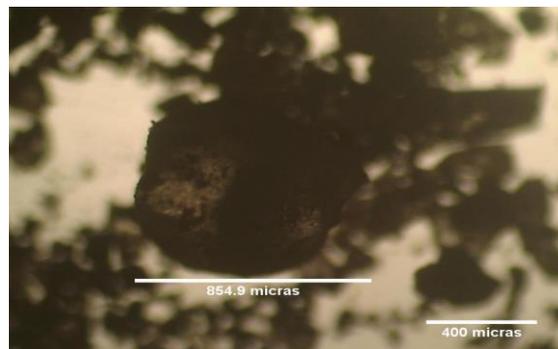
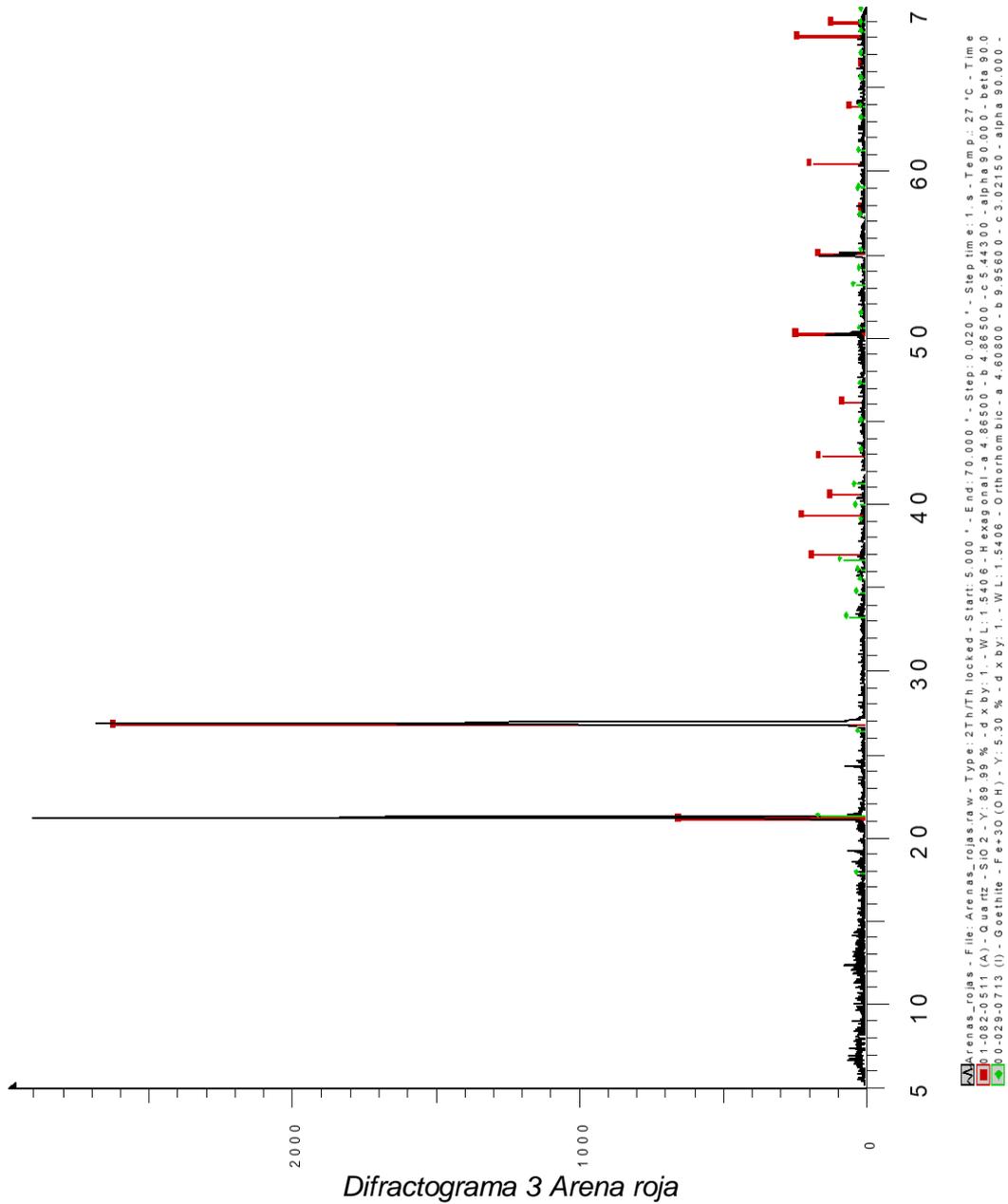


Imagen 11 Micrografía por luz transmitida

Mediante el análisis petrográfico por luz transmitida se observaron cristales con fractura concoidea, translúcidos (imagen 8) y redondeados (imagen 10). Por otra parte, en luz reflejada (imágenes 9 y 11) se apreciaron cristales translúcidos. Aparte de estos resultados, en el difractograma del análisis por DRX se apreció como único mineral translúcido el cuarzo, además de goethita

Las propiedades de este mineral concuerdan en los resultados de ambos análisis.



8.1.4 Costra Exterior:

A continuación, se presentan las muestras de las costras de tuberías de la industria BUXILUM, tanto en imágenes de sección fina por luz transmitida como en muestra de mano.

Micrografía de sección fina de costras de tuberías por luz transmitida

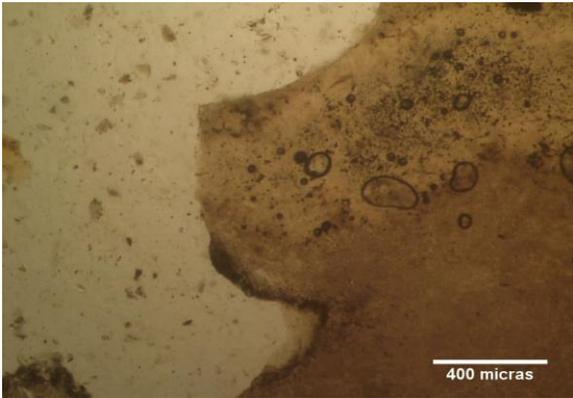


Imagen 12

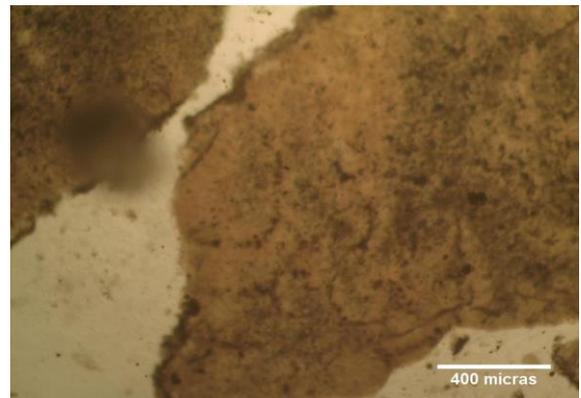


Imagen 13

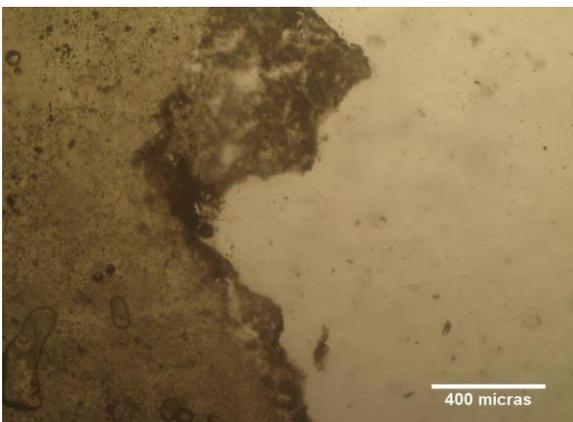


Imagen 14

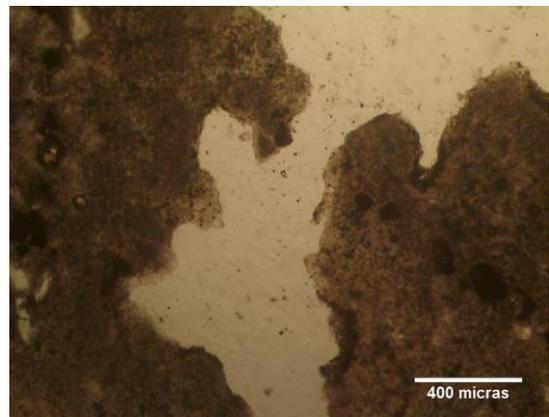


Imagen 15

Muestras de mano costras de tubería



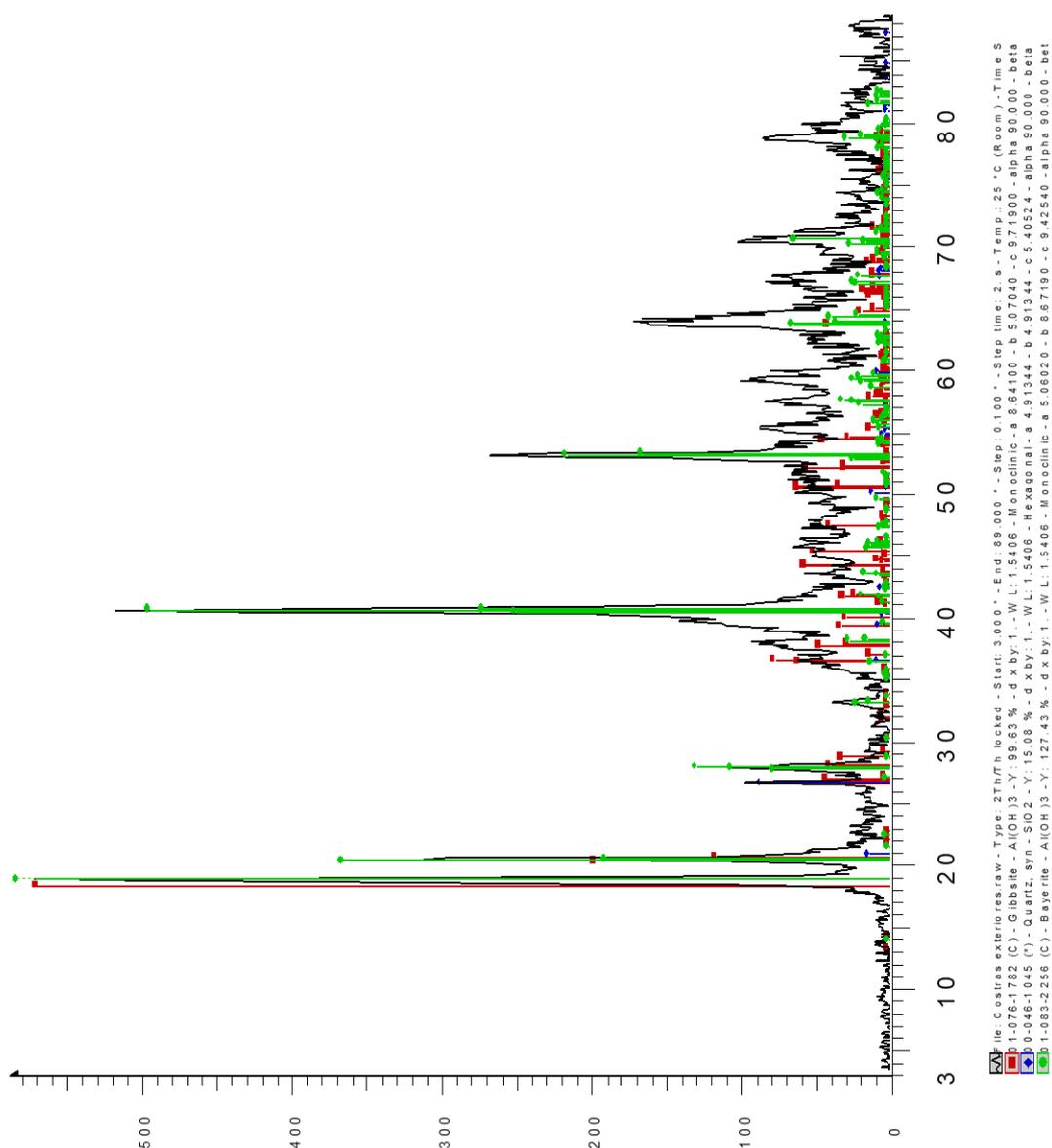
Imagen 16



Imagen 17



Imagen 18



Difractograma 4, costra formada sobre una tubería

Las costras se forman en la superficie exterior de las tuberías de los patios de la industria BAUXILUM, en donde dichos tubos están en contacto con el lodo rojo. Dichas tuberías transportan una mezcla de licor cáustico, arena y lodo rojo. Las costras son muestras sólidas con aspecto de tejas rugosas en su parte superior y con una estratificación apreciable en muestra de mano (imágenes 16, 17 y 18). Gracias al análisis de DRX se obtuvieron como minerales en la costra: cuarzo, gibbsita y bayerita, minerales de densidades relativamente bajas de 2,7;

2,4 y 2,5 respectivamente, lo que puede ser indicativo de que los fragmentos de la muestra son transportados por el viento. la mayor parte de la muestra está constituida por los minerales gibbsita y bayerita los cuales poseen características químicas y mineralógicas muy parecidas. Por ello fue imposible la identificación de los mismos por métodos petrográficos convencionales.

8.1.5 Bauxita:

A continuación, se presentan imágenes de secciones finas de una muestra de bauxita tanto por luz reflejado como por luz transmitida:

