

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUIMICA



**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y RADIOQUÍMICA DE LOS FOSFOYESOS Y
DE LA ROCA FOSFÁTICA PROCESADOS POR EL COMPLEJO
PETROQUÍMICO DE MORÓN.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el **Br. Mikel Daniel Dieguez Iribarren**, para
optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Tutor: Dr. Haydn Barros

Co-tutor: Dr. German Velasquez.

Caracas, Abril de 2018.

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Caracterización química y radioquímica de los fosfoyesos y de la roca fosfática procesados por el complejo petroquímico de Morón”**, presentado por el Br. Mikel Daniel Dieguez Iribarren, 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)



Prof. Ruthman Hurtado

(Jurado)



Prof. Jesús Monsalve

(Jurado)

Agradecimientos.

A mis padres, a mi hermana y a mis tías por su apoyo durante toda mi carrera, todo esto se los debo a ustedes.

A Daniela por acompañarme y apoyarme cuando más lo necesite durante todo el desarrollo de este trabajo.

A Haydn, por su dedicación e incansable vocación a la enseñanza, y por enseñarme el valor del trabajo y la academia, le estaré eternamente agradecido.

A todo el equipo de trabajo del LFN-USB, desde el primer día hasta el último siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y enseñarme todo lo que pudieran de este nuevo mundo que representaba la física nuclear para mí.

A todos mis amigos, que estuvieron a mi lado en los muchos buenos momentos (y en los malos también), siempre los tendré presente a todos con inmenso cariño.

Resumen

Una caracterización química elemental (Ca, P, S, K, Fe, Ni, Zn, Sr, Cd y Ba) y radioquímica (^{238}U , ^{232}Th y ^{226}Ra) fue realizada a el material del depósito de fosfoyesos del complejo petroquímico de Morón (perteneciente a la empresa estatal PEQUIVEN, Estado Carabobo), mediante el análisis de muestras superficiales. Adicionalmente fueron analizadas muestras de roca fosfática, que representa la materia prima procesada por la empresa, proveniente de la mina de Riecito, Edo Falcón.

Para este estudio fueron empleadas las técnicas de espectrometría gamma de alta resolución, fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) y difracción de rayos X. Adicionalmente, se realizaron experimentos de lixiviados, con el fin de proporcionar información acerca de la movilización de los elementos en el fosfoyeso debido a las aguas de meteorización, y se estudió la movilidad de radioisótopos de la roca fosfática al fosfoyeso en el proceso de producción del ácido fosfórico.

El propósito fundamental fue determinar la posible factibilidad de aprovechamiento de los fosfoyesos en procesos agronómicos de recuperación y fertilización de suelos o como material de construcción. Los resultados obtenidos, sobre la composición elemental y mineral de los fosfoyesos muestran de manera resaltante una concentración de Cd por debajo del límite de detección (<50ppm), y una concentración de P en los fosfoyesos de 9000 ± 180 ppm. Los demás elementos muestran concentraciones promedio de: S $13,3 \pm 2,7\%$, Ca $18,5 \pm$

1,9%, Ti 730 ± 20 ppm, Fe 2730 ± 60 ppm, Ni 8 ± 1 ppm, Cu 14 ± 1 ppm, Zn 70 ± 2 ppm, Sr 3530 ± 70 ppm y Ba 260 ± 15 ppm.

A partir de la caracterización radioquímica se obtuvieron valores promedio de concentración de radiactividad de 200 ± 10 Bq/kg de ^{226}Ra para las muestras de fosfoyesos. Para las muestras de roca fosfática se obtuvieron concentraciones de U de 20 ± 4 ppm y Th de 15 ± 7 ppm. Finalmente se realizaron comparaciones de concentraciones de radiactividad entre los distintos tipos de muestras determinándose que 96% del ^{226}Ra es movilizado hacia el fosfoyeso en el proceso de producción del ácido fosfórico. Los resultados obtenidos indican que los fosfoyesos procesados en el complejo petroquímico de Morón (PEQUIVEN), cumplen con las regulaciones químicas y radiológicas existentes internacionalmente para ser usados como materiales industriales, por lo cual podrían ser aprovechados en procesos agrícolas de recuperación de suelos e incluso como aditivo en materiales de construcción, sin regulaciones radiológicas asociados a los NORM (Natural Occurrence Radioactive Materials) y TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials), siempre y cuando se evalúe la exhalación de radón.

Palabras clave: Fosfoyeso, Roca fosfática, Espectrometría gamma, Fluorescencia de rayos X, Radiactividad, NORM.

Índice

1. Introducción.....	1
1.2. Planteamiento del Problema	4
1.3. Objetivos	7
1.3.1 General	7
1.3.2 Específicos.....	7
1.4 Justificación	8
2. Marco teórico.....	9
2.1 Antecedentes	9
2.2 Fosfoyeso.	12
2.3 Roca fosfática.	13
2.4 Desintegración radiactiva.	14
2.4.1 Definición de Isótopo.....	14
2.4.2 Radiactividad.....	15
2.4.3 Ley de decaimiento exponencial.	16
2.4.4 Tipos de desintegración radiactiva.	17
2.4.5 Unidades de medición de radiactividad.....	19
2.4.6 Series de desintegración radiactiva.	20
2.4.7 Equilibrio secular.....	22
2.5 Geoquímica de los radioisótopos de la cadena radiactiva del uranio.....	22
2.6 Geoquímica de metales pesados.....	26
2.6.1 Cadmio.....	26
2.7 Movilidad de los elementos.....	27
2.8 Técnicas analíticas.....	28
2.8.1 Difracción de rayos X.	28
2.8.2 Espectrometría gamma.	31
2.8.3 Fluorescencia de Rayos X.	33
2.8.4 Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	36
2.9 Marco geológico regional.	39
2.9.1 Marco geológico local (Formación Riecito).	43
3. Parte experimental.	45
3.2 Preparación de las muestras para análisis mineralógico.	47
3.3 Preparación y análisis de las muestras para espectrometría gamma.	47
3.4 Preparación y medición por TXRF.	50

3.5 Curva de sensibilidad del espectrómetro de TXRF.	53
3.4 Cuantificación de los espectros de TXRF.	53
3.5 Preparación de las digestiones acidas.	54
3.6 Medición mediante ICP-OES.	56
3.7 Experimentos de lixiviados (Batch Experiments) y medición de pH.	57
4. Resultados y Discusión.	58
4.1 Análisis mineralógico (DRX).	58
4.2 Análisis de radioisótopos (espectrometría gamma de alta resolución).	62
4.3 Concentraciones de radiactividad.	69
4.4 Análisis elemental (TXRF e ICP-OES).	77
4.5 Resultados de TXRF suspensión vs TXRF digestión.	80
4.6 Cuantificación de concentraciones mediante TXRF.	83
4.7 Cuantificación de fósforo mediante ICP-OES.	89
4.8 Medición de pH de fosfoyesos mediante experimentos de pasta saturada.	93
4.9 Resultados de experimentos de lixiviados (Batch Experiments).	93
5. Conclusiones.	97
5.1 Recomendaciones.	101
6. Bibliografía.	103