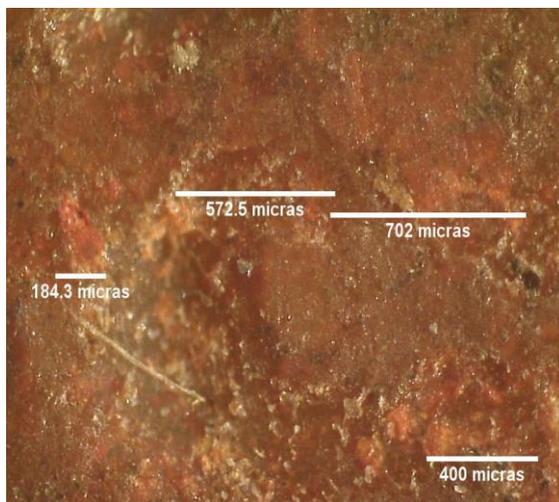


Imagen 19 Bauxita luz reflejada

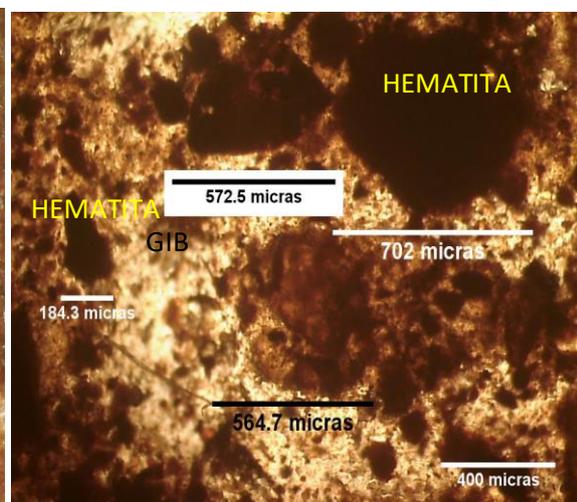


Imagen 20 Bauxita luz transmitida

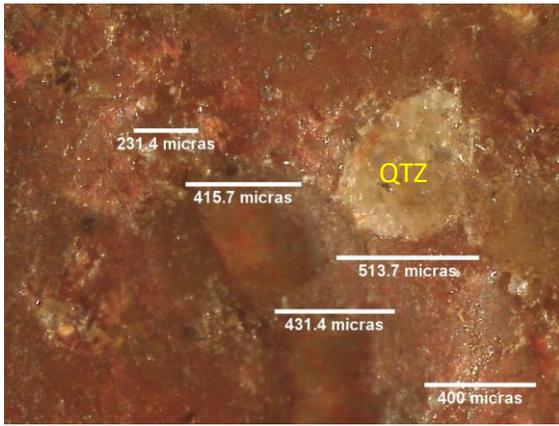


Imagen 21 Bauxita (2) luz reflejada

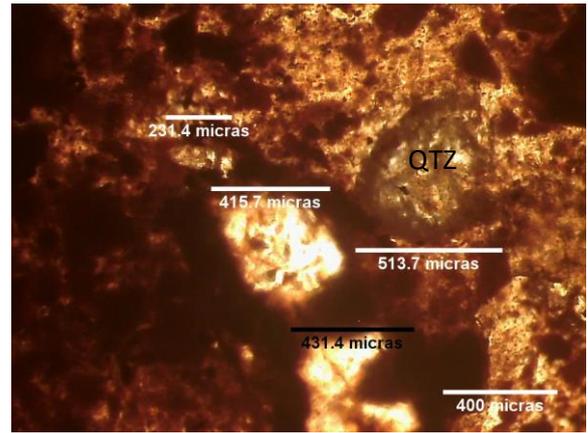
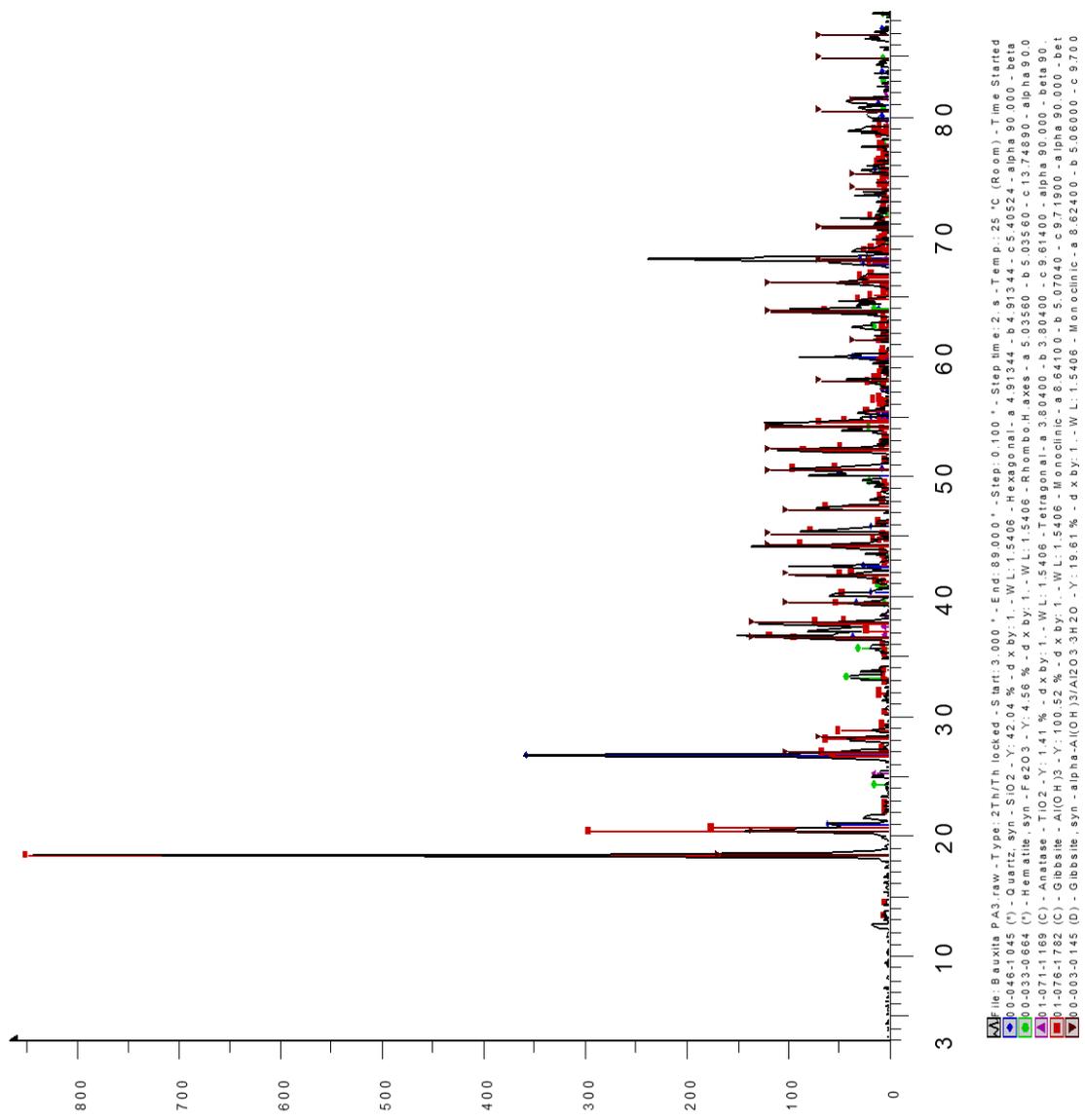


Imagen 22 Bauxita (2) luz transmitida



Difractograma 5. Bauxita.

El análisis de la bauxita se hizo basándose en la microscopía electrónica debido a que los minerales no pudieron ser analizados de manera satisfactoria por petrografía de sección fina, en el microscopio petrográfico. Con el análisis por DRX fueron identificados los minerales presentes: cuarzo, hematita, anatasa y rutilo. El análisis mineralógico fue hecho apoyado en imágenes por microscopía electrónica de barrido, tanto con electrones secundarios como por rayos X característicos.

8.2 Análisis de microscopía electrónica

8.2.1 Costra de tubería:

A continuación, son presentadas las imágenes tomadas a las costras de tubería, por las tres modalidades de microscopía electrónica utilizadas en este trabajo con, **Electrones secundarios (ES)**, **Electrones retrodispersados (ER)** y **Rayos X característicos (RX)**:

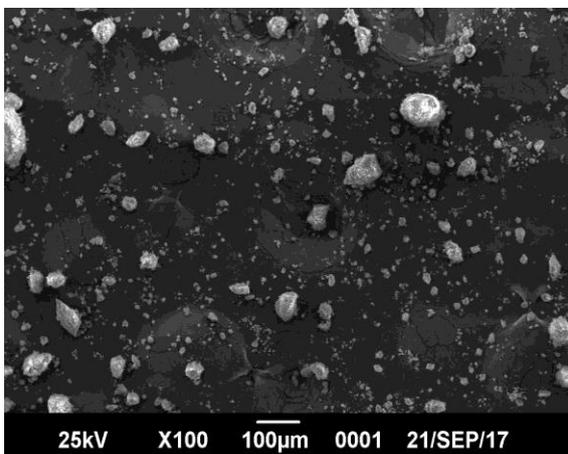


Imagen 23 Costra (ES)

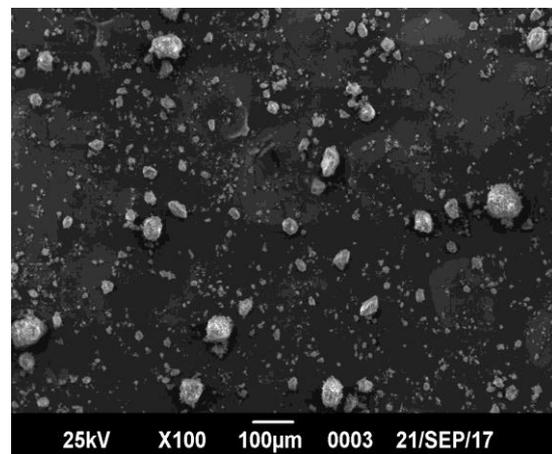


Imagen 24 Costras (ES)

Con el análisis por electrones secundarios se observaron cristales que van desde 1 μm hasta agregados de 100 μm , con granos predominantemente redondeados, con una cantidad considerablemente menor de cristales angulosos. Los mismos están en una matriz que no es propia de la muestra, ya

que las secciones finas no proporcionaron imágenes de calidad y se procedió a analizar con el material granulado, el cual se pegó en una cinta adhesiva que hizo de matriz (imágenes 23 y 24). Por otra parte, con electrones retrodispersados se observó que la muestra es bastante homogénea en la superficie, al no tener zonas con cambios apreciables de intensidades lumínicas diferentes (imagen 25 y 26).

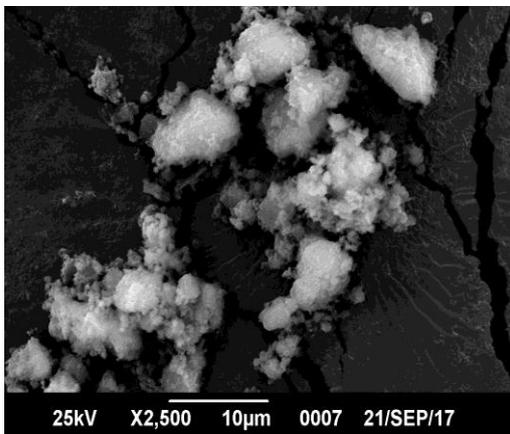


Imagen 25 Costra por (ER)

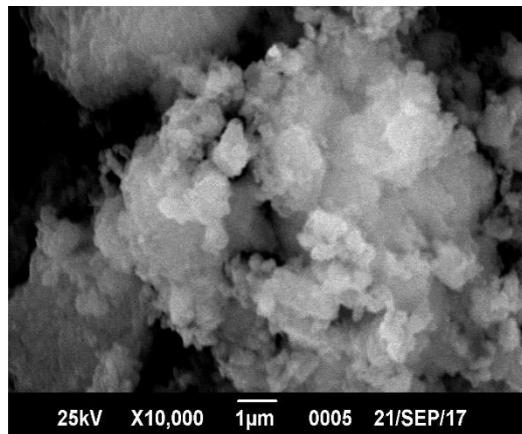


Imagen 26 Costra por (ER)

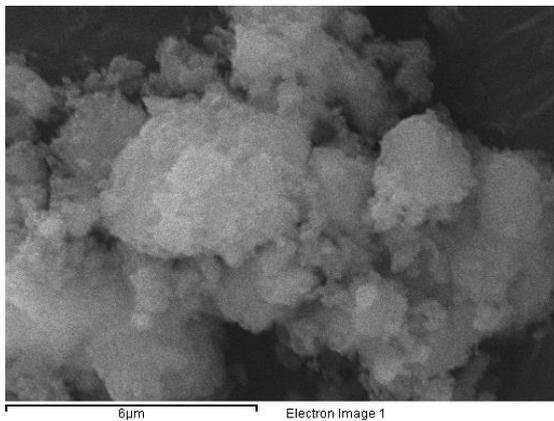


Imagen 27 Costra (RX)

Tabla 2 Datos RX imagen 27

elemento	% peso	% atómico
O	70	80
Al	29	19
Fe	0.52	0.17

En la sección de muestra de la imagen 27, de poco más de 12 µm, al hacer análisis de rayos x característicos se observaron en la tabla 2 porcentajes

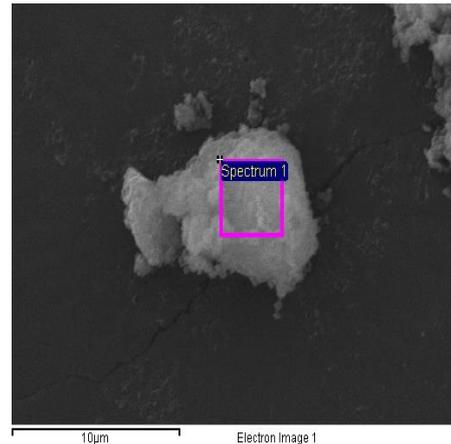
en peso que indican que los minerales presentes son posiblemente oxihidróxidos de aluminio con trazas de hierro.

Al realizar un análisis más específico, se tomó un cristal al azar que se encontrase aislado como el de la imagen a continuación:

Imagen 28 Costra por (RX)

Tabla 3 Datos RX imagen

elemento	% peso	% atómico
O	68	78
Al	31	21
Fe	0.46	0.15



En la imagen (28) se puede observar que se mantienen tanto los elementos presentes como las proporciones en los cristales individuales analizados, como en muestras de agregados de los mismos, lo que hace evidente que se trata de agregados del mismo mineral o, en su defecto, polimorfos como el caso de la gibbsita y la bayerita.

8.2.2 Incrustaciones de Tanque:

En la siguiente sección se presentan las imágenes de incrustación de tanque por los tres métodos de microscopía utilizados:

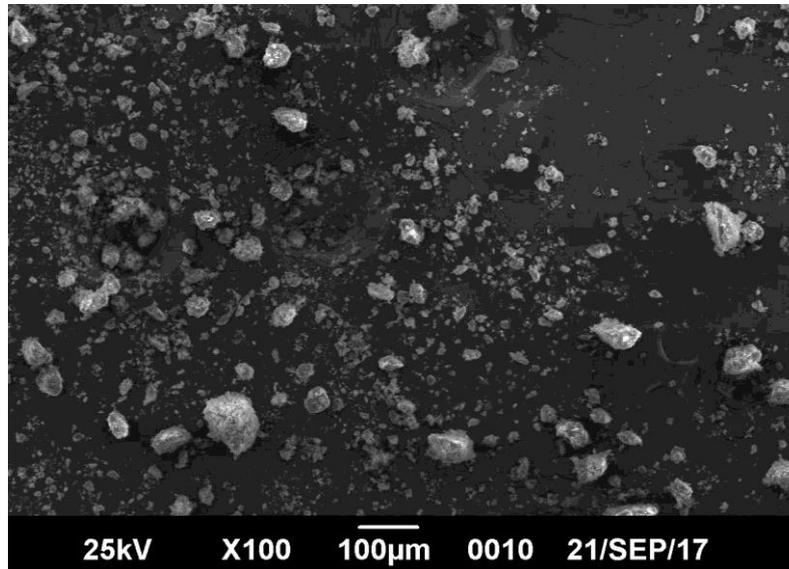


Imagen 29 Incrustación por (ES)

En el análisis de electrones secundarios para la muestra de incrustaciones y con aumento de x100 (imagen 29) se pueden observar cristales que van desde 1 µm y superior a 100 µm, con fragmentos predominantemente angulosos y con pocos bordes redondeados. Al tomar un acercamiento a x2.500 (imagen 30) se observó que los cristales son agregados de un mineral con habito hojoso, característico de la gibbsita.

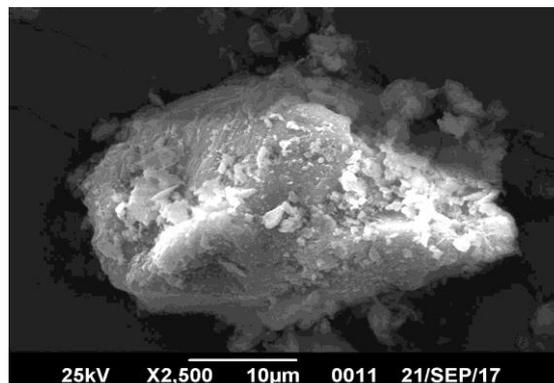


Imagen 30 Cristal de incrustación por (ES)

Analizado por rayos X característicos a una sección de unos 60 μm (imagen 31), se obtuvieron valores presentados en la tabla 4, lo que nos indica que se está en presencia de oxihidróxidos de aluminio con pequeñas impurezas de calcio y hierro.

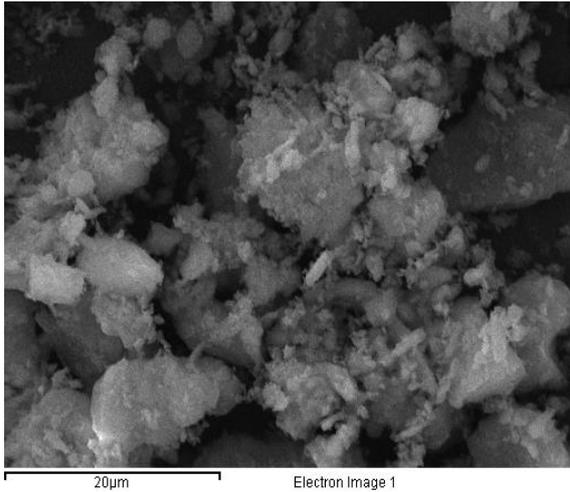


Tabla 4 datos RX

elemento	% peso	% atómico
O	69	79
Al	31	20
Ca	0.37	0.17
Fe	0.06	0.02

Imagen 31 Incrustación por (ER) y (RX)

Se tomó el mismo cristal de la imagen 30 y se analizó mediante rayos x característicos, lo que dio como resultado cantidades estadísticamente iguales a la muestra de 60 μm de la imagen 32, lo que nos dice que los minerales de la muestra de incrustación son en su mayoría oxihidróxidos de aluminio. Basándose en el análisis por DRX se puede decir que la mayoría de la muestra está compuesta por gibbsita.

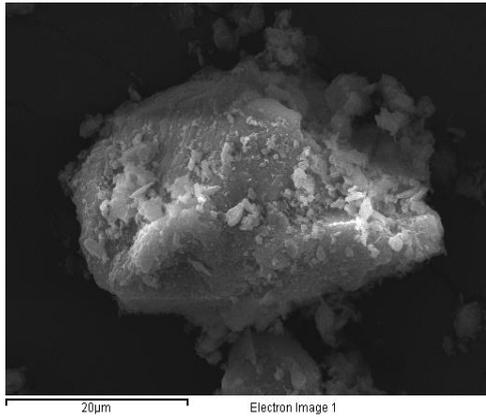


Imagen 32 incrustación por (ES) y (RX)

Tabla 5 datos RX

elemento	% peso	% atómico
O	68	78
Al	31	21
Fe	0.30	0.10

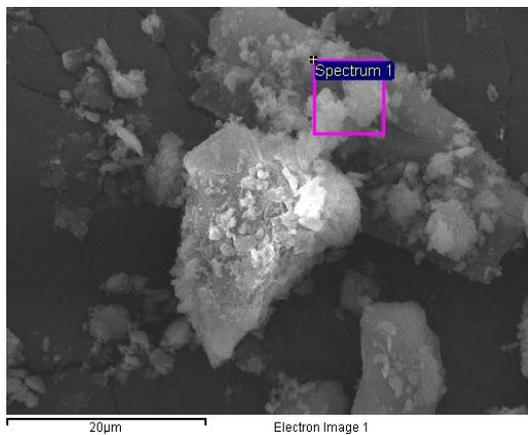


Imagen 33 incrustación por RX (espectro1)

Tabla 6 datos RX imagen 33

elemento	% peso	% atómico
O	69	79
Al	31	21
Ca	0.10	0.05

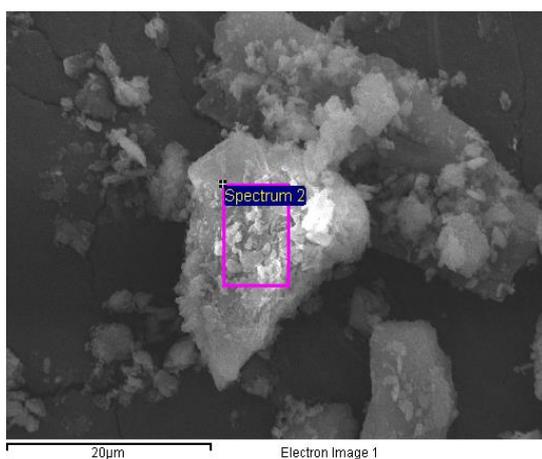


Imagen 34 incrustación por RX (espectro 2)

Tabla 7 datos RX imagen 34

elemento	% peso	% atómico
O	72	81
Al	27	18
Ca	0.13	0.06
Fe	0.19	0.06

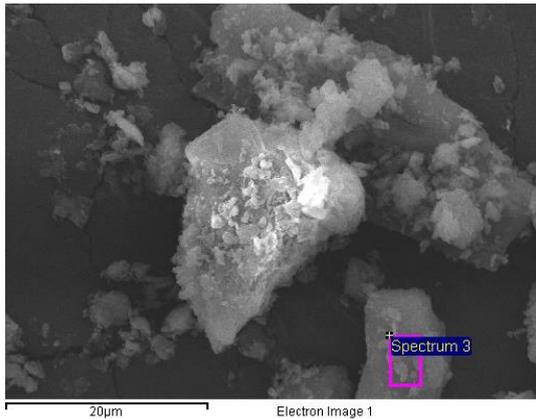


Tabla 8 datos RX imagen 35

elemento	% peso	% atómico
O	64	75
Al	35	24
K	0.10	0.05
Ca	0.17	0.08

Imagen 35 Incrustación por RX (espectro3)

Al observar los datos referentes a la composición química en las zonas seleccionadas de las imágenes 33, 34 y 35 se puede decir que la cantidad de O disminuye entre la zona 1 y la zona 3, caso contrario del Al que aumenta en ese sentido. Aunque hay cambios apreciables, se puede decir que se está en presencia del mismo mineral (gibbsita), pero con incorporación de trazas en distintas proporciones, lo que cambia los porcentajes de los elementos mayoritarios.

8.2.3 Arenas Rojas:

A continuación, se presentan y analizan las imágenes tomadas a fragmentos de arenas rojas por microscopía electrónica con las técnicas ya mencionadas.

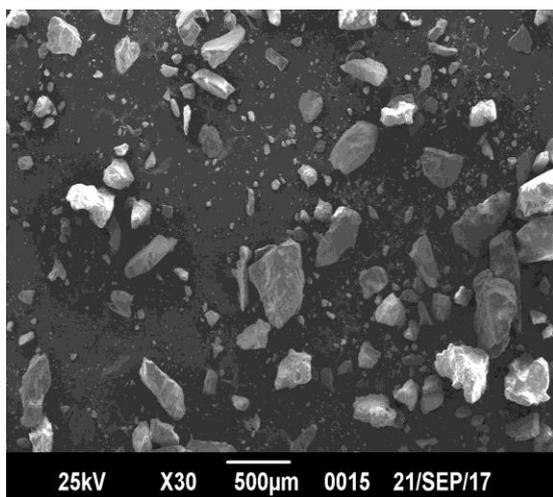


Imagen 36 Arenas por (ES)

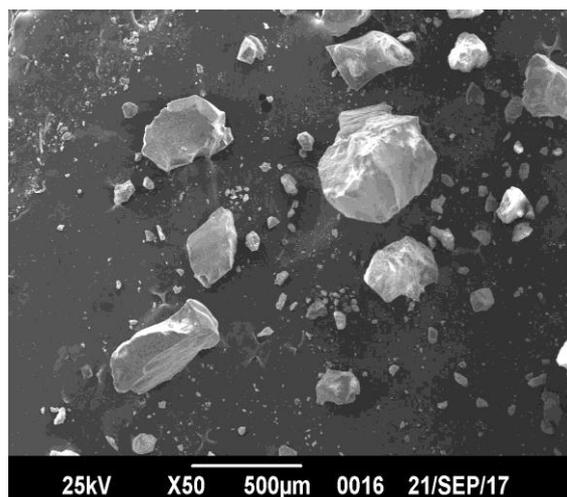


Imagen 37 Arenas por (ES)

En el análisis por electrones secundarios de las arenas rojas, se observaron cristales angulosos con tamaños que van desde aproximadamente 50 μm hasta mayores a 500 μm .

Con rayos X característicos (imagen 36) se pudo apreciar con los datos de la tabla 9 que la muestra está principalmente compuesta por óxidos, en su mayoría de Si (cuarzo), y en menor proporción óxidos de Fe y Al.

Tabla 9 datos RX imagen 36

elemento	% peso	% atómico
O	55	72
Al	5	4
Si	27	10
Fe	13	4

Tabla 10 datos RX imagen 38

elemento	% peso	% atómico
O	62	73
Si	37	26
Fe	0.4	0.2

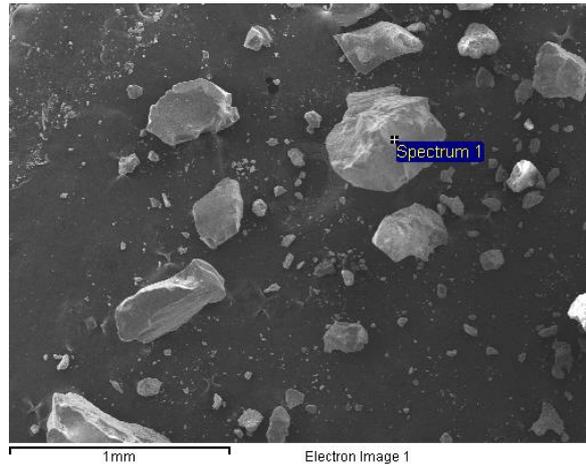


Imagen 38 Cristal de arena RX (espectro 1)

En el caso del primer cristal seleccionado para realizar espectro de rayos X (imagen 38), se encontró que en su mayoría el cristal está compuesto por Si y O que, aunado a la fractura irregular que se observa y apoyándonos en el análisis de DRX, se puede decir que es un cristal de cuarzo.

Tabla 11 datos RX imagen 39

elemento	% peso	% atómico
O	51	67
Al	1	1
Si	38	28
Fe	9	3

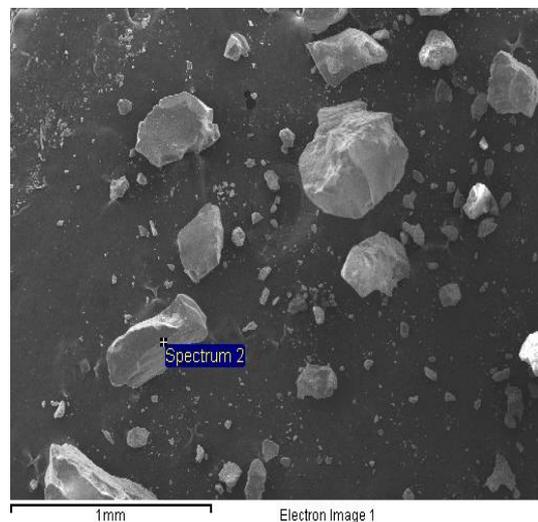


Imagen 39 Cristal de arena RX (espectro 2)

El cristal numero dos (imagen 39) posee un hábito muy diferente de forma tabular y una cantidad en peso del 9% de Fe, lo que de forma inequívoca nos indica que dicho grano está compuesto tanto por una fase de hierro, posiblemente hematita - en una cantidad muy pequeña en la muestra, por lo que no aparecen los picos característicos en el análisis por DRX - como de óxido de Si en forma de cuarzo.

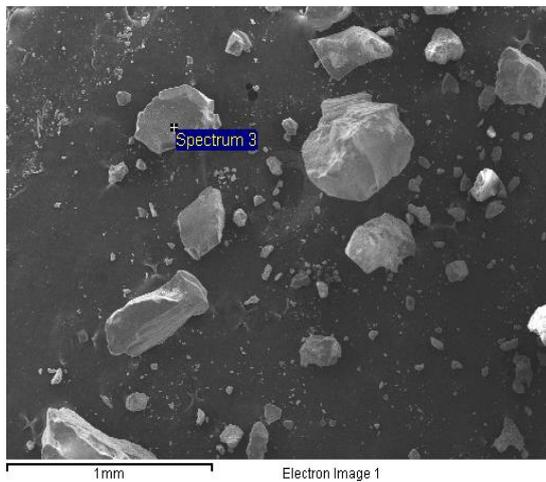


Tabla 12 datos RX imagen 40

elemento	% peso	% atómico
O	50	64
Si	48	35
Fe	2	0.6

Imagen 40 Cristal de arena RX (espectro 3)

El tercer grano mineral seleccionado (imagen 40) posee una fractura irregular y una forma redondeada. Por análisis de rayos X característicos se concluyó que los elementos mayoritarios son O y Sí. Posee alrededor de un 2% de Fe. Esto, aunado al análisis con el espectro de DRX para las arenas, nos indica que dicho mineral es cuarzo con inclusiones de Hematita u otra fase de Fe.

8.2.4 Bauxita:

En la siguiente sección serán presentadas y analizadas las imágenes a la muestra de sección de bauxita, tomadas por microscopía electrónica de barrido por los métodos antes mencionados:

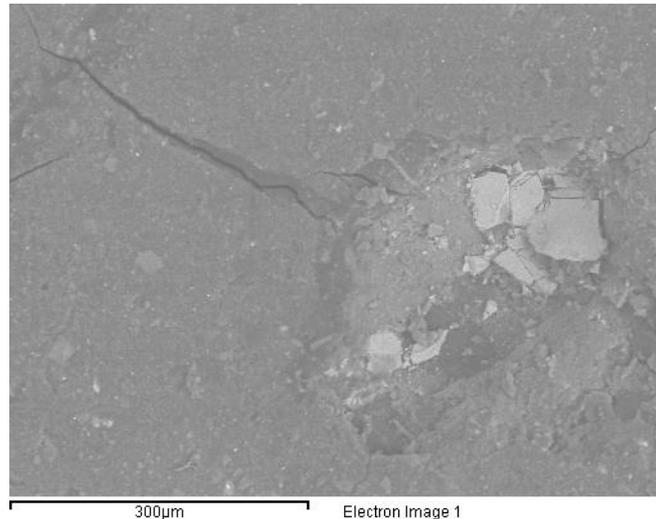


Imagen 41 Bauxita por (ES)

En la muestra de bauxita analizada por electrones secundarios se observaron diversos tamaños de grano, que van desde 100 µm hasta pocos µm. Los cristales de mayor tamaño son predominantemente rectangulares y tienen caras bien definidas. Además, se observaron unos cristales más pequeños angulosos.

Por medio del análisis de rayos X característicos se pudo apreciar en la imagen 41 la composición química de la muestra de bauxita, la cual posee principalmente O, Si, Al, Fe y Ti. Estos elementos indican la presencia de diversos minerales tipo aluminosilicatos y óxidos de Fe, así como una menor cantidad de Ti.

Tabla 12 datos de RX imagen 41

elemento	% peso	% atómico
O	49.28	66.48
Al	11.40	9.12
Si	22.57	17.34
Ca	2.66	1.43
Ti	2.71	1.22
Fe	11.39	4.40

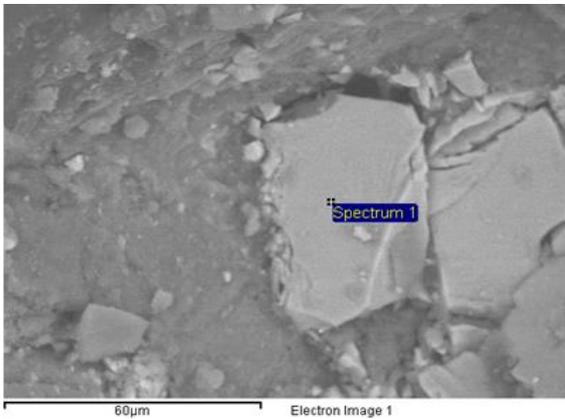


Tabla 13 datos RX imagen 42

elemento	% peso	% atómico
O	21.05	46.60
Ti	31.18	23.06
Mn	2.98	1.92
Fe	44.79	28.42

Imagen 42 Bauxita por (RX)

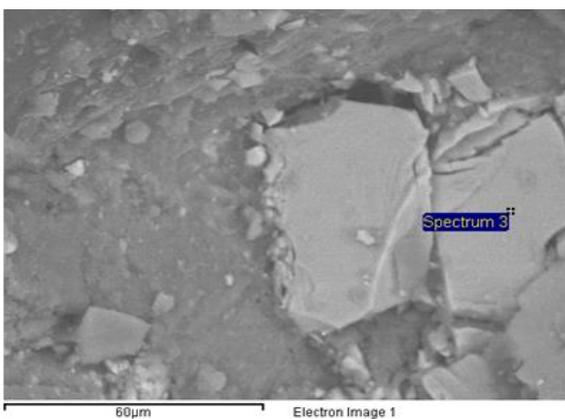


Tabla 14 datos RX imagen 43

elemento	% peso	% atómico
Ti	39.91	43.62
Mn	3.45	3.29
Fe	56.64	53.10

Nota fue suprimido el O

Imagen 43 Bauxita por (RX)

En las imágenes 42 y 43 se aprecian cristales de aproximadamente 60 μm con forma rectangular, los cuales tienen proporciones parecidas de Ti, Fe y Mn, lo que arroja que son de un mismo mineral, que se presume es ilmenita, ya que se cumplen son aproximados a la proporción de 1 a 1, y tienen el mismo habito hexagonal.

Mediante el análisis electrones retrodispersados se logró observar un cristal con una luminosidad evidentemente mayor a la matriz que lo soporta, luego se analizó por rayos X característicos, se logró conseguir un mineral muy luminoso que se muestra en la imagen 44, de gran importancia para este trabajo, ya que en dicha muestra se observó una cantidad apreciable de Th. Esto es relevante si se toma en cuenta que tan solo una concentración de cientos de ppm pueden ser de gran importancia radiológica para el caso de este isótopo y sus hijos.

Los valores de porcentajes atómicos indican que en la muestra hay presencia de óxidos de Si, Al y en menor cantidad de Fe. Esto puede deberse a que el punto luminoso es muy pequeño y el haz de rayos X interacciona con la matriz, creando interferencias importantes. Por otra parte, al poseer un 4% en átomos y un 36 % en peso de Th, se estima que el punto luminoso en cuestión está formado principalmente de algún óxido de Th. Dicha luminosidad se debe a el alto número atómico del Th.