Índice de figuras

Figura 1. Series de desintegración radiactiva de ^{238}U y ^{232}Th	21
Figura 2. Diagrama de Eh-pH del uranio en soluciones acuosas.	23
Figura 3. Difracción de un haz de rayos X en un cristal.	29
Figura 4. Esquema básico de un difractómetro de rayos X.	30
Figura 5. Esquema electrónico de un espectrómetro HPGe.	33
Figura 6. Arreglo instrumental de un equipo de TXRF.	35
Figura 7. Sensibilidades relativas para TXRF en función del número atómico Z de cada elemento.	36
Figura 8. Esquema de correlación litoestratigráfica para la Cuenca de Falcón.	41
Figura 9. Ubicación de la mina de Riecito.	43
Figura 10 Mapa de la Cuenca de Agua Salada en Falcón Oriental.	44
Figura 11. Depósito de fosfoyesos. Empresa PEQUIVEN. Edo Carabobo.	45
Figura 12. Curva de calentamiento utilizada en la digestión asistida por microondas.	55
Figura 13. Esquema de trabajo.	58

Índice de tablas

Tabla 1. Concentración de radiactividad promedio en 50 muestras de fosfoyesos recolectadas en Florida, USA.....	13
Tabla 2. Coordenadas UTM puntos de muestreo.....	45
Tabla 3. Técnicas aplicadas a cada tipo de muestra.....	46
Tabla 4. Masa de muestras utilizadas para espectrometría gamma.	48
Tabla 5. Radioisótopos utilizados en la calibración en energía.	49
Tabla 6. Masa de muestra usada para la preparación de las suspensiones.....	52
Tabla 7. Patrones utilizados para la elaboración de la curva de sensibilidad del equipo de TXRF, según línea de emisión y concentración.	53
Tabla 8. Masas de las muestras procesadas mediante digestiones asistidas por microondas.....	56
Tabla 9. Radioisótopos usados para la cuantificación de la concentración de radiactividad de ^{226}Ra	63
Tabla 10. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-1.	70
Tabla 11. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-2.	70
Tabla 12. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-3.	70
Tabla 13. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-4.	71
Tabla 14. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-5.	71
Tabla 15. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-6.	71
Tabla 16. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-1.	71
Tabla 17. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-2.	72
Tabla 18. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-3.	72

Tabla 19. Concentraciones elementales de U y Th para muestras de roca fosfática.	76
Tabla 20. Tabla comparativa de concentraciones de radiactividad de fosfoyesos a nivel mundial.	77
Tabla 21. Reproducibilidad en las mediciones de fósforo mediante ICP-OES.....	79
Tabla 22. Evaluación de la exactitud en las mediciones de fósforo mediante ICP-OES.....	79
Tabla 23. Reproducibilidad patrón interno en TXRF. CV: coeficiente de variación.	85
Tabla 24. Resultados TXRF concentración elemental para muestras de fosfoyesos	86
Tabla 25. Resultados TXRF concentración elemental para muestras de roca fosfática.....	87
Tabla 26. Cuantificaciones de P mediante ICP-OES para muestras de roca fosfática.....	90
Tabla 27. Clasificación de las rocas fosfáticas de origen sedimentario.....	91
Tabla 28. Cuantificaciones de P mediante ICP-OES para muestras de fosfoyesos.	91
Tabla 29. Concentraciones de elementos mayoritarios en fosfoyesos a nivel mundial.....	92
Tabla 30. Mediciones de pH por pasta saturada.....	93
Tabla 31. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-1..	96
Tabla 32. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-6	96
Tabla 33. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-3	97

Índice de gráficos

Gráfico 1. Espectro DRX FY-1..	60
Gráfico 2. Espectro DRX FY-3..	61
Gráfico 3. Comparación de las CPS gamma de muestras de fosfoyesos.	65
Gráfico 4. Comparación de las CPS gamma de muestras de roca fosfática.	67
Gráfico 5. Comparación de las CPS gamma de muestras de fosfoyeso y roca fosfática.	69
Gráfico 6. Espectro gamma característico de los fosfoyesos en estudio.	69
Gráfico 7. Comparación de análisis por duplicado para TXRF.	78
Gráfico 8. Resultados de TXRF para pseudo cuantificación de suspensiones vs cuantificación en digestiones.	82
Gráfico 9. Espectro TXRF muestra RF-1.	83
Gráfico 10. Espectro TXRF muestra FY-2.	84
Gráfico 11. Concentración Ba vs Concentración radiactividad de Ra.	89

1. Introducción

La agricultura moderna es dependiente de los fertilizantes industriales, estos son utilizados para reponer elementos como fósforo, nitrógeno y potasio en suelos que han sido sometidos a tiempos prolongados de producción de cultivos. En particular, los fertilizantes fosfatados son producidos a partir del procesamiento de la roca fosfática, la cual es un recurso natural no renovable, y se estima que sus reservas estarán agotadas en unos 50 a 100 años (Cordell et al, 2009). A medida que las reservas de roca fosfática son consumidas los depósitos restantes decrecen en calidad, generando un aumento en los costos asociados a la producción de los fertilizantes.

De aquí la necesidad de implementar políticas más eficientes en el uso de este recurso, que permitan una mejor gestión de la demanda de alimentos de la población mundial, la cual se espera que para el año 2050 haya aumentado en unos 2-2.5 billones de personas, dando como consecuencia un mayor consumo de alimentos. Para la correcta gestión de estos recursos es importante realizar un uso eficaz y eficiente de las materias primas y sus subproductos, dándole importancia a los procesos de reciclaje de nutrientes, ya que será imposible mantener el crecimiento de la población mundial debido a que los depósitos de fosfatos son finitos, siendo imposible mantener cualquier modelo agrícola que no recicle los nutrientes.

De esta situación surge la necesidad de buscar alternativas complementarias a los fertilizantes fosfatados, entrando así en escenario los

fosfoyesos. Estos son un producto asociado al proceso de producción de los fertilizantes fosfatados y debido a su alto contenido de fósforo pueden y han sido usados como material agrícola en la remediación de suelos, siendo una opción viable como material coadyuvante en procesos agrícolas de fertilización de suelos. Sin embargo los fosfoyesos no poseen tenores de fosforo tan altos como para sustituir completamente a los fertilizantes fosfatados, y su uso adecuado dependerá de las condiciones de cada suelo donde pretenda ser utilizado (porosidad, topografía, cobertura vegetal y composición química), de manera que los tiempos de liberación del fosforo sean los adecuados y se eviten procesos de sobre fertilización de ambientes.

Adicionalmente, su incorporación como material comercial implicaría una disminución en los precios de producción de los fertilizantes, siendo un incentivo para la industria en sus esfuerzos de suplir la demanda mundial.