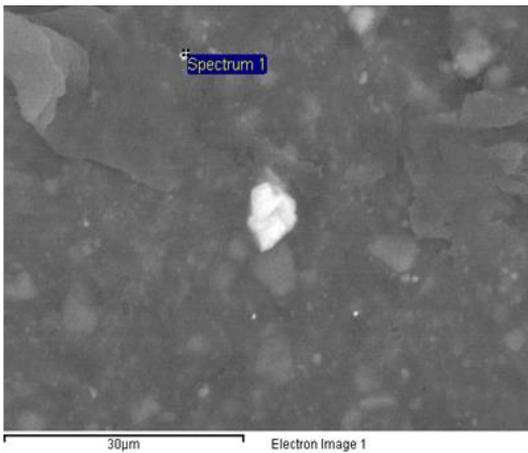


Imagen 44 Bauxita por (ER) y (RX)

Tabla 15 datos RX imagen 44

elemento	% peso	% atómico
O	37.36	70.21
Al	7.77	8.66
Si	11.05	11.83
Ca	2.05	1.54
Fe	5.75	3.10
Th	36.01	4.67

8.2.5 Lodos Rojos

En la imagen 45, referente a los lodos rojos, se observa una distribución de tamaños de grano más uniforme. Solo unos pocos cristales son mayores a los 50 µm debido a que esas muestras, tratadas con el Proceso Bayer, pasaron por un trabajo de molienda de la bauxita.

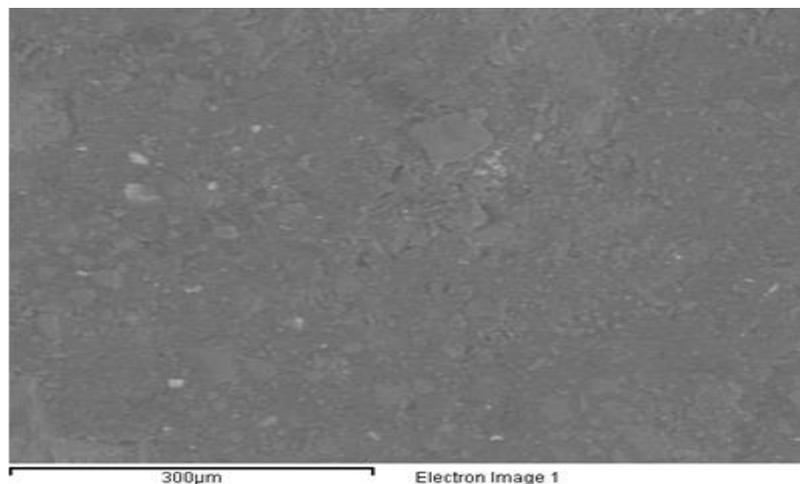


Imagen 45 Lodo rojo (ES)

Por medio de la microscopía electrónica con rayos X característicos se analizó elementalmente la muestra de lodo rojo, lo que dio como resultado la presencia predominantemente de átomos de oxígeno y en menor proporción de Si, Al y Fe. Esto indica que la mayoría de los minerales son alúmino silicatos y

óxidos de hierro. Asimismo, también se obtuvo una cantidad apreciable de Na, probablemente debido a que en el Proceso Bayer se tratan las muestras con NaOH.

Tabla 16 datos RX imagen 45

elemento	% peso	% atómico
O	40.00	56.24
Na	4.03	3.95
Al	7.58	6.32
Si	33.91	27.16
Ca	3.12	1.75
Fe	11.35	4.57

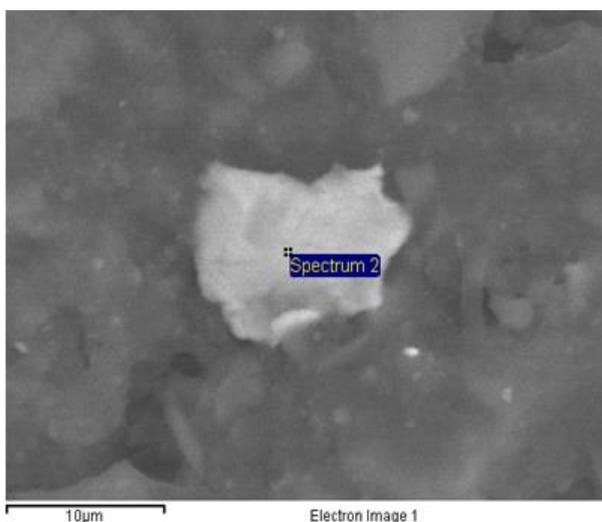


Tabla 17 datos RX imagen 46

elemento	% peso	% atómico
O	3.82	12.05
Si	1.14	2.05
Mn	1.18	1.08
Fe	93.86	84.81

Imagen 46 cristal en lodo rojo por (ER) y (RX)

El cristal de la imagen 46, analizado por electrones retrodispersados fue tomado en cuenta por ser uno de los de mayor luminosidad y mayor tamaño, al ser analizado con rayos X característicos, arrojó como resultado que el cristal está formado casi en su totalidad de Fe en forma de óxidos, mezclado con óxidos

de Si y Mn, se observó un excedente de Fe en los datos, lo que no se puede atribuir a la presencia de Fe metálico por el ambiente altamente oxidante.

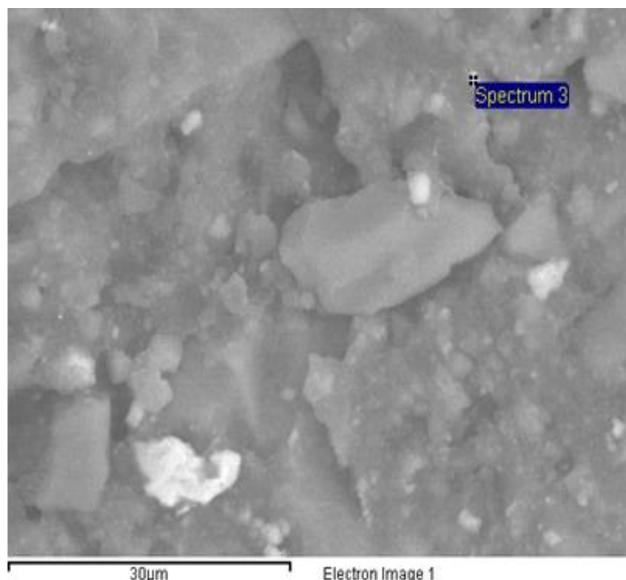


Tabla 18 datos RX imagen 47

elemento	% peso	% atómico
O	50.43	76.57
Na	3.33	3.52
Al	4.95	4.46
Si	9.15	7.92
Fe	4.17	1.81
Sn	27.96	5.72

Imagen 47 lodo rojo por (ER) y (RX)

Tomando como principal criterio la luminosidad de los cristales, dado que en este trabajo fueron de principal interés los átomos de alto Z y sus asociaciones, se observó que este mineral de la imagen 47, posee una concentración importante de Sn posiblemente en forma de óxido, ya que el principal componente es el oxígeno. También se observaron óxidos de Fe, Si y Al. Por último, el Na está asociado al NaOH que se usa para el tratamiento de la bauxita.

Tabla 19 datos RX imagen 48

elemento	% peso	% atómico
O	26.46	68.76
Na	2.85	5.15
Si	5.06	7.49
Ca	2.87	2.98
Fe	2.76	2.06
W	60.00	13.57

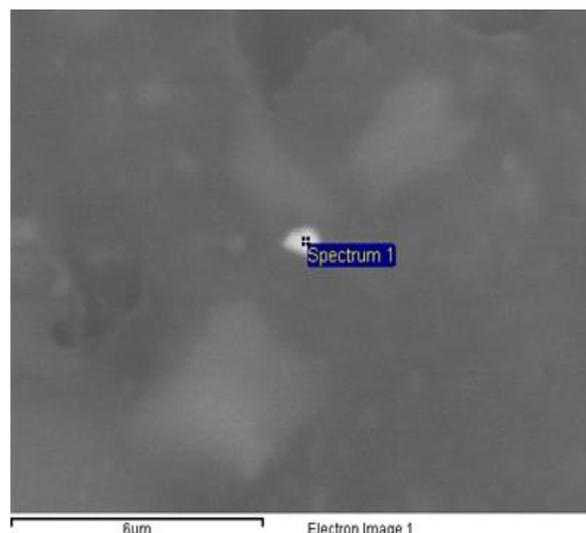


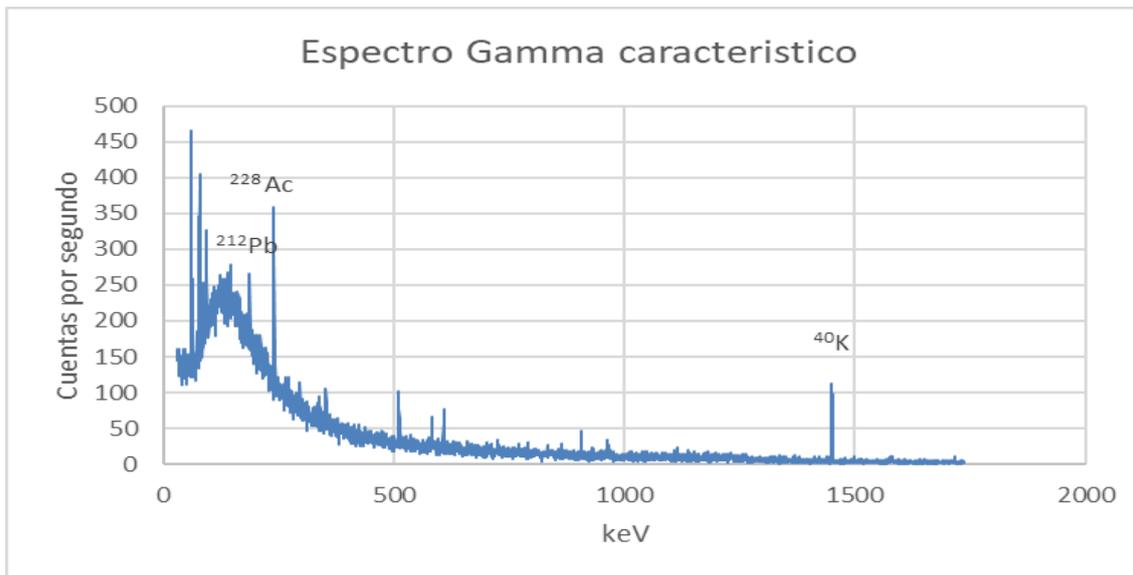
Imagen 48 Cristal de lodo rojo (ER) y (RX)

Con el mismo criterio de búsqueda de la imagen 46, en la imagen 48, se observó una fase mineral distinta con una concentración predominante de W, probablemente en forma de óxidos por la gran cantidad de O presente en el cristal seleccionado debido al pequeño tamaño del cristal los demás elementos están presentes solo en pequeñas proporciones. Esto puede deberse a la interferencia, ya que el haz de rayos X pudo interactuar con la matriz, formada principalmente por alúmino silicatos y óxidos de hierro.

8.3 Espectrometría Gamma de alta resolución

Debido a que los principales elementos determinados (^{238}U , ^{232}Th) no pueden medirse de manera directa por espectrometría gamma - debido a que las emisión de fotones gamma en estos núcleos en cuestión tienen un yield o una probabilidad de emisión inferior al 0,5%, lo que hace que no sean detectados de manera eficiente por la instrumentación usada y no superan en el espectro el valor de fondo -. se valió del principio de equilibrio secular para realizar este estudio. El enunciado del mismo dictamina que en un sistema cerrado (en el que la vida media del isótopo padre es mucho mayor a la del hijo y transcurren al

menos siete vidas medias de este último), la radiactividad del isótopo hijo se iguala a la del padre, por lo que en el estudio indirectamente se midieron ambas radiactividades. Para determinar la radiactividad del ^{232}Th se utilizaron los isótopos de ^{228}Ac , ^{212}Pb . En cambio, para el ^{238}U se utilizaron ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{210}Pb .



Espectro 1 característico de espectrometría Gamma de alta resolución de una muestra de lodo rojo.

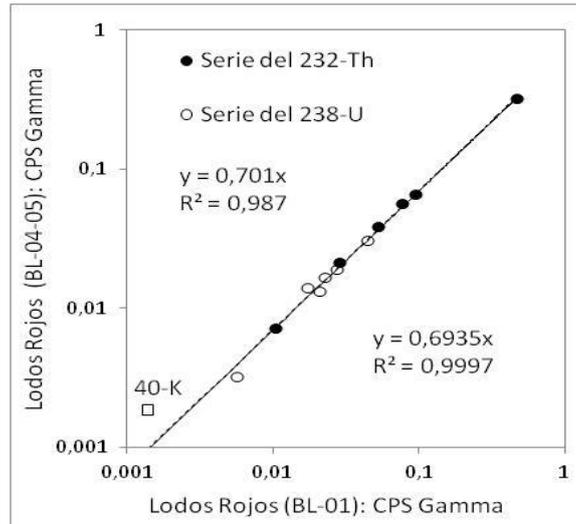
Los espectros gamma, específicamente los fotopicos en los mismos, son utilizados principalmente para las mediciones de concentraciones de radiactividad Bq/kg de radioisótopos presentes en cada muestra. Cada isótopo emisor gamma de las cadenas naturales de desintegración (^{238}U y ^{232}Th) emite fotones de una energía característica, usualmente mostradas en unidades de keV. Esto hace que se pueda distinguir cada isótopo luego de calibrar con respecto a las energías, lo que también permite identificar cada fotopico así como sus respectivas tasas de conteo. Luego, por una calibración en eficiencia de detección se miden las respectivas radiactividades. A continuación se presentan las líneas de emisión características para cada energía con su probabilidad de emisión o yield.

Tabla 20. Energías y yields de cada radioisótopo natural utilizado.
Valores tomados de Laboratoire National Henri Becquerel.

Serie del ^{238}U			Serie del ^{232}Th y ^{40}K		
Radioisótopo	E (keV)	Yield (%)	Radioisótopo	E (keV)	Yield (%)
Pb-210	46,54	4,3	Pb-212	238,63	43,3
Th-234	63,29	3,8	Ac-228	338,32	11,3
Ra-226	186,21	3,6	Tl-208	583,19	84,5
Pb-214	295,22	19,3	Tl-208	860,56	12,4
Pb-214	351,93	37,6	Ac-228	911,2	25,8
Bi-214	609,31	46,1	Ac-228	968,97	15,8
Bi-214	1120,29	15,1	Tl-208	2614,53	99
Bi-214	1764,49	15,4	K-40	1460,83	10,6

Con los espectros gamma, se puede obtener información valiosa antes de las calibraciones de eficiencia de detección relacionando las cuentas netas por segundo (CPS) entre las muestras de un mismo tipo o de otros.

Con respecto a la tasa de conteo de los radioisótopos en los lodos rojos, se presentan comportamientos similares los cuales conforman las cadenas de desintegración naturales del ^{238}U y ^{232}Th . Ambas, al ser estadísticamente iguales las relaciones lineales entre muestra y muestra, arrojan que los radioisótopos se encuentran en las mismas proporciones para cada ejemplar de lodo, lo que significa que están distribuidos de manera similar luego del proceso Bayer. En este estudio se utilizó la muestra BL01 para representar a todos los lodos rojos.

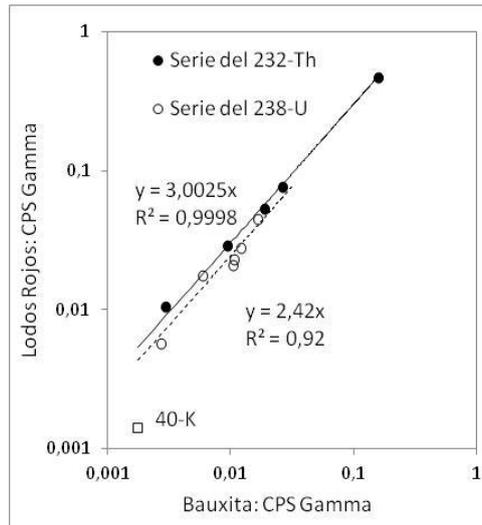


Gráfica 1 Relación de CPS para muestras de lodos rojos (Barros, 2017)

Esto ocurre con todas las muestras de lodos, de lo cual se deduce que pueden estar más o menos mezcladas con otros materiales, pero en todo caso la proporción U/Th es la misma para todas las muestras.

En el caso del ^{40}K se observan variaciones en las cuentas por segundo entre cada muestra, ya que el tipo de minerales que alojan al K son las arcillas de tipo illita, encontrados en diferentes proporciones en cada muestra.

8.3.1 Caso Bauxita – Lodo rojo



Gráfica 2. Relación de CPS de lodo rojo con la bauxita para ^{238}U y ^{232}Th (Barros, 2017)

En la gráfica 2 se relacionan los radioisótopos de la serie del ^{232}Th los cuales están representados por una línea recta con un coeficiente de correlación de 0,999. Esto significa que los radioisótopos de la cadena del Th se distribuyen sin fraccionarse luego del proceso Bayer, lo que era de esperarse ya que el este elemento tiene una baja solubilidad gracias a su único estado de oxidación +4.