En Venezuela existen importantes depósitos de fosfoyesos ubicados en el Complejo Petroquímico de Morón, Estado Carabobo, y en la empresa TRIPOLIVEN, también localizada en Morón. A todo este material acumulado no se le da prácticamente ningún uso en la actualidad (salvo en volúmenes relativamente pequeños), y corre el riesgo de convertirse en un pasivo ambiental, debido a la excesiva acumulación del mismo.

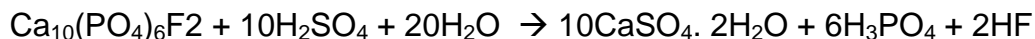
El potencial de estos depósitos es una realidad, aunque ciertas limitantes aplican, entre ellas la concentración de radioisótopos, ya que la roca fosfática de las cuales son generados pueden poseer concentraciones considerables de uranio

(y su progenie radiactiva), y de encontrarse en concentraciones lo suficientemente altas podría representar riesgos radiológicos, sobre todo si se utilizasen los fosfoyesos como aditivos en materiales de construcción debido a la posible exhalación de radón. Otra limitante viene dada por la concentración de metales pesados, tóxicos en su gran mayoría al alcanzar concentraciones suficientemente altas, pudiendo de esta manera afectar la calidad de los suelos o inclusive la salud de las personas que llegasen a consumir los cultivos provenientes de estas zonas, por ello, en caso de que se pretenda utilizar fosfoyesos con fines agrícolas se deben hacer previamente las evaluaciones química, radiométricas y radiológicas correspondientes.

En Venezuela, hasta donde sabemos, no existen hasta el momento investigaciones o datos publicados relacionados con aspectos radioquímicos de este depósito de fosfoyesos o la roca fosfática de la cual es originado (solo algunos estudios muy incipientes que no dan información concluyente acerca de las características completas del depósito), es por ello que en este trabajo de investigación se aplicarán diferentes técnicas analíticas (Espectrometría gamma de alta resolución, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X e ICP-OES) y otros métodos con la intención de aportar datos e información que permitan evaluar el posible aprovechamiento de este material, contribuyendo así con el soporte técnico necesario para proponer o validar opciones que permitan un mejor aprovechamiento de este material rico en fósforo como fertilizante.

1.2. Planteamiento del Problema

Los fosfoyesos son un material sólido granular, producto de la reacción húmeda de roca fosfática representada en este caso por el mineral apatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para producir ácido fosfórico (H_3PO_4), proceso que viene determinado por la siguiente reacción:



Los fosfoyesos están conformados principalmente por sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en adición con sílice, fosfatos y fluoruros en menores proporciones. También pueden poseer concentraciones importantes de radioisótopos asociados a la cadena de desintegración del uranio, destacando el uranio-238, uranio-234, torio-230, radio-226, radón-222 y el plomo-210. En adición a los radioisótopos también pueden poseer metales en el orden de trazas, entre estos están el arsénico, plomo, cadmio, cromo, zinc, antimonio, níquel, mercurio y cobre, y de halógenos como el flúor (EPA, 1992).

Los fosfoyesos pueden ser clasificados como TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials), cuando presentan concentraciones lo suficientemente altas de radioisótopos asociados a la cadena de desintegración del ^{238}U , el cual está presente de manera natural en la roca fosfática fuente en concentraciones en el rango de 20-200 ppm (EPA, 1992). En estudios previos (Hull & Burnett, 1996) se ha comprobado que durante el proceso de acidificación de la roca fosfática, cerca del 90% del radio-226 es movilizado

hacia el fosfoyeso, generando que el mismo pueda tener concentraciones de radiactividad considerables.

Generalmente los depósitos de fosfoyesos se encuentran ubicados en grandes áreas expuestas al clima y a la meteorización, pudiendo causar problemas de contaminación de aguas subterráneas, suelos y atmosfera en zonas aledañas a los sitios de depósito, ya que los elementos químicos que contiene el mismo, tales como uranio, o cadmio pueden ser movilizados mediante procesos de lixiviación, para luego ser incorporados en los sistemas naturales, generando concentraciones anómalas de los mismos que podrían resultar perjudiciales tanto para el hombre como para el medio ambiente.

Por ello los fosfoyesos se han convertido en un problema en la industria de los fosfatos, ya que pueden acumularse de hasta 4 a 6 toneladas de fosfoyesos por cada tonelada de ácido fosfórico producido, dependiendo de las características de la roca que le dio origen (Giménez, 2015). Esta coyuntura ha venido incrementándose en la industria de producción de ácido fosfórico a nivel mundial, dado que sólo aproximadamente el 15% de este material es reutilizado para darle alguno de los siguientes usos: (i) como aditivo en la manufactura de cemento y bloques (ii) fertilizante o acondicionador de suelos (iii) material de relleno para carreteras (iv) para la recuperación de azufre (Tayibi et al., 2015).

Los fosfoyesos de interés para este estudio son depositados en el complejo petroquímico de Morón, perteneciente a la empresa PEQUIVEN, localizados en el estado Carabobo; dichos fosfoyesos están distribuidos en una zona de

aproximadamente 12 hectáreas con una profundidad promedio de 20 m, dando una masa total de aproximadamente 5,6 millones de toneladas de fosfoyesos acumulados. La roca fosfática yacimiento que da lugar a estos fosfoyesos se extrae de la mina de Riecito (principalmente), ubicada en el estado Falcón a aproximadamente 3 km de la comunidad de Riecito, municipio Jacura. Sin embargo, no se descarta que en el pasado se haya procesado en esa planta roca fosfática de otros sitios (como Marruecos, la cual posee concentraciones de radioisótopos mucho más altas), por lo cual podrían haber capas “sedimentarias” de fosfoyesos con características diferentes intercaladas en el material subproducto de los fosfatos de Riecito.

Actualmente, no se da prácticamente ningún uso a los fosfoyesos acumulados en Venezuela ni existen normativas específicas asociadas a las concentraciones de elementos que estos deban poseer para su aprovechamiento. Sin embargo, según la EPA deben poseer concentraciones de radiactividad menores a 370 Bq/kg para su empleo en actividades agrícolas e industriales y según el OIEA deben tener menos de 1000 Bq/kg para estar exentos de las regulaciones a las que deben estar sometidos los NORM.

Este trabajo busca demostrar el potencial que pueden tener materiales minerales, considerados hasta ahora como residuos durante el beneficio mineral, en el desarrollo de la economía de un país. Adicionalmente, el uso de este subproducto minimizaría el posible impacto ambiental que pueden sufrir los suelos y aguas aledañas debido a las grandes acumulaciones del mismo.

Sobre la base de lo planteado anteriormente surge la siguiente interrogante:

¿Son las concentraciones de radioisótopos y metales pesados de los fosfoyesos de la petroquímica de Morón lo suficientemente bajas para permitir su aprovechamiento económico?

1.3. Objetivos

1.3.1 General

Caracterizar química y radioquímicamente muestras de roca fosfática de la mina de Riecito, Estado Falcón, y fosfoyesos del complejo petroquímico de Morón, perteneciente a la empresa PEQUIVEN, Edo. Carabobo.

1.3.2 Específicos

- Determinar la composición mineralógica y elemental (P, S, K, Ca, Fe, Zn, Sr y Ba) de la roca fosfática y de los fosfoyesos, haciendo énfasis en la concentración de metales pesados (Cd) y radioisótopos (^{238}U , ^{232}Th y ^{226}Ra).
- Establecer un factor de movilización (reconcentración o disminución) roca fosfática-fosfoyeso de radioisótopos, durante el proceso de tratamiento de la roca fosfática con ácido sulfúrico.
- Determinar la concentración de radiactividad de los principales radioisótopos de las cadenas de desintegración del ^{238}U , ^{232}Th en muestras de fosfoyesos y roca fosfática.

1.4 Justificación

Este trabajo es realizado con la finalidad de generar información preliminar acerca de los elementos químicos que se encuentran en los materiales asociados al proceso de manufactura del ácido fosfórico en la industria de los fosfatos, haciendo énfasis en el material que ingresa a la planta para ser procesado, la roca fosfática, y en el material que es producido como subproducto, es decir los fosfoyesos. Con dicha información se busca determinar la factibilidad en utilizar los fosfoyeso como fertilizantes complementarios en procesos agronómicos, contribuyendo a la revalorización de este material, el cual ha sido considerado en el pasado (de manera errónea) como un desecho. De igual manera con la utilización de este material se estarían fomentando políticas de reciclaje de nutrientes, las cuales tendrán que ser implementadas en el futuro si se pretende encontrar una solución viable a la crisis mundial de fosfatos.

Adicionalmente, con el aprovechamiento de los fosfoyesos, se estaría reduciendo potencialmente la presión por la demanda de fertilizantes asociados a la fabricación de ácido fosfórico y el posible impacto que pueda tener este pasivo ambiental, siempre y cuando se cumplan con las regulaciones químicas y radiológicas existentes, tanto desde el punto de vista de la seguridad laboral como de la contaminación ambiental.

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

En este apartado se presentara una revisión bibliográfica de los trabajos más resaltantes (tanto en el ámbito nacional como internacional) asociados al tema de estudio de los fosfoyesos.

- La empresa GFL Consulting, LLC en el año 2009 realizo mediciones radiométricas de 9 muestras de fosfoyesos superficiales del depósito ubicado en el complejo petroquímico de Morón perteneciente a la empresa PEQUIVEN, ofreciendo resultados preliminares de las concentraciones de radiactividad de la pila y sus efectos de dosis radiométricas. Las mediciones fueron realizadas mediante la técnica de espectrometría gamma de alta resolución, obteniendo valores promedios de concentraciones de radiactividad de 100 Bq/kg. Adicionalmente realizaron medidas de exhalación de radón y de concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas.
- Burnett y Elzerman (2001), estudiaron la potencial liberación de radioisótopos de las pilas de fosfoyesos ubicadas en Florida, Estados Unidos. Realizando: (i) análisis de los fluidos asociados a las pilas, aguas subterráneas y suelos aledaños a las zonas de depósitos (ii) modelados geoquímico del comportamiento de los radioisótopos. Los resultados revelaron que los fluidos poseen concentraciones de radiactividad de ^{238}U (10-17Bq/L) y ^{210}Pb (7-70Bq/L) altas, mientras que las concentraciones de radiactividad de ^{226}Ra fueron mucho más bajas (0,1-0,2 Bq/L). Los suelos

infrayacentes revelaron un enriquecimiento en ^{238}U y ^{210}Pb lo cual denota una precipitación de los mismos cuando los fluidos entran a un ambiente de pH amortiguado (buffer). Los resultados del modelado indicaron una correlación positiva entre la concentración de radioisótopos con los sulfatos y fosfatos, resultando en la movilización de especies neutras o cargadas en solución entre las distintas pilas, con posible precipitación de sólidos multicomponentes con el aumento del pH. Concluyendo, que a pesar de las altas concentraciones de radioisótopos presentes en los fosfoyesos, los mecanismos de remoción parecen impedir la migración a gran escala de radioisótopos al acuífero subyacente.

- Feliciano et al (2009), realizaron un trabajo de comparación entre muestras de fosfoyesos de una planta de fertilizantes (Brasil, Uberaba) con muestras de suelos de la localidad de Cerrado. Los análisis realizados fueron: (i) evaluación del contenido de materia orgánica (ii) concentración de P, K, Ca, Mg y Al en las fases minerales (iii) concentración de actividad de radioisótopos (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{222}Rn , ^{210}Po y ^{210}Pb) y metales pesados (Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, As, Se). Como resultados obtuvieron la clasificación del fosfoyeso como Clase II A- No Peligroso, No Inerte, No Corrosivo y No Reactivo. El contenido de materia orgánica en las muestras fue bajo con una potencial alta acidez. Con respecto a los radioisótopos, se encontró un promedio de concentración de radiactividad para el ^{226}Ra (252Bq/kg) por debajo de los niveles permitidos por la EPA (370 Bq/kg)

para usos agrícolas, así como concentraciones de metales pesados dentro de los niveles permitidos por la legislación brasilera.

- Mazilli et al (2000), realizaron un trabajo con el fin de determinar las concentración de radiactividad de isótopos asociados a las cadenas de desintegración de U y Th en muestras de fosfoyesos y la roca fosfática mena de la cual es producido. Los resultados mostraron que el ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{230}Th y ^{232}Th se fraccionan preferencialmente hacia el fosfoyeso, con porcentajes de 90% para ^{226}Ra , 80% para ^{232}Th y ^{230}Th , 100% para ^{210}Pb y 78% para ^{210}Po . Los isótopos de uranio son predominantemente incorporados al ácido fosfórico en forma de uranil-fosfato, sulfato o fluoruros en forma de complejos.
- Gennari et al (2011). Estudiaron las concentraciones de Ni, Cd, Cu, Zn, Ti y Mn en varias muestras de fosfoyesos provenientes de varias fábricas de fertilizantes en Brasil, por medio de la técnica ICP-MS. En dicha investigación realizaron extracciones secuenciales estandarizadas por la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR, por sus siglas en francés), analizando cada una de las alícuotas obtenidas. Los resultados demostraron que la concentración de los distintos analitos es dependiente de la solución acida usada, pudiéndose así asociar distintas fases a las cuales puede estar asociado un elemento específico, y su posible biodisponibilidad en los sistemas naturales.

2.2 Fosfoyeso.

Producto asociado al tratamiento húmedo de la roca fosfática con ácido sulfúrico, son un material particulado con un tamaño de grano promedio menor a los 2mm y son muy poco solubles en agua, aproximadamente unos 2 gramos por litro (EPA, 1992).