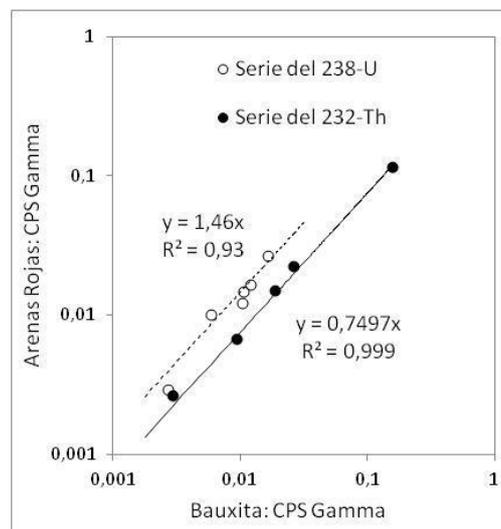
Algunos de sus productos de desintegración, como el ^{228}Ra , ^{226}Ra y el ^{224}Ra , sí son lixiviables ya que el Ra es un metal alcalino-térreo con un comportamiento similar al Ba y con el mismo estado de oxidación +2 -proceso que no es perceptible en el caso del lodo de BAUXILUM, ya que no existe un fraccionamiento. Sin embargo, el pH es cercano a 12, con lo que su movilidad es seguramente muy baja.

En el caso del ^{238}U se observó también una relación lineal entre cada muestra pero con un coeficiente de 0,92, señal de que hay un fraccionamiento mayor en el U y su serie, en comparación con el Th. Otro parámetro que juega un papel crucial en este caso es la baja tasa de conteo, lo que incrementa la

incertidumbre analítica. Aunque para ambos isótopos e hijos se tienen rectas parecidas se puede decir que son estadísticamente diferentes, lo que implica que el fraccionamiento que se tiene de U y de Th es significativamente distinto. Es decir, las proporciones de U y Th que son transferidas de la bauxita al lodo rojo son distintas.

8.3.2 Caso Bauxita – Arena roja

Al comparar las tasas de conteo de la arena con respecto a la bauxita se pudo observar que el ^{232}Th y ^{226}Ra (hijo del ^{238}U) de ambas muestras correlacionan linealmente con sus hijos radiactivos, lo que indica que los radioisotopos de cada cadena tienen el mismo fraccionamiento. Sin embargo, al relacionar estas dos rectas se puede observar que una pendiente es el doble de la magnitud de la otra, lo que indica que entre esas cadenas hay un fraccionamiento diferente. Esto puede deberse a las diferencias de solubilidad entre el Ra (soluble) y el Th (muy poco soluble).

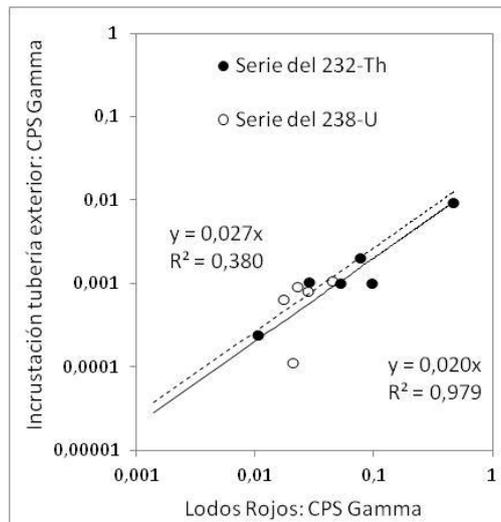


Gráfica 3. Relación entre arenas rojas y bauxita (Barros, 2017)

8.3.3 Costras de tubería

Las muestras de costras fueron analizadas con la misma metodología que los lodos. Al ser una muestra que no está relacionada directamente con la bauxita si no con el lodo rojo - por estar en contacto directo con él - se tomó la decisión de comparar la tasa de conteo de las costras con los lodos.

Las tasas de conteo de ambas mostraron que hay una baja correlación del ^{238}U con valor de 0,380. Esto indica que hay un fraccionamiento de las fases que contienen U en las muestras de costra. En el caso de ^{232}Th la correlación es de 0,979, alta pero en todo caso menor que la correlación de 0,999 para otras muestras. Esto podría deberse a la baja tasa de conteo, debido a la poca radiactividad de las muestras. Así mismo, como se observa en la gráfica siguiente, la cercanía de las rectas indica que las fases radiactivas podrían ser las mismas que en los lodos pero en menor proporción.



Gráfica 4 Relación de las tasas de conteo de Incrustación de tubería – Lodos rojos.
(Barros, 2017)

8.3.4 Incrustación de tanque

Este tipo de muestra se forma en las paredes de los tanques, que contienen el licor Bayer (NaOH). Las incrustaciones tienen niveles de radiactividad tan bajos como el fondo del laboratorio. Por ello, no se reportan los valores, ya que están por debajo del límite de detección.

8.3.5 Radiactividad de los lodos rojos:

Cabe acotar que las radiactividades en las 18 muestras de lodo rojo que se utilizaron en este estudio son muy similares, con fluctuaciones máximas de un 15%, valor que representa 1σ .

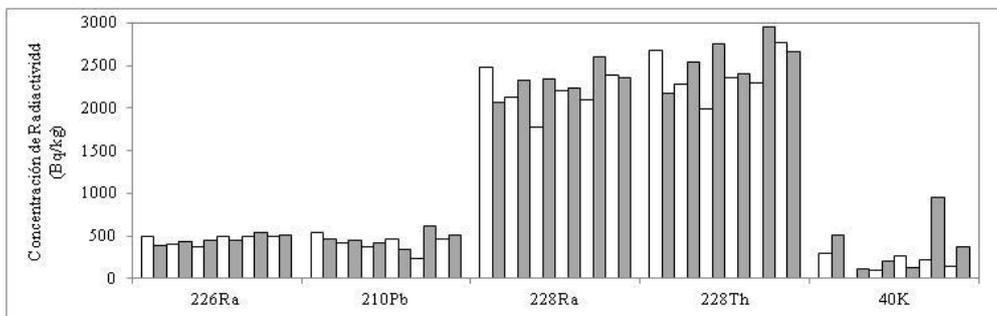
Tabla 21 Actividades de cada radioisótopo para lodos rojos

Serie	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Promedio Bq/kg	RSD %	Max Bq/ kg	Min Bq/kg	σ exp %
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb y ^{214}Bi	440	14	550	340	7
	^{210}Pb	^{210}Pb	440	18	620	290	8
^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Ac	2200	13	2600	1440	6
	^{228}Th	^{212}Pb	2400	14	2950	1650	4
^{40}K	^{40}K	^{40}K	250	90	955	LLD	10

En el material recolectado, para la serie del ^{238}U , las concentraciones de radiactividad no exceden el Bq/g -lo que es igual 1000 Bq/kg- que es lo que estima el OIEA para que un material sea considerado NORM y se tengan las precauciones pertinentes del caso (Barros 2017).

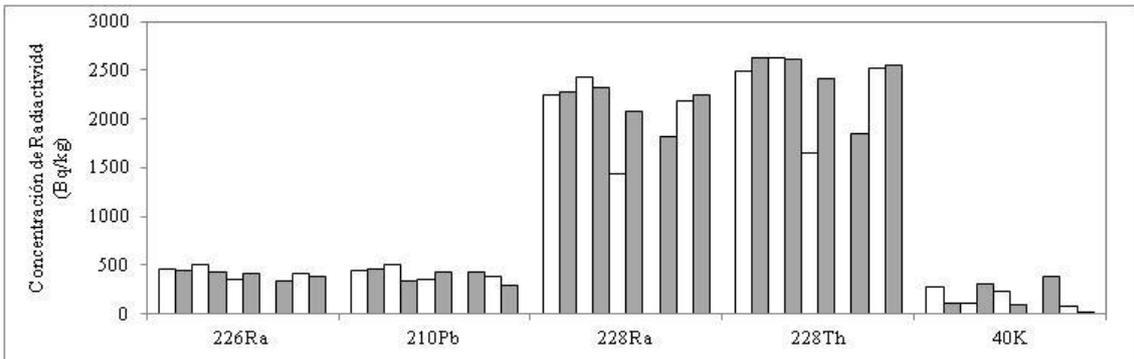
En cuanto a la cadena de desintegración del ^{232}Th , se tienen 2200 Bq/kg y 2400 Bq/kg en promedio para el ^{228}Ac y ^{212}Pb , respectivamente. Cabe destacar que para este último isótopo se encontraron máximos de concentraciones de radiactividad entre las muestras de lodo de 3000 Bq/kg, el triple de lo que dicta el OIEA para considerar a un material como material como NORM. Por esto, dicho desecho de la industria BAUXILUM debe tratarse con sumo cuidado, ya que el riesgo de exposición de los empleados las radiaciones ionizantes emitidas por este material aumenta considerablemente cuando están en las cercanías. Se debe tener especial precaución con las partículas más pequeñas, ya que pueden ser inhaladas de forma involuntaria e incrementar el riesgo radiológico que añaden las partículas ionizantes como las α y β emitidas por varios de los productos de desintegración que ocurren en la cadena en cuestión.

Por último, la concentración de radiactividad promedio del ^{40}K es de 250 Bq/kg, muy baja en comparación con las de otros radioisótopos y, por consiguiente, con un muy bajo impacto radiológico. Esto indica que las concentraciones de potasio son muy bajas y que los minerales ricos en potasio están en una muy baja proporción. Las muestras de lodos tienen una radiactividad estadísticamente similar en toda la transecta tomada en el muestreo, con variaciones de 15 % para las cadenas de ^{238}U y ^{232}Th . En el caso del ^{40}K al tener una baja actividad, tienen una baja tasa de conteo y los valores fluctúan mucho más.



Gráfica 5. Radiactividad de lodos por cada radioisótopo de interés (Barros, 2017)

En los lodos en la calicata de (0 a 1,4m) se observó el mismo comportamiento que en las muestras de superficie, a excepción de la muestra C4 de 80 a 90 cm. Esta presenta una radiactividad un poco menor, probablemente debido a que esta muestra se midió por solo 16 horas a diferencia de las demás que fueron medidas por 24 horas y por eso la medida no es tan precisa. Se realizó este estudio así por las limitaciones que se presentaron debido a las fallas eléctricas en la USB.



Gráfica 6 radiactividad de cada muestra de calicata por radioisótopo de interés

8.3.6 Radiactividad de las arenas rojas

Todas las muestras de arena roja presentan actividades similares que fluctúan solo un 17% lo que es igual a 1σ en las series de ^{238}U y ^{232}Th . En el caso de ^{40}K hay una actividad muy baja, en 10 de las 12 muestras por debajo del límite de detección, por lo que se aprecia una mayor fluctuación en los datos.

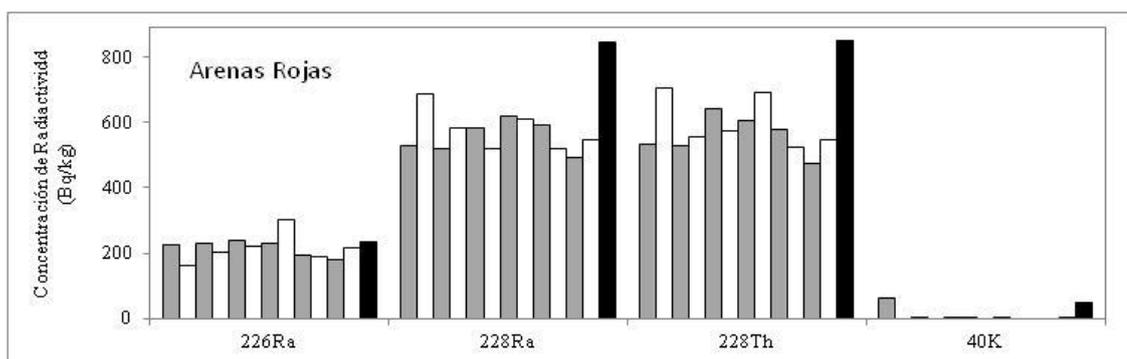
Tabla 22 Actividades de cada radioisótopo para arenas rojas

Serie	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Promedio Bq/kg	RSD %	Max Bq/Kg	Min Bq/Kg	σ exp %
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb y ^{214}Bi	200	12	241	163	4
^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Ac	500	15	689	439	4
	^{228}Th	^{212}Pb	500	17	706	413	2
^{40}K	^{40}K	^{40}K	30	137	55	LLD	7

En promedio se obtuvo 500 Bq/Kg ^{228}Ra (serie del ^{232}Th). Para el ^{226}Ra hijo del ^{238}U , la actividad es de 200 Bq/kg, lo que hace que la concentración de ^{210}Pb sea muy baja, al punto tal que no permitir su cuantificación.

Las arenas están exentas de ser un material catalogado como NORM, ya que la suma de las actividades del ^{226}Ra y el ^{228}Ra no superan los 1000 Bq/kg, y no representa mayor riesgo radiológico.

Por último, se tomó de otro depósito una muestra más de arena nombrada BRE-01. Aunque está formada por granos de tamaño arena, son de menor dimensión que las 12 muestras de la transecta. El BRE-01 tiene una actividad de alrededor de 800 Bq/kg para la serie del ^{232}Th (gráfica 7).



Grafica 7. Concentración de radiactividad en las arenas (Barros, 2017).

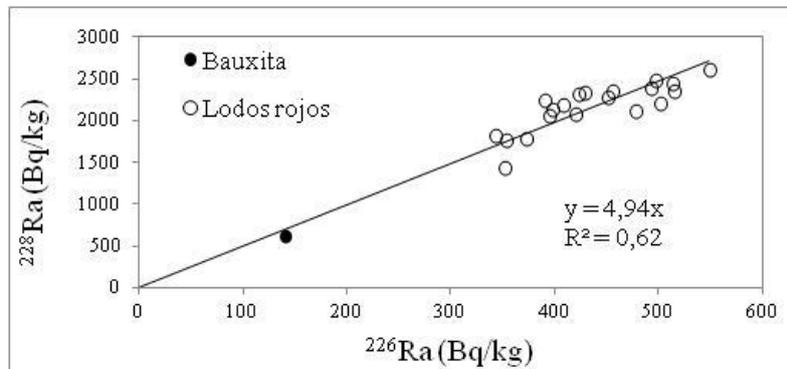
Siendo esta muestra una fase intermedia entre lodo y arena, tanto en tamaño de partícula como en la actividades, se observó una relación entre ambos parametros.

8.3.7 Actividad de la bauxita

La única muestra que fue analizada de bauxita presentó actividades de 140 Bq/kg para el ^{226}Ra y 700 Bq/kg para los radioisótopos de la serie de ^{232}Th ,

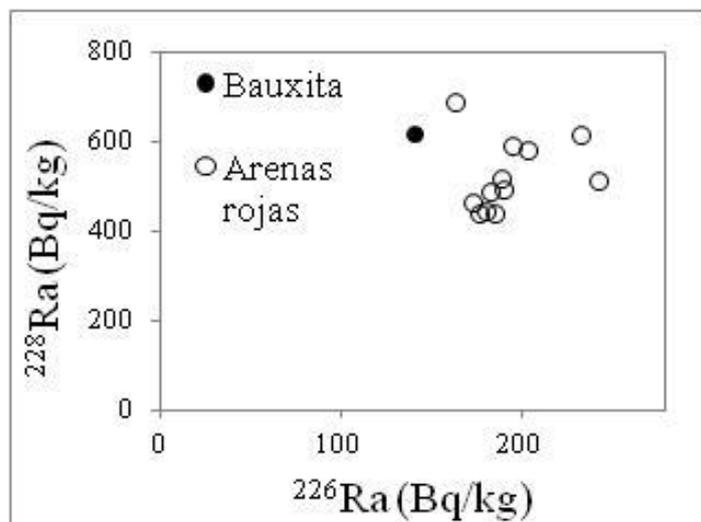
medido por ^{212}Pb y 250 Bq/kg en ^{40}K lo que indica que la bauxita tampoco es un material NORM por su relativa baja actividad.

La relación isotópica entre el ^{228}Ra y el ^{226}Ra para los lodos es de 5 en 1, al igual que en la bauxita, por lo que no se aprecia un fraccionamiento asociado al Proceso Bayer, con respecto a las actividades. En el caso del ^{228}Ra los lodos están enriquecidos en un factor de 3,5 con respecto a la bauxita, y para el ^{226}Ra los lodos están enriquecidos en 3,1 veces, comparado con la bauxita.



Gráfica 8 relación ^{228}Ra y ^{226}Ra para bauxita y lodo (Barros, 2017).