Mineralógicamente, están constituidos principalmente por sulfato de calcio, el cual puede ser di-hidratado o hemi-hidratado dependiendo de las condiciones químicas durante el procesamiento industrial o de las condiciones ambientales en la locación del depósito, también pueden contener sílice, fosfatos y fluoruros en distintas cantidades (EPA, 1992). Adicionalmente, poseen cantidades no despreciables de radioisótopos, destacando entre los más importantes el ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{222}Rn y ^{210}Pb , cuyas concentraciones pueden cambiar en varios ordenes magnitud (Tabla 1), esta concentración dependerá de la concentración de uranio y torio característica de la roca fosfática fuente de la cual son originados. También pueden contener metales en el orden de trazas que según la EPA podrían ser considerados como perjudiciales tanto para humanos como para el medio ambiente, entre estos destacan el cadmio, cobre, níquel, plomo, zinc y cromo, la concentración de estos metales se encuentra en el orden de trazas y varía en función de la composición de la roca fosfática de la cual haya sido generado el fosfoyeso (EPA, 1992).

Tabla 1. Concentración de radiactividad promedio en 50 muestras de fosfoyesos recolectadas en Florida, USA. (Tomado de EPA, 1992).

Elemento	Ra-226 (Bq/kg)	U-234 (Bq/kg)	U-238 (Bq/kg)	Th-230 (Bq/kg)	Po-210 (Bq/kg)	Pb-210 (Bq/kg)
Fosfoyeso	1150	120	120	190	1000	1300
Promedio suelo	20	10	10	10	20	25

2.3 Roca fosfática.

La roca fosfática, o también fosforita (fosfatos sedimentarios marinos), son rocas sedimentarias enriquecidas en fósforo con respecto a las demás rocas de la corteza terrestre, ese enriquecimiento esta generalmente expresado en función de la concentración P_2O_5 . La concentración promedio de P_2O_5 en rocas de la corteza es de aproximadamente 0,2% (White, 2013), mientras que las rocas fosfáticas tienen concentraciones de P_2O_5 en rangos de 15-37% (Bentor, 1980), siendo estas concentraciones hasta 100 veces mayores que el promedio de la corteza.

Mineralógicamente están constituidas principalmente por carbonato-fluoroapatito (CFA), el cual se define por la siguiente formula química $[Ca_5(PO_4, CO_3)_3F]$. (Middleton, 2003). Los depósitos de fosforitas más importantes son marinos de tipo granular, que se forman en el margen continental o epicontinental.

Los componentes no fosfáticos comunes en las fosforitas son cuarzo, arcillas (illita, caolinita y esmectita) carbonatos (dolomita y calcita), glauconita, entre otros. Existe un segundo grupo minoritario de origen ígneo asociado a complejos alcalinocarbonatíticos que difieren de las fosforitas tanto en su mineralogía, como

textura y características químicas. En general el contenido de P_2O_5 es menor. La relación de abundancia fosfatos ígneos sobre sedimentarios es 13:87 (Martínez, 2013).

El interés por las rocas fosfáticas surge de la posibilidad de poder ser aprovechadas como material en la manufactura de fertilizantes fosfatados, ya que el fósforo cumple un papel vital en el proceso de desarrollo biológico de las plantas y sólo puede ser encontrado en grandes cantidades a partir de los depósitos geológicos de roca fosfática. Éstas son explotadas a partir de minas a cielo abierto las cuales están constituidas principalmente por un 33% arena cuarzosa, 33% minerales de arcilla y 33% roca fosfática. Adicionalmente, las minas de fosforita pueden poseer concentraciones entre los 20-200ppm de uranio, de 10 a 100 veces mayor que la concentración promedio de este elemento en las rocas de la corteza terrestre (EPA, 1992). Debido a la presencia de uranio también se pueden encontrar sus hijos radioactivos en la condición de equilibrio secular, entre estos se encuentra el ^{226}Ra con concentraciones de radiactividad entre los 200-1400 Bq/kg. También pueden contener ^{232}Th aunque en concentraciones de radiactividad mucho menores de 4 a 20 Bq/kg.

2.4 Desintegración radiactiva.

2.4.1 Definición de Isótopo.

La materia está formada por átomos, los cuales poseen un núcleo conformado de protones y neutrones, alrededor de los cuales orbitan los electrones. Las propiedades químicas de un elemento están determinadas por el

número de protones que este posea en su núcleo, el cual es representado como el número atómico Z , es este número el cual confiere la identidad química a cada elemento. La suma del número de neutrones y de protones en un núcleo es conocido como el número másico A . Los isótopos de los elementos son átomos que tienen el mismo número atómico (Z) pero diferente número másico (A), esto significa que los isótopos de un elemento son aquellos núcleos que poseen el mismo número de protones pero distinto número de neutrones.

La composición nuclear de un isótopo X se puede representar mediante la simbología A_ZX donde A es el número de protones más neutrones y Z es el número atómico o número de protones (Skoog et al, 2008). Existen 2 tipos de isótopos, los estables, que son aquellos que no sufren desintegración espontánea, y los isótopos inestables o radiactivos, que son aquellos capaces de sufrir desintegración espontánea, la cual da lugar a isótopos estables.

2.4.2 Radiactividad.

La radiactividad es un proceso 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. Los isótopos radiactivos suelen ser aquellos con más de 83 protones en su núcleo, los cuales pueden sufrir el proceso de desintegración radiactiva dando lugar a isótopos estables en una o varias sucesiones de desintegraciones (Chang, 1998). El radioisótopo inicial en cualquier tipo de

desintegración es llamado *isótopo padre*, y el isótopo resultante menos pesado es llamado *hija*. El caso más simple ocurre si la hija es estable, de no serlo, ocurren sucesivas generaciones de hijas radiactivas, generándose entonces una cadena de desintegración (Meyerhof, 1967).

2.4.3 Ley de decaimiento exponencial.

La velocidad de decaimiento de los isótopos radiactivos se rige por la *ley de decaimiento exponencial*. Esta dice, en general, que si una muestra contiene N núcleos radiactivos podemos expresar el carácter estadístico del proceso de desintegración diciendo que la relación entre la velocidad de desintegración (dN/dt) y el número de núcleos en la muestra (N) es igual a una constante (λ), siempre y cuando se trate de sistemas cerrados donde los únicos mecanismos de reacciones nucleares sea la radiactividad y el padre radiogénico del isótopo en cuestión se encuentre ausente.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde λ es la constante de desintegración radiactiva y tiene un valor diferente para cada radionúclido, la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Donde N_0 es el número de radioisótopos en $t=0$ y N el número de radioisótopos luego de un tiempo t específico, en esta ecuación se observa que la

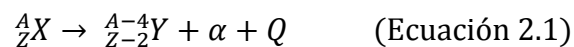
desintegración radiactiva sigue un comportamiento exponencial en función del valor de λ . Un valor importante es el $t_{1/2}$, llamado *tiempo de vida media*, que es el valor de t en el cual N_0 se reduce a la mitad de su valor inicial. Este valor indicara el tiempo que tardan la mitad de los átomos iniciales N_0 de una muestra en sufrir desintegración radiactiva, disminuyéndose estos a la mitad de su número inicial (Halliday et al, 1996).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

2.4.4 Tipos de desintegración radiactiva.

Un radionúclido puede tender a la estabilidad nuclear mediante distintos mecanismos, para los fines de este trabajo se trabajara con las desintegraciones de tipo α y β .

La desintegración α consiste en la emisión de una partícula α , la cual consta de un núcleo de helio ionizado (${}^4_2\text{He}^{++}$) con altas cantidades de energía cinética, este proceso es representado por la ecuación 2.1.

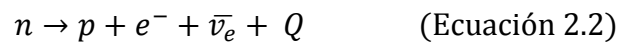


Donde X es el nucleído padre, Y el nucleído hija y Q la energía total liberada.

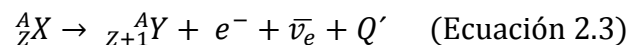
Las desintegraciones β son aquellas en las que el número másico A permanece igual pero el número atómico Z cambia, el proceso consiste en la

emisión de un electrón (desintegración β^-) o un positrón (desintegración β^+) desde el núcleo. Adicionalmente puede darse un tercer proceso denominado captura electrónica, en el cual un electrón atómico de los orbitales más internos del átomo es capturado por un protón, convirtiendo a este en un neutrón y disminuyendo el número Z del núcleo.

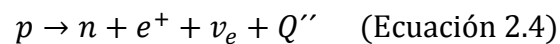
En la desintegración β^- un neutrón nuclear es transformado en un protón mediante la emisión de un electrón y un antineutrino electrónico. Ver ecuación 2.2.



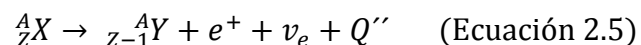
Mediante este proceso un radionúclido puede aumentar su número atómico Z en 1 mediante la siguiente reacción:



En la desintegración β^+ un protón nuclear se transforma en un neutrón, liberando un positrón (e^+) y un neutrino (ν) bajo el siguiente proceso:



De esta manera el radionúclido reducirá su número atómico Z en 1, pero mantendrá su número másico A igual, esta reacción se ve representada por la siguiente reacción:



Adicionalmente, en un gran número de casos, sobre todo en desintegraciones α y β , el radioisótopo es dejado en un estado excitado, y decae nuevamente a un estado de configuración nuclear más estable en tiempos muy cortos, generalmente en el orden de los nanosegundos, emitiendo uno o más fotones con energías típicamente comprendidas entre los 0,01MeV y 10MeV, las cuales son características de las transiciones energéticas nucleares y corresponden a longitudes de onda entre los 10^2 y 10^4 fm características de los fotones gamma, siendo altamente energéticos y penetrantes (Martínez, 2016). Este proceso se rige bajo la siguiente reacción:



Donde ${}^A_ZY^*$ representa un estado nuclear excitado de un radionúclido y γ la emisión de un fotón de energía gamma.

En general, en el proceso de desexcitación gamma se pueden emitir uno o más fotones que son consecuencia de la transición del sistema nuclear de un estado excitado a otros estados de menor energía hasta alcanzar el estado base del isótopo, independientemente de que este último sea estable o radiactivo.

2.4.5 Unidades de medición de radiactividad.

La radiactividad es medida mediante el número de desintegraciones de radioisótopos por unidad de tiempo.

$$A(t) = \lambda N \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Las unidades adoptadas para la medición de la radiactividad son el Curie (Ci) y el Becquerelio (Bq), siendo esta última adoptada por el Sistema Internacional (SI) como unidad oficial de radiactividad, donde, $1Ci = 3.7 \cdot 10^{10}$ Bq y $1 \text{ Bq} = 2,703 \cdot 10^{-11} \text{ Ci} \approx 27 \text{ pCi}$ (Martínez y Barros, 2016). La concentración de actividad de una fuente radiactiva se define como:

$$\text{Concentración de actividad} = \frac{\text{Actividad de la muestra}}{\text{Masa de la muestra}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

2.4.6 Series de desintegración radiactiva.

Son las series de reacciones de desintegración radiactiva que se producen cuando el isótopo padre genera un hijo que también es de naturaleza radiactiva, generándose así una cadena de desintegración en la cual el nucleído original es llamado isótopo padre (tipo 1) y a las subsecuentes generaciones como las hijas (tipo 2, tipo 3, etc.). En casos como este el número de isótopos del padre se reduce de la manera usual explicada en la sección 2.4.3.

$$dN_1 = -\lambda_1 N_1 dt \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Y el número de núcleos de la hija aumenta debido a las desintegraciones del padre, pero también se reduce por su propia radiactividad:

$$dN_2 = \lambda_1 N_1 dt - \lambda_2 N_2 dt \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

De darse el caso de existir varias sucesivas generaciones de hijas radiactivas, la variación del número de átomos de la misma se puede describir mediante la siguiente ecuación, dado que este sólo dependerá de las desintegraciones del padre inmediato (Martínez, 2016):

$$dN_i = \lambda_{i-1} N_{i-1} dt - \lambda_i N_i dt \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

En las ecuaciones anteriores nuevamente se ha supuesto que se trata de un sistema cerrado, en ausencia de radioisótopos que puedan producir al radioisótopo padre y donde la única reacción nuclear que ocurre es la radiactividad.