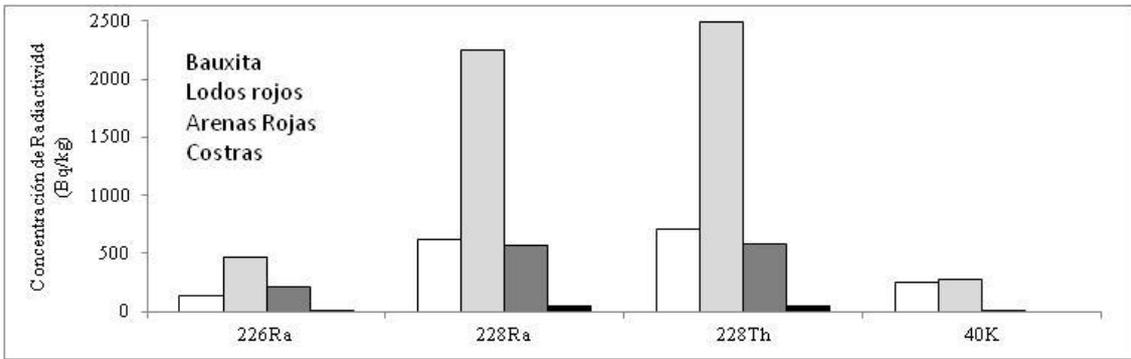
En las arenas no hay una relación evidente y solo se puede decir que para el caso del ^{228}Ra las actividades son similares en arenas y bauxita. El ^{226}Ra en las arenas tiene una mayor actividad que en las bauxitas en un factor de aproximadamente 1,5 veces.



Gráfica 9 Relación ^{228}Ra y ^{226}Ra para arenas rojas y bauxita (Barros, 2017).

Las muestras de bauxita tienen una actividad de 140 Bq/kg para el ^{226}Ra y de 700 Bq/kg para el ^{228}Ra . Los lodos rojos reconcentran la actividad cuatro veces más que el nivel de la bauxita para tener valores máximos de 620 Bq/kg para ^{238}U y de 2.950 Bq/kg para el ^{232}Th . En el caso de las arenas rojas no se reconcentran los minerales con los radioisótopos de la cadena del ^{232}Th , caso contrario al del ^{238}U , en los que sí se ven enriquecidos en las mismas.

Las costras de las tuberías por su parte guardan las mismas relaciones que los lodos pero con niveles muy bajos de actividad con valores de 12 Bq/kg en ^{226}Ra medido por ^{214}Pb de la serie del ^{238}U , 52 Bq/kg de ^{228}Ra medido por ^{212}Pb de la serie del ^{232}Th , por último el ^{40}K por estar por debajo del límite de detección. Por último, las incrustaciones de tanque tienen tan baja actividad como el fondo, por lo que no se presentaron valores en este trabajo.



Gráfica 10 Actividades de: Bauxita, Lodos, Arenas y Costas (Barros, 2017).

Tomando las actividades de los diferentes radioisotopos en cuestión se procedió a calcular las concentraciones de los mismos con la formula a continuación:

$$CA = \frac{\lambda N}{M}$$

Ecuación 7 Concentración de actividad

CA = Concentración de actividad Bq/kg.

λ = Probabilidad de emisión.

N = Número de átomos del radioisótopo en cuestión.

M = Masa de la muestra.

Tabla 23. Concentración (ppm) de radioisótopos

Serie del 238 U		Serie de 232 Th		⁴⁰ K	
Radioisótopo	C ppm	Radioisótopo	C ppm	Radioisótopo	C ppm
²³⁸ U	35	²³² Th	540	⁴⁰ K	1
²²⁶ Ra	1,2E-05	²²⁸ Ra	2,2E-07		
²¹⁴ Pb	3,6E-13	²²⁸ Ac	2,7E-11		
²¹⁴ Bi	2,7E-13	²²⁸ Th	7,9E-08		
²¹⁰ Pb	1,6E-07	²¹² Pb	4,7E-11		

Se cuantificaron los espectros de todos los tipos de muestras, teniendo como resultado final la tabla a continuación.

Tabla 24. Datos TXRF

BAUXILUM ppm										
Elemento	Bauxita	S (%)	Lodo rojo	S (%)	Arena Roja	S (%)	Incrustación	S (%)	Costra	S (%)
Al	230000	6	90000	10	1350	30	320000	9	300000	10
Ca	2	19	12800	18	270	5	2600	20	1800	20
Ti	112	1	21000	11	640	3	240	20	150	20
Fe	1442	1	280000	7	15200	2	2000	20	5000	20
Th	5	2	760	31	120	10	LLD		20	20
Zr	383	23	2500	17	1400	30	LLD		LLD	
Ga	2	4	190	4	5	10	LLD		500	20
U	0,1	50	70	22	LLD		LLD		LLD	

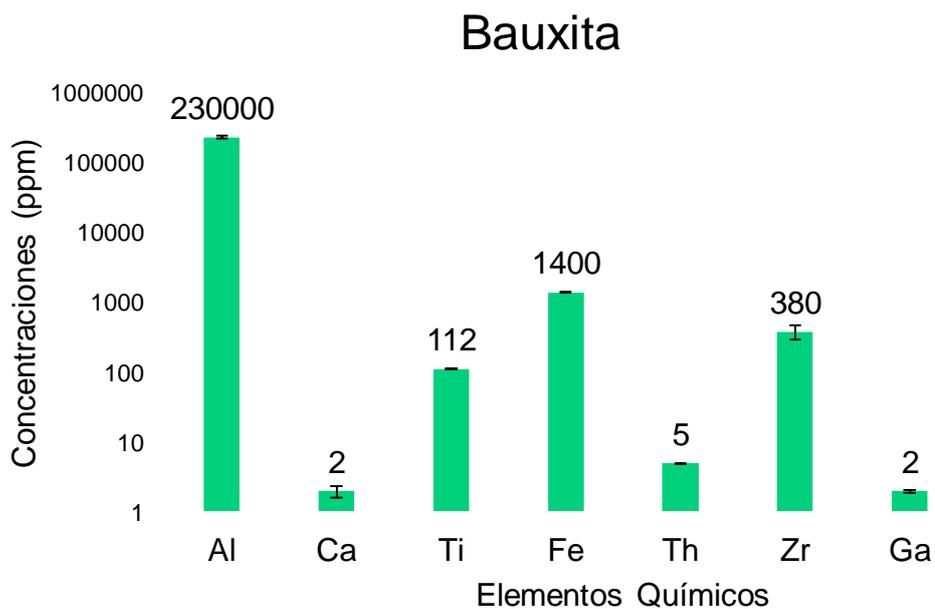
No se pudo cuantificar el elemento Mo ya que el tubo generador de rayos X está hecho de este elemento. El Si no se puede cuantificar debido a que los reflectores usados para este método están hechos de cuarzo pulido, lo que arrojaría un error muy grande a la medida.

En cuanto al As y el Pb, no se pueden conocer sus concentraciones con exactitud ya que estos dos elementos tienen líneas de emisión muy próximas, lo que hace que esta técnica no sea la más propicia para la cuantificación satisfactoria de ambos.

Se pudo observar que los cinco tipos de muestras son completamente diferentes en su composición química debido a que, aunque son originadas como consecuencia del procesamiento de la misma muestra, todas son distintas en su formación. La incrustación se forma en las paredes de los depósitos de licor por lo que principalmente se originan por precipitación.

Las costras son formadas por las partículas en contacto con las tuberías de la industria. Por último, los lodos y arenas provienen de la misma fuente, gracias a el Proceso Bayer. Difieren entre si tanto en su tamaño de grano como en su composición elemental, por consiguiente son mineralógicamente distintas.

Las cuatro muestras referentes a los desechos de BAUXILUM muestran un enriquecimiento en la mayoría de los elementos con respecto a la bauxita, a diferencia de Th y Ga en la muestra de incrustación, en el que hay un empobrecimiento. En el caso de Zr, este se ve empobrecido en la incrustación y en la costra. Por último, el U está empobrecido en la arena, la incrustación y la costra.



Gráfica 11 TXRF de Bauxita

El valor tomado para Al en la bauxita fue extrído de Melendez (2006).

El elemento Ca no guarda en su enriquecimiento ninguna relación con la Bauxita, lo que indica que es consecuencia de la incorporación de CaO, industrialmente conocido como cal.

Basado en el análisis por DRX, se puede apreciar que la incrustación, está conformada casi exclusivamente de $\text{Al}(\text{OH})_3$. El Th, Zr y U no están relacionados con este mineral, por lo que es cónsono con los resultados antes mencionados.

Con respecto al Ga, este está relacionado geoquímicamente con el Al, debido a su semejanza en los radios iónicos (Al: 0,50 Å y Ga: 0,62 Å), y basado en las reglas de Goldschmidt, este último puede ser camuflado en estructuras ricas en Al, en sistemas naturales (L.H. Ahrens. 1965), en el caso concreto de las incrustaciones de los tanque de BAUXILUM, no se aprecia esta sustitución, debido a que es formado artificialmente con condiciones diferentes a la que se forman las principales rocas, con velocidades en términos geológicos muy rápidas en el orden de meses, por lo que el Ga no tiene el suficiente tiempo para incorporarse en la estructuras de forma perceptible.

Una de las principales finalidades del análisis químico por TXRF, es la de conocer el nivel de enriquecimiento en elementos metálicos de interés económico, ya que puede ser una de las principales formas de utilizar estos pasivos ambientales.

En el caso de los lodos rojos, se procedió a la validación de los resultados utilizando los datos de Farina y Barros (2007), quien analizó lodos rojos de la misma planta por activación neutrónica, en el *Belgium Reactor 1 (BR1)* ubicado en el Studiecentrum voor Kernenergie (SCK, Mol), Bélgica, así como los datos promedios tomados de los análisis por Espectrometría Gamma de alta resolución y los analizados en esta sección por TXRF. En aquel caso

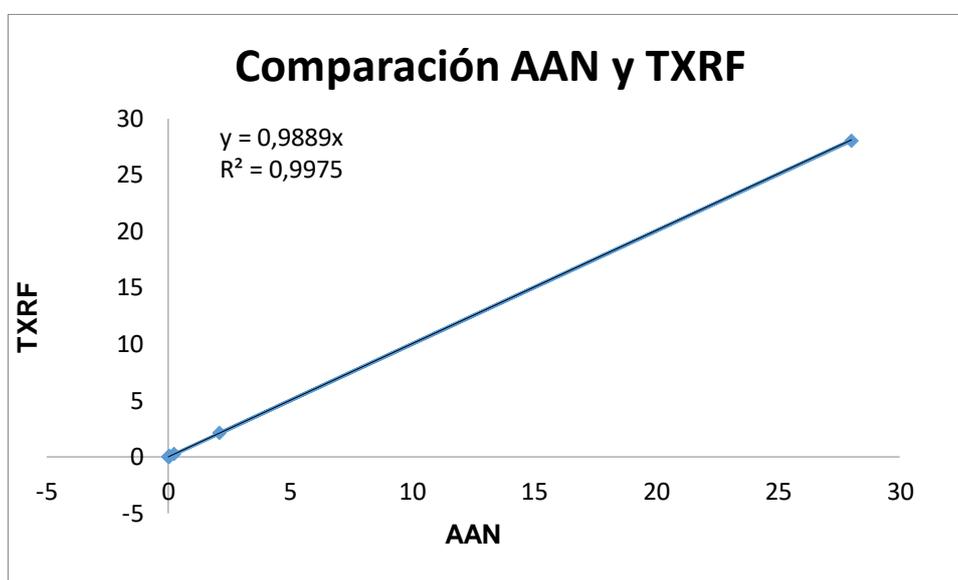
Tabla 25 Resultado de Farina y Barros, 2007, (AAN), Lessman y Barros, 2018 (TXRF y espectrometría Gamma)

	farina	S (%)	Lessman TXRF	S (%)	Lessman Espect Gamma	S (%)
Al	10	3	9	10		
Ca	2	2	1	18		
Ti	2	4	2	11		
Fe	28	2	28	7		
Th	500	2	750	31	540	13
Zr	0,21	2	0,25	17		
Ga	150	1	190	115		
U	27	4	72	22	35	14
	%					
	ppm					

Los valores de este estudio corresponden a un promedio de 14 medidas, mientras que los datos de Farina y Barros (2007) corresponden a una sola muestra (en aquel estudio se analizaron distintos tipos de materiales).

Se observó que los datos son estadísticamente iguales (dentro de la barra de error) excepto en el caso del uranio. Los elementos que se encuentran a niveles de traza tienen mayor error en el análisis por TXRF, al ser concentraciones de cientos a decenas de ppm, el método de suspensión produce resultados con mayores incerteza que el método de digestión.

Las técnicas nucleares como la espectrometría gamma de alta resolución tienen una gran precisión en lo que se refiere a concentraciones elementales a nivel de ppm. Al relacionar los datos de Farina y Barros con los de este estudio para el Th y el U, se observó que son estadísticamente similares, lo que le da una validez adicional a los datos reportados. A continuación se presentan una relación lineal de los datos reportados por Farina y Barros, y los de TXRF.



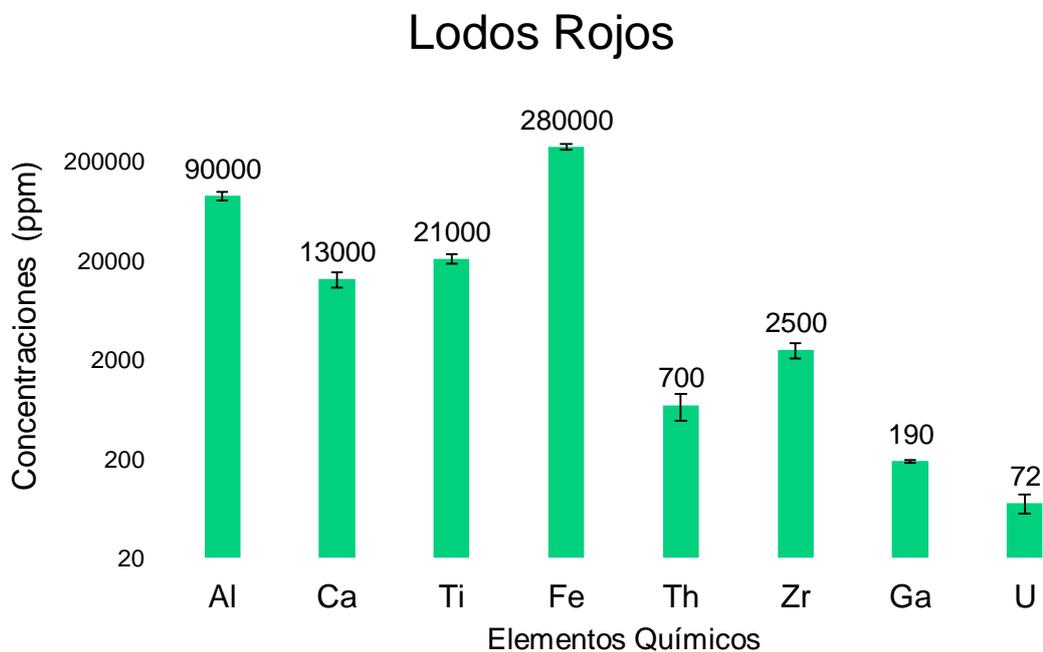
Gráfica 12 Farina y Barros (AAN) vs Lessman y Barros (TXRF)

Se pudo observar que existe una relación lineal positiva (con un R^2 de 0,9975) entre las concentraciones obtenidas por AAN y por TXRF, lo que indica que los resultados obtenidos por ambas técnicas en momentos distintos, pero a la misma muestra) tienen una exactitud adecuada para este tipo de estudios.

Los lodos rojos están enriquecidos en todos los elementos cuantificados y esto ocurre debido al fraccionamiento causado por el ataque cáustico. Con respecto a la bauxita, este enriquecimiento se ubica alrededor de 200 veces para los elementos Fe y Ti. Por otra parte, el Th se vió enriquecido en un valor cercano

a 150 veces mayor, en comparación a la bauxita, por su parte el Ga se enriquece alrededor de 100 veces. Por último, el Zr se enriquece siete veces.

La concentración de Fe en el lodo rojo es de 28%, la de Ti es de 2% y de Al es de 9%. En el caso del Fe, es un valor sumamente alto por lo que podría ser aprovechado, ya que la concentración de Fe en seco para las menas de bajo tenor en el cerro bolívar es de 30 %, y el Ti puede ser de interés económico (Viana C 2004).

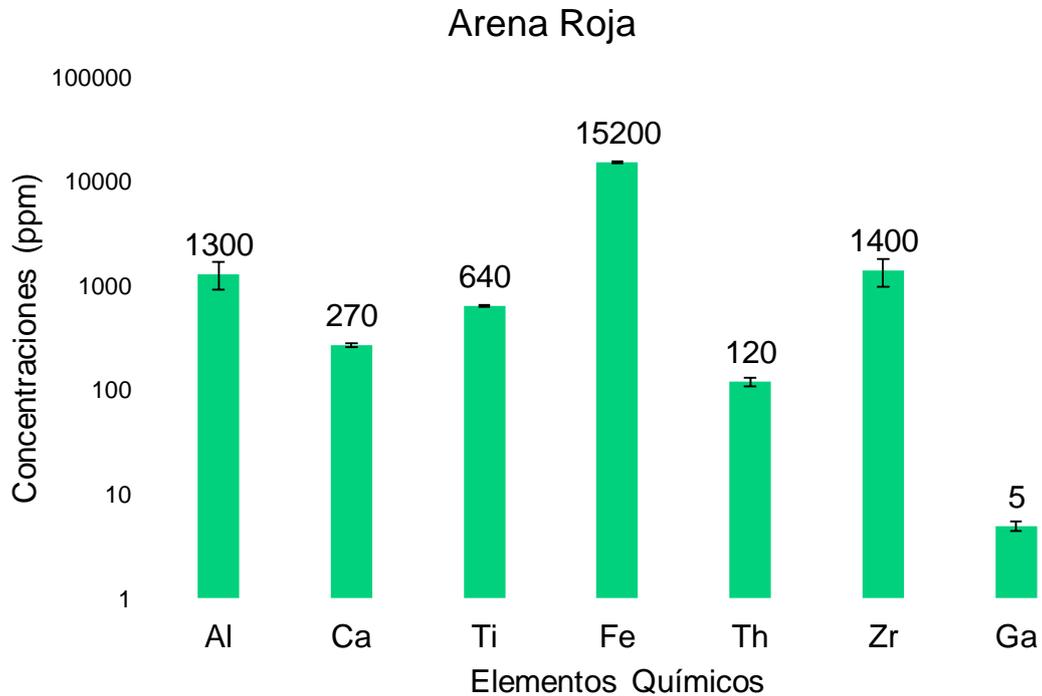


Gráfica 13 Composición elemental de Lodo rojo

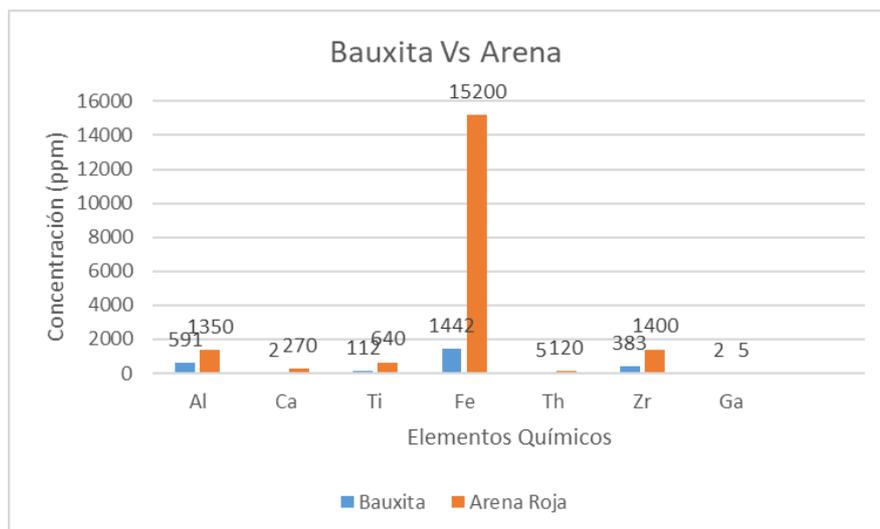
No solo los elementos mayoritarios pueden ser extraídos de los lodos. El Ga es un elemento raro y muy valioso. En el suroeste de Utah, Estados Unidos, la mina Apex es una de las pocas minas de galio en el mundo y tiene concentraciones que van desde 190 a 300 ppm (Foley, N, Et al 2017).

En el caso de los lodos rojos analizados en BAUXILUM, estos poseen 189 ppm de Ga, razón por la que pueden ser tomados en cuenta como prospecto

con fines económicos, en un estudio más enfocado a la conformación de yacimientos antropogénicos.



Gráfica 14. Composición elemental Arenas rojas



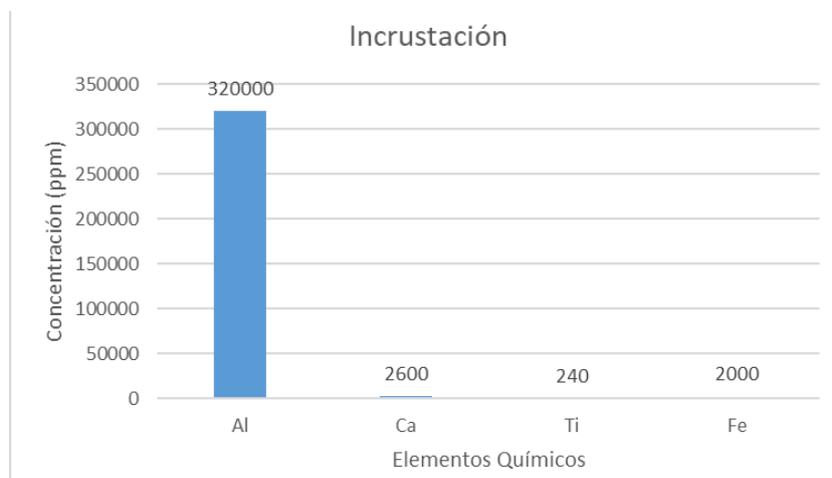
Gráfica 15. Comparación elemental Bauxita Vs Arena

Se observaron enriquecimientos con respecto a la bauxita (gráfica 15), de 11 veces para el Fe y de 22 veces en el Th, principalmente, las concentraciones

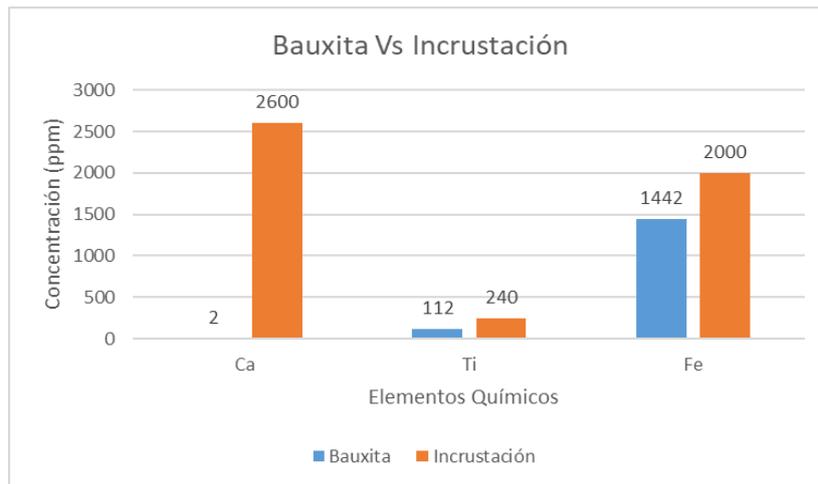
son inferiores a los de los principales yacimientos de los elementos en cuestión, lo que indica que no son económicamente rentables para su explotación en la extracción de metales valiosos con fines económicos.

Las incrustaciones, tienen una alta concentración de Al, relacionado a su composición de casi exclusivamente gibbsita. Podrían ser utilizadas para el mismo Proceso Bayer en la planta, como mineral de aluminio.

Gráfica 16. Composición química de la incrustación



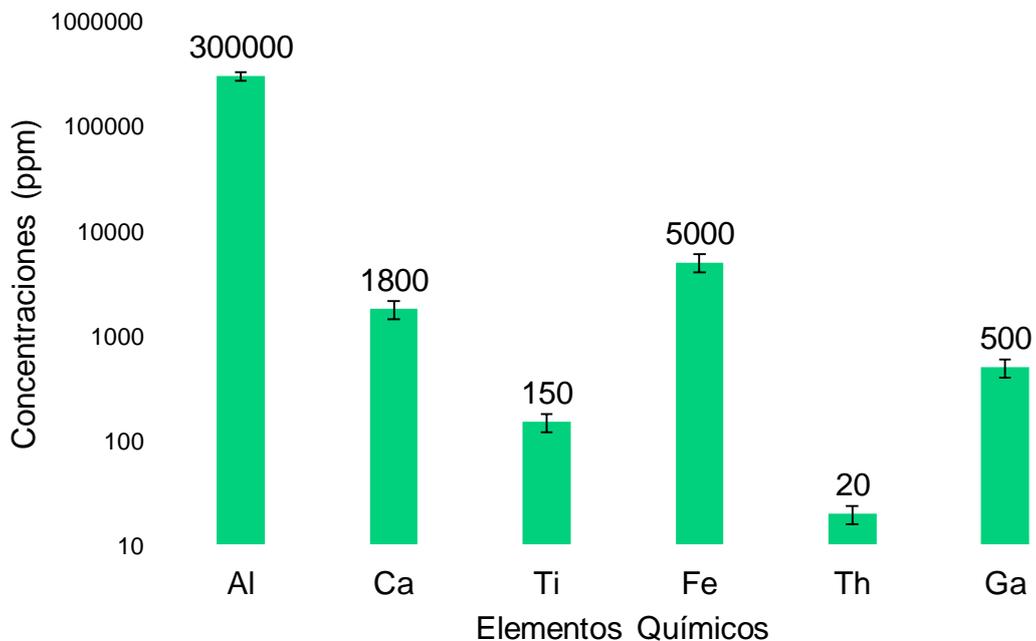
En la gráfica 17 no se presentan los valores de Al ya que no permitiría apreciar los otros enriquecimientos. En las anteriores gráficas se observan enriquecimiento en Ti y Fe principalmente, y en una mayor proporción en calcio, pero esto se debe a que en el Proceso Bayer se le añade CaO.



Gráfica 17 Concentraciones en bauxita e incrustación

Las costras tienen una composición química peculiar ya que las mismas están formadas principalmente por aluminio -como en el caso de las incrustaciones, pero a diferencia de ellas tienen una gran cantidad de galio, 500 ppm, superior a la de la mina Apex- por lo que se coloca dicho tipo de muestra como un prospecto para la futura extracción de Ga.

Costra



Gráfica 18. Composición elemental de Costra de tubería

8.5 Comparación con otros lodos rojos a nivel mundial:

A continuación, se presentan resultados de la radiactividad en diversos trabajos a nivel mundial con lodos rojos, arenas rojas y bauxita:

Tabla 26 comparación de radiactividad de lodos, arenas y bauxitas a nivel mundial (Barro 2017)

Concentración (Bq/kg)		²³⁵ U	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁸ Ac	²¹² Bi	²¹² Pb	²⁰⁸ Tl	²³² Th	⁴⁰ K
LODOS ROJOS											
World Aluminum	Australia		80-660							70-1800	
Evans 2015	Australia		150-600							1000-1900	70-230
Beretka, J. 1985	Australia			330						1130	30
Cooper 2005	Australia			310						1150	
Gu y Liu 2012	China			25-480						170-555	160-580
Hai et al 2014	Vietnam			16		30		30		12	
Evans 2015	Jamaica		970							320	
Miller y Miller 2016	Jamaica		345	340		330	350	360			
Cuccia et al 2011	Brasil		100	140		550		544		350	45
Farina y Barros 2007	Ven		348							2030	
Barros et al 2017 (el presente informe)	Ven			40-560	90-620	2170-2600	1650-2950	1650-2950	590-2800		0-950
Rubinos 2007	España	14	350	200	200	600	660	620	200	1000	60
Pontikes et al	Grecia		150	380		470	420			470	20
Somlai et al 2008	Hungría		260-540	25-570						220-390	5-100
ARENAS ROJAS											
Evans 2015	Australia		5-200							300-800	
Cuccia et al 2011	Brasil		36	50		314		260		260	14
Barros et al 2017	Ven			160-240		440-690		410-700			0-55
Rubinos 2007	España		62							447	27
BAUXITA											
Somlai et al 2008	China		460	310						370	
World Aluminum	Australia		30-600							30-760	
Hai et al 2014	Vietnam			20		40		30			11
Rubinos 2007	España		272							447	76
Somlai et al 2008	Hungría			132-790						118-470	10-82
Evans 2015	Jamaica		> 120								
Cuccia et al 2011	Brasil		37	64		225		237		154	9
Somlai et al 2008	Guyana		80	50						230	
Barros et al 2017	Ven			140		620		710			50

Las muestras analizadas en este trabajo por espectrometría gamma de alta resolución arrojaron como resultado que los isótopos correspondientes a la serie del ²³⁸U en los lodos rojos tienen valores dentro de los rangos reportados a nivel mundial, caso contrario de la serie del ²³²Th en el que se está por encima

considerablemente de todas las radiactividades reportadas a nivel mundial a excepción de Evans 2015 en Australia que reporta valores cercanos a los lodos rojos de este análisis.

Las arenas a nivel mundial poseen radiactividades menores que las venezolanas tanto para la serie del ^{232}Th como del ^{238}U .

La bauxita venezolana tiene una radiactividad mayor que las reportadas en la tabla 8 para la serie del ^{232}Th . En el caso de la serie del ^{238}U y más específico el ^{226}Ra la bauxita tiene mayor radiactividad que en Vietnam, Brasil y Guyana, pero menor a los reportados en Hungría y China.

Las radiactividades en líneas generales son mayores que las reportadas a nivel mundial, por lo que es muy importante realizar un estudio de factibilidad para reutilizar dichos recursos como el que se muestra a continuación:

8.6 Espectrometría Gamma y legislación China:

Con los valores promedio de cada una de las muestras analizadas por espectrometría gamma de alta resolución se procedió a compararlas con el trabajo de Liu, Liu y Wang. Para ello se define la concentración radio-equivalente como:

$$Ce = CRa + 1,3CTh$$

Lodo Rojo

Tabla 27. Ce Lodo rojo

Lodo Rojo		
	Actividad Bq/kg	CE Bq/kg
^{226}Ra	440	3570
^{228}Th	2410	

El lodo rojo posee una concentración equivalente (Ce) de 3.570 Bq/kg, que entra en la categoría de material prohibido para la construcción de viviendas ya que está por encima de los 1350 Bq/kg. Esto significa que no debe ser usado en ninguna estructura por sí solo, para que este desecho pueda ser utilizado en estructuras de alto régimen de permanencia debe ser mezclado en una proporción de 1/10 con otro material no radiactivo, en el caso de estructuras con bajo régimen de pertenencia dicho material debe ser mezclado en una proporción de 2/5 con otro material no radiactivo.

Arena Roja

Tabla 28. Ce Arena roja

Arena Roja		
	Actividad Bq/kg	CE
²²⁶ Ra	190	850
²²⁸ Th	510	

La arena roja tiene una Ce de 853 Bq/kg, lo que lo cataloga como un material cuyo uso sin ser mezclado con otro material no radiactivo debe ser restringido, ya que posee una Ce entre los 350 Bq/kg y 1.350 Bq/kg y, por lo tanto, debe ser utilizado solo para estructuras con bajo régimen de permanencia, como por ejemplo: gimnasios, puentes, carreteras entre otros. Por otra parte, este desecho para ser usado en estructuras de alta permanencia debe ser mezclado en una proporción de 2/5 con otro material que no posea radiactividad.

Bauxita

Tabla 29. Ce Bauxita

Bauxita		
	Actividad Bq/kg	CE
²²⁶ Ra	141	1060
²²⁸ Th	706	

La bauxita posee un Ce de 1.060 Bq/kg, valor que está entre los 350 Bq/kg y 1350 Bq/kg, catalogado como material restringido en su uso y que debe ser utilizado solo para estructuras de bajo regimen de permanencia. Para que este desecho sea usado en estructuras de alto regimen de permanencia, debe ser mezclado en una proporción de 3/10 con un material no radiactivo.

Costra

Tabla 30. Ce Costra de tubería

Costra		
	Actividad Bq/kg	CE
²²⁶ Ra	12	80
²²⁸ Th	52	

Esta muestra tiene una Ce de 80 Bq/kg, lo que la posiciona como un material de uso no restringido, ya que posee menos de 350 Bq/kg Podría ser utilizado sin mezclar para confeccionar materiales de construcción para estructuras de alta permanencia como viviendas, hospitales, hoteles, entre otros. Sin embargo, no se forma en grandes volúmenes por lo que su disposición o aprovechamiento no es un problema de interés.

Tabla 31 Porcentajes de mezclas de los desechos con material no radiactivo, para su distintos usos.