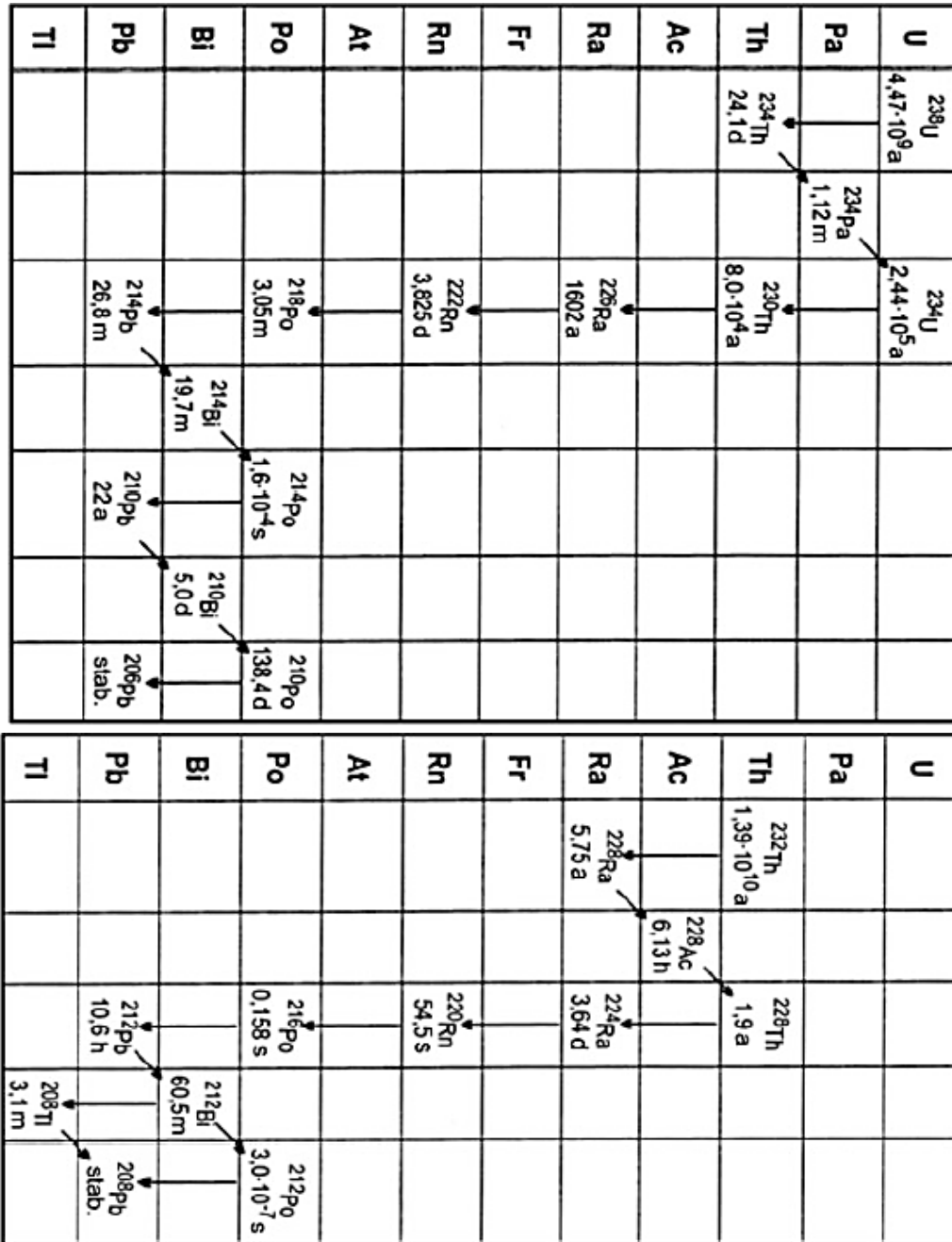


Figura 1. Series de desintegración radiactiva de ^{238}U y ^{232}Th (Tomado de Ferronskii & Poliakov, 2012).

2.4.7 Equilibrio secular.

Es un tipo de equilibrio radiactivo en el cual la relación de radiactividades de los radioisótopos de una cadena de desintegración es igual a la unidad. Este equilibrio se alcanza cuando el tiempo de vida media del padre radiactivo es mucho mayor que el de su hija, y solo si el sistema ha estado cerrado por suficiente tiempo (7 vidas medias de la hija) y que no hayan existido otros mecanismos de reacciones nucleares excepto la radiactividad.

La hija radiactiva en estos casos se desintegraría con más frecuencia que el padre (al tener un tiempo de vida media menor) con lo cual el número de núcleos de la hija disminuye más rápidamente. Sin embargo, el padre va creando nuevos núcleos hija y por eso eventualmente el ritmo de desintegración aparente de la hija coincide con el padre. Esto no solo se observa en la naturaleza sino que puede ser demostrado matemáticamente (Meyerhof, 1967).

2.5 Geoquímica de los radioisótopos de la cadena radiactiva del uranio.

En el ámbito geoquímico, los isótopos de las cadenas de desintegración del uranio de mayor interés son ^{238}U , ^{234}U , ^{234}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn y ^{210}Pb . Cinco de estos isótopos son metales pertenecientes a la familia de los actínidos (^{238}U , ^{234}U , ^{234}Th , ^{230}Th), confiriéndoles la particularidad de que a medida que el número atómico sea mayor tendrán un menor radio, debido al conocido efecto de contracción actínida (Ivanovich & Harmon, 1992).

El uranio es un elemento incompatible, de carácter litófilo y refractario, de concentración promedio en la corteza terrestre de 2,7 ppm. Este elemento puede adoptar 3 estados de oxidación, aunque en la naturaleza los más comunes son U^{4+} y U^{6+} . En la superficie de la tierra el más común es el U^{6+} , debido al carácter oxidante de este ambiente. En ambientes reductores predomina en su forma reducida de U^{4+} , el cual es insoluble y menos móvil que su en su forma oxidada (White, 2015).

En soluciones acuosas la movilidad del uranio es altamente dependiente de su capacidad para formar complejos con otros iones, los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos (F^- , Cl^- , PO_4^{4-} , CO_3^{2-}). En medio acuosos oxidantes el U^{6+} será capaz de hidrolizarse para formar el ion uranilo (UO_2^{2+}).

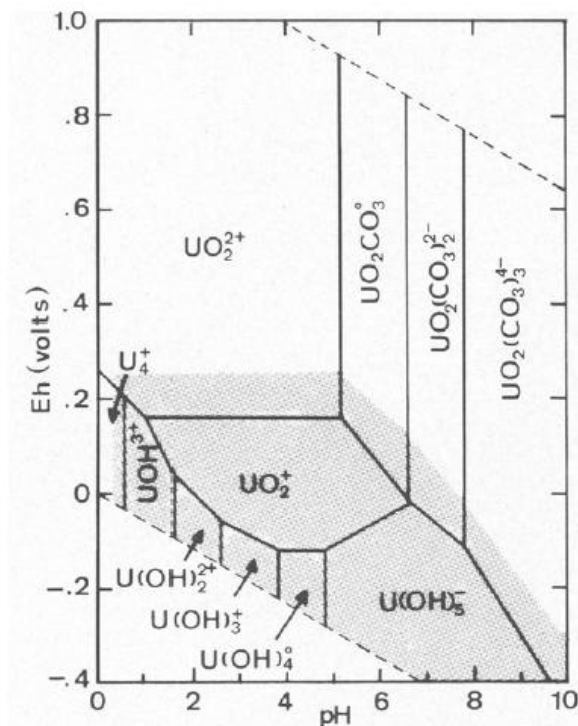


Figura 2. Diagrama de Eh-pH del uranio en soluciones acuosas (tomado de Bourdon *et al.*, 2003).

El torio (Th) se encuentra principalmente en la forma de Th^{4+} y no sufre cambios en sus estados de oxidación en condiciones normales de Eh-pH. Este es un ion muy poco soluble ($<1 \times 10^{-4}$ ppb) y de muy baja movilidad, el cual tiende a absorberse en las superficies de los minerales. Su concentración acuosa será muy baja dado que este tenderá a absorberse fuertemente en las superficies de las partículas suspendidas, por lo cual será transportado en los ríos casi en su totalidad con la materia particulada (Ivanovich & Harmon, 1992).