Material	Ce	% usado	Uso
Lodo rojo	3569	10	Alto regimen de permanecia
Arena roja	853	40	
Bauxita	1060	30	
Costra	80	100	
Lodo rojo	3569	40	Bajo regimen de permanecia
Arena roja	853	100	
Bauxita	1060	100	
Costra	80	100	

(Para estos datos se emplearon las radiactividades promedio).

% usado: cantidad a ser utilizada como aditivo con un material no radiactivo

Uso: Tipo de estructura en el que puede ser usado con la mezcla

8.6 Comparación de la Norma del OIEA sobre NORM con la expuesta por Liu y colaboradores para legislación china:

Para el OIEA solo se debería considerar un material NORM el lodo rojo, ya que el mismo excede los 1000 Bq/kg, en la suma de las actividades de los isótopos de Ra asociados al U y el Th, dejando así a la bauxita, las arenas y las costras como un material no NORM. Esto hace referencia a las posibles acciones de protección radiológica que se deben adoptar en la industria, vinculadas con los riesgos ocupacionales y ambientales.

De la misma manera, usando el criterio de Liu y colaboradores, debemos catalogar el lodo rojo como un material de uso prohibido sin ser mezclado con un material no radiactivo en la confección de materiales de construcción.

En contraste con las normas del OIEA, el criterio de Liu categoriza la bauxita y la arena como **materiales restringido para la construcción sin ser mezclado**, ya que, aunque no poseen una radiactividad tan alta como los lodos, el riesgo a la exposición prolongada con estos materiales puede ser igual perjudicial para la salud.

La costra tiene una actividad muy inferior a las otras muestras, por lo que podría ser usada sin ningún tipo de restricción en construcción.

8.7 Microscopía electrónica de barrido, Fluorescencia de Rayos X por reflexión total y Espectrometría Gamma de alta resolución:

Mediante los valores obtenidos por TXRF y Espectrometría Gamma, se pudo observar que los isótopos radiactivos principales están asociados a la fracción más fina de los desechos, y que la migración de los mismos no se da por los mecanismos que dan origen a las incrustaciones formadas en la industria. Por ello, se mantienen en el lodo mayormente y en menor proporción en la arena.

Así mismo, por medio de los análisis mineralógicos y TXRF, se pudo apreciar un mecanismo de reconcentración de Ga muy eficiente en la costra formada en la tubería de BAUXILUM, ya que dicho elemento se encuentra en una proporción de 125 veces más en comparación a la bauxita, y de más de cuatro veces con respecto a los lodos.

Igualmente, la esfericidad y redondez de los cristales observados, aunado a la baja densidad promedio de los minerales presentes en la costra, indican que un posible mecanismo de transporte de este material es el aire. También se

aprecia que los minerales radiactivos no son movilizados de la misma forma que los ricos en Ga, lo que da como resultado un material rico en dicho elemento y sin problemas radiológicos *per sé*.

La incrustación del tanque está formada por la sobresaturación de iones OH^- y al estar en contacto con el Al^{+3} en los tanques con licor cáustico, precipitan de una forma parecida a gibbsita, la cual posee pocas impurezas de otros minerales y de otros elementos como Fe, (como se refleja en el trabajo de Joanne S. C. Loh, 2000, que explica que empíricamente se obtuvo como resultado una solución de pH superior a 12 con excedente en Al, como en este estudio). Solo precipitan oxihidróxidos de Al del tipo gibbsita.

Mediante los análisis de TXRF, se observaron que las muestras de lodo rojo y costra de tubería son interesantes desde el punto de vista de la prospección de este depósito, para un posterior trabajo más amplio con la finalidad de aprovechar económicamente estos desechos, mediante la explotación de elementos como hierro y galio.

En el caso específico del lodo se cuantificaron las siguientes cantidades:

Tabla 29. Tn de Fe y Ga y relación con los precios actuales

Lodo rojo		
Elemento	Fe	Ga
(%)	28	0,018
Tn en BAUXILUM	7,00E+09	5000
Precio/Tn (\$)	60	250000
Valor yacimiento (\$)	4,20E+11	1,25E+09

En la tabla 29:

1. Los valores con los que fueron calculadas las toneladas de cada elemento fueron suministrados por BAUXILUM.

2. Los precios del Fe y del Ga fueron sustraídos de Datasur (www.datasur.com), solo tomando en cuenta las importaciones de ambos elementos en los Estados Unidos de America para el año 2017.
3. Se tienen en los patios de BAUXILUM reservas de Fe cercanas a 7.000 millones de Tn y cercanas a 5.000 Tn de galio.

9. Conclusiones y recomendaciones:

9.1 Conclusiones:

- Mediante la difracción de rayos X en las muestras se pudieron conocer los principales minerales:
 - Lodos rojos: cuarzo, gibbsita, anatasa, rutilo, illita, hematita y goehtita.
 - Arenas rojas: cuarzo y goehtita.
 - Incrustación de tanque: gibbsita
 - Costra de tubería: gibbsita, cuarzo y bayerita.
 - Bauxita: cuarzo, hematita, anatasa y gibbsita.
- Mediante TXRF se pudieron cuantificar satisfactoriamente (valores promedio):
 - 7 elementos para las arenas rojas: {Al 0,1% ± 30%, Ca 270 ppm ± 5 %, Ti 640 ppm ± 3 %, Fe 2 % ± 2 %, Th 120 ppm ± 10 %, Zr 0,1 % ± 30% y Ga 5 ppm ± 10 %}.
 - 6 para la costra de la tubería: {Al 30 % ± 10 % , Ca 0,2 % ± 20 %, Ti 150 ppm ± 20 %, Fe 0,5 % ± 20 %, Th 20 ppm ± 20 % y Ga 500 ppm ± 20 %}.
 - 4 para las incrustaciones {Al 32 % ± 9 %, Ca 0,3 % ± 20 %, Ti 240 ppm ± 20 % y Fe 0,2 % ± 20 %}.
 - 8 elementos para lodos rojos {Al 9 % ± 10 %, Ca 1 % ± 18 %, Ti 2 % ± 11 , Fe 28 % ± 7 %, Th 750 ppm ± 31 %, Zr 0,2% ± 17 %, Ga 190 ppm ± 4 % y U 72 ppm ± 22 %}.
 - 7 para bauxita {Ca 2 ppm ± 19 % , Ti 110 ppm ± 1 %, Fe 0,1% ± 1 %, Th 5 ppm ± 2 %, Zr 380 ppm ± 23 %, Ga 2 ppm ± 4 % y U 0,1 ppm ± 50 %}.
- Por espectrometría gamma se pudo cuantificar la radiactividad de:
 - Lodos: con valores promedios de 440 Bq/kg para la progenie del ²³⁸U, 2400 Bq/kg para la progenie del ²³²Th y para ⁴⁰K 250 Bq/kg.

- Arenas: se obtubieron valores de actividades de 200 Bq/kg para los hijos del ^{238}U , en el caso de la serie del ^{232}Th de 500 Bq/kg y de 30 Bq/Kg para el ^{40}K .
 - Bauxita: son de 140 Bq/kg para los hijos de ^{238}U , 700 Bq/kg para la progenie del ^{232}Th y 250 Bq/kg en ^{40}K .
 - Costras: las actividades cuantificados fueron de 12 Bq/kg para los hijos del ^{238}U y de 52 Bq/Kg para la progenie del ^{232}Th
 - No se logró medir la radiactividad de la incrustación de tanque por tener poca presencia de isótopos radiactivos.
- Basándose en las normas del OIEA, el lodo rojo es un material NORM ya que exceden los 1000 Bq/Kg para la suma de ambas series del Ra (^{226}Ra y ^{228}Ra). El factor de reconcentración de Th confirma que de hecho se trata de un TENORM.
 - Basado en la legislación china:
 - Lodos: son materiales prohibidos para el uso de construcción sin ser mezclados con materiales no radiiactivos.
 - Arenas y la bauxita: son materiales que no pueden ser usados en cualquier estructura sin ser mezclados con materiales no radiactivos (solo en edificaciones en donde los usuarios no pasen largas horas de estadías, ya que deben ser utilizados con ciertas restricciones).
 - Los lodos rojos deben ser mezclados en un 10% con un material no radiactivo, para poder ser usados en estructuras con alto regimen de permanencia y un 40% para estructuras de bajo regimen de permanencia. Sin embargo, la dificultad de conseguir mezclas homogéneas con otros

materiales y la baja proporción de lodos rojos que puede ser usada limita el interés de este tipo de aprovechamiento.

- Las arenas deben ser mezcladas con materiales no radiactivos en un 40% para ser usados en estructuras de alta permanencia.
- Según los criterios del OIEA, las incrustaciones (costra de tubería e incrustación de tanque) no son una amenaza radiológica ocupacional ni ambiental.
- Por microscopía electrónica se observó en la bauxita un mineral asociado a Th, el cual posee una gran cantidad de O presuntamente un óxido.
- Basado en el análisis TXRF, en los lodos están reconcentrandos los elementos de Ti y Fe en aproximadamente 200 veces; 150 en Th; 100 veces para Ga y 700 veces para U, en comparación a la bauxita.
- En el caso de la arena roja, con respecto a la bauxita analizada por TXRF, se pudo calcular que el enriquecimiento es de 20 veces para Th, 5 veces para Ti y 3 veces para Ga. No se pudo estimar para U.

9.2 Recomendaciones:

- Se recomienda en los próximos trabajos hacer un modelado geoquímico más representativo en los patios de BAUXILUM.
- Se sugiere realizar microscopía electrónica a más muestras de lodos, con la finalidad de identificar otras fases minerales minoritarias.
- Se propone realizar un estudio de factibilidad relacionado con la explotación de Fe y Ga.
- Se recomienda a próximos investigadores, realizar análisis de TXRF y Espectrometría gamma de alta resolución a los licores de BAUXILUM.

10 Bibliografía

- Ahrens, L.H, Frank Press, Runcorn, S.K, Urey, H.C. (1965). Physics and Chemistry of the Earth, Volume VI. Pergamon Press.
- Andrew, R. Suresh, K. Stephen, C. Grocott (1998). The surface chemistry of Bayer process solids
- Atasoy, A. (2007). The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties.
- Basic Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, GB 18871-2002.
- Barrantes, J. (2011). Estudio de lixiviados del lodo rojo usando yeso para su neutralización y la evaluación de su toxicidad mediante la germinación de la semilla de *Lycopersicon esculentum* (tomate). Tesis para optar el título de licenciado en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Barros, H. (2016). Preparación de muestras y medidas de laboratorio por Espectrometría Gamma y TXRF. LFN-USB.
- Barros, H (2017). Caracterización elemental, radioisotópica y dosimétrica del lodo rojo de la planta BAUXILUM (Puerto Ordaz) y factibilidad de su uso como aditivo en materiales de construcción. primera fase.
- Berrios, N. et. al. (2002). Tratamiento de minerales de Niobio y Tantalio con alto contenido de Uranio.

- Berthollet, P. Grimbert, A. 1958. Dosage de l'Uranium en prospection hydrogeochimique. Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du Cea, Nq 2, Paris.
- Camejo, J (Autor) y Barros H (Tutor). (2016). Utilización de ripios como muestras geológicas para la determinación de las concentraciones de U y Th en formaciones del Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, Tesis para optar el título de licenciado en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Carracedo et al. (2003). Dataciones radiométricas (C-14 y K/Ar) del Teide y el Rift Noroeste, Tenerife, Islas Canarias
- Chang, R. (2002). Química Séptima edición. Mc Graw Hill.
- Cuccia, V. Oliveira, A. Rocha, Z. (2011). Radionuclides in Bayer process residues: previous analysis for radiological protection.
- Diaz, R (Autor) y Barros H (Tutor) (2016). Metodología de calibración en eficiencia de espectrometría gamma para diversas matrices. (Tesis de grado). Universidad Simón Bolívar.
- Farina, F (Autor) y Barros H (Tutor) (2007). análisis por activación neutrónica mediante la estandarización k0 de muestras de uso y desecho industrial de Venezuela. (Tesis de grado) Universidad Simón Bolívar
- Ferronskiĭ, V. & Polĭakov, V. (2012). Isotopes of the Earth's hydrosphere. Dordrecht: Springer.

- García, E (Autor). y Barros H (Tutor). (2015). Metodología por FRRT para determinación elemental de suspensiones de sedimentos: Embalse de Matícora (Tesis de grado). Universidad Simón Bolívar.
- González de Juana, C. Iturralde de Arozena, J. Picard Cadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Caracas: Foninves.
- Hurley, P, M. W, Fairbairn, H. E. Gaudette, V. Mendoza, C. B. Martin and A, Espejo. (1977). Progress report on age-dating in the orthern Guayana Shield. Cong. Latinoamericano Geol. II, Caracas.
- J'ános Somlai. et al. (2007). Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive.
- Joanne S. C. Loh, Andrew M. Fogg , Helen R. Watling, Gordon M. (2000) Parkinson y Dermot O'Hare. A kinetic investigation of gibbsite precipitation using *in situ* time resolved energy dispersive X-ray diffraction.
- R. Klockenkamper (1992). Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, Anal. Chem., Vol 64
- Knoll, G. (1999). Radiation detection and measurement. New York: Wiley.
- Krane, K. (1988). Introductory nuclear physics. New York, John Wiley & Son.
- Liu Fudong, Liu Senlin, Wang Chunhong, Limitations on the activity concentration of mineral processing residues used as building material.
- Lo Mónaco. (1992). El origen de las Bauxitas. Revista de la Sociedad venezolana de Química, volumen (15). Venezuela.

- Luu Duck Hai. et, al. (2013). Material composition and properties of red mud coming from alumina processing plant tanrai, lamdong, Vietnam.
- Manrique, J. (2007). Determinación de torio y uranio por espectrometría gamma en minerales pesados de sedimentos del río Arizo, estado Bolívar, Venezuela (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela.
- Mc Candless, G.C. 1961. "Reconocimiento Geológico de la región noroccidental del estado Bolívar". Asoc. Venezolana. Geol. Min. Petrol.
- Meléndez, W. (2006). Estudio químico y mineralógico del yacimiento de Bauxita de Los Pijiguaos. Estado Bolívar. tesis de doctorado, para optar el título de Doctor en Ciencias mención Geoquímica, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Meléndez, W. Espinoza, D. (2012). Estudio geoquímico de minerales neoformados presentes en la bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela.
- Méndez, J. (2006). Geología Física. PDVSA INTEVEP. Facultad de Ciencias.
- Mendoza, S Vicente. (1972) Geología del Área del Río Suapure, parte Noroccidental del Escudo de Guayana.
- Mendoza, V S.-geología de Venezuela, T I: Guayana, Los Andes y Sistema Montañoso del Caribe. Universidad de Oriente Escuela Ciencias de la Tierra.
- Mendoza, Vicente S. (1974). Geología del área del río Suapure, parte noroccidental del escudo de Guayana, estado bolívar. Venezuela.

- Mendoza, Vicente. SV (1977). Petrogénesis del granito rapakivi del parguaza, nor. oeste del escudo de Guayana Venezuela.
- Meyer, M. U, Happel. J, Hausberg. A, Wiechowski. (2002), The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela.
- Ortega, C. Mendoza, J. (1986). Prospección geoquímica para uranio en el macizo de Ocana.
- Ortega, C. (1974). Técnicas de prospección geoquímica para uranio en Colombia. Departamento de Geología, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Instituto de asuntos Nucleares, Bogotá.
- P, Gamaletsos. et. Al. (2011). Thorium partitioning in Greek Industrial Bauxite investigated by synchrotron radiation and laser-ablation techniques.
- Pérez, F, H. (2001). Caracterización del contenido radioactivo gamma del suelo de la costa sur de Guatemala (Tesis de grado). Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Reed, S, J, B. (2005). Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology Second Edition. Cambridge.
- Renae, Jamison. (2014). Thorium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects, Nova Science Pub Inc.
- Rubinos, D. (2008). Utilización de Lodos Rojos de Bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos.
- Sheppard, M. (1980). The environmental behaviour of uranium and thorium. Atomic Energy of Canada Ltd.

- Skoog, D. Holler, F. Nieman, T. (2001) Principios de análisis instrumental Quinta edición. Mc Graw Hil.
- Snars, K. R, J, Gilkes, (2009). Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications.
- Upv.es. (2016). Método operativo. Difractómetro de rayos X. Upv.es. Recuperado 15 de mayo del 2016, a partir de http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html
- Viana, B. Clara, E. (2004). Determinación de los requerimientos de equipos de carga y acarreo en CVG Ferrominera Orinoco C.A. estado Bolívar, Venezuela, (tesis de grado) Escuela de Minas Universidad Central de Venezuela.