El radio (Ra) es un metal alcalinotérreo, lo cual le confiere un comportamiento químico similar a los elementos menos pesados de este grupo y distinto a los otros radioisótopos hijos del uranio. En la naturaleza pueden encontrarse cuatro isótopos del radio: el ^{226}Ra , el cual es el más abundante y tiene una vida media de 1600 años y pertenece a la cadena del ^{238}U ; seguidamente el ^{223}Ra con un tiempo de vida media de 11,44 días y perteneciente a la cadena del ^{235}U , por lo cual es mucho más escaso; el ^{228}Ra con un tiempo de vida media de 5,75 años y finalmente el ^{224}Ra con una vida media de 3,66 días, estos dos últimos son pertenecientes a la cadena de desintegración del ^{232}Th . El Ra posee un gran radio iónico, lo cual lo convierte en un elemento incompatible para la mayoría de los minerales. Este elemento suele encontrarse con frecuencia asociado a minerales de Ba como la barita (BaSO_4) o la celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) un feldespato rico en bario. En general el Ra es poco soluble en comparación con el con el Ca o el Sr, y su solubilidad está controlada por la presencia de iones sulfato o carbonato en el medio (Bourdon *et al.*, 2003).

El radón (Rn) es un gas noble, esto lo convierte en un elemento muy poco reactivo y difícil de ionizar. Existen tres isótopos del radón: el ^{222}Rn llamado comúnmente radón, miembro de la serie del ^{238}U y con tiempo de vida media de 3,8 días; el ^{220}Rn conocido como torón, asociado a la serie del ^{232}Th y con un tiempo de vida medio de 55 segundos, y finalmente el ^{219}Rn conocido como actinón y miembro de la familia del ^{235}U , con el tiempo de vida más corto de 4 segundos. El más abundante de todos estos isótopos será el ^{222}Rn debido a la mayor abundancia de su isótopo padre y a su mayor tiempo de vida media. (Ferronskiĭ & Poliakov, 2012). En comparación con los gases nobles más ligeros, el Rn tiene un coeficiente de difusión menor y tiene una menor solubilidad en agua debido a su mayor radio atómico (Ivanovich, M., & Harmon, R. S. 1992).

El protactinio (Pa) tiene una fuerte afinidad por ligandos complejos orgánicos, esto le confiere una mayor solubilidad en aguas que contengan estos ligandos en comparación con aquellas que sólo contengan ligandos inorgánicos. Los isótopos de Pa asociados a las cadenas de desintegración del uranio son el ^{234}Pa miembro de la familia ^{238}U , con un tiempo de vida media de 6,7 horas; y el ^{231}Pa , perteneciente a la cadena de desintegración del ^{235}U , con un tiempo de vida media de 32670 años. El más abundante es el ^{231}Pa debido a su muy superior tiempo de vida media en comparación con sus otros isótopos (Bourdon *et al.*, 2003).

La geoquímica del Pb es bastante compleja y por lo tanto menos comprendida. El Pb es un elemento relativamente volátil por lo cual su concentración en la tierra es menor a la encontrada en condritos, también entra en

la clasificación de elemento calcófilo. Se cree que en el núcleo de la tierra puede haber cantidades substanciales de Pb asociados al S, que según algunas teorías reside en el núcleo. El Pb puede encontrarse en dos estados de oxidación (Pb^{2+} y Pb^{4+}), el Pb^{4+} es el menos abundante y está asociado exclusivamente a condiciones altamente alcalinas u oxidantes. El Pb^{2+} posee un radio iónico de 119 pm, como consecuencia de este gran radio iónico el Pb^{2+} tendrá un comportamiento incompatible, aunque será menos incompatible que el U y Th. Los minerales más comunes a los cuales el Pb se encuentra asociado son la galena (PbS) y en silicatos puede sustituir al K en feldespatos potásicos. La mayoría de los compuestos a los cuales se encuentra asociado el Pb son altamente insolubles, siendo este elemento de carácter inmóvil. Sin embargo, a condiciones de bajo pH y altas temperaturas el Pb puede formar complejos estables con cloratos y sulfatos, por lo cual puede ser transportado en soluciones hidrotermales (White, 2015).

2.6 Geoquímica de metales pesados.

2.6.1 Cadmio

El cadmio (Cd) es encontrado en la naturaleza asociado a depósitos de zinc, plomo, cobre, carbón o combustibles fósiles; también es emanado durante las erupciones volcánicas (Berkowitz *et al.*, 2007). El Cd se puede encontrar en la forma mineral de greenockita (CdS) u otavita ($CdCO_3$) los cuales son encontrados con los minerales mucho más abundantes de esfalerita (ZnS) y smithsonita ($ZnCO_3$) (Baskaran, 2011). Estos depósitos pueden servir como fuentes de Cd

para aguas subterráneas y superficiales, especialmente cuando estas posean un pH bajo. Los cloruros, nitratos y sulfatos de cadmio son solubles, por lo cual su absorción en los suelos será dependiente del pH, siendo también este proceso favorecido a medida que aumenta la alcalinidad del medio (Berkowitz *et al.*, 2007).

El cadmio encontrado precipitado como compuestos sólidos estables asociados a minerales de carbonatos, o coprecipitado con óxidos de hierro hidratados es menos probable que se movilice por resuspensión de sedimentos o por actividad biológica. Sin embargo, el Cd que se encuentre absorbido a la superficie de minerales tipo arcilla o a materia orgánica será movilizado más fácilmente, pudiendo fácilmente ser bioacumulado por organismos o incorporado a las aguas al ocurrir alguna perturbación de los sedimentos. El Cd es un elemento biopersistente, y una vez que es absorbido por un organismo tiene tiempos de residencia de hasta 10 a 30 años (Berkowitz *et al.*, 2007).

Otra fuente importante de Cd son los fertilizantes fosfatados, dado que luego de la aplicación de los mismos parte del Cd puede quedar como residuo en los suelos, pudiendo ser incorporado en las cadenas tróficas o en aguas superficiales o subterráneas (Duque, 2008).

2.7 Movilidad de los elementos.

Los elementos pueden encontrarse en muestras naturales en variadas formas químicas (acomplejados, adsorbidos, formando estructuras cristalinas, etc.) estas determinarán la biodisponibilidad, toxicidad y movilidad de los mismos. Es por esto que no basta con sólo conocer la concentración total de los elementos

para predecir el posible impacto ambiental que puedan ejercer. Es de esta premisa que surge la necesidad de la ejecución de experimentos que permitan predecir el comportamiento e impacto de las distintas formas químicas que se puedan encontrar en el ambiente (Tessier et al., 1979). Para ello existen metodologías de extracciones secuenciales capaces de brindar información acerca de la forma en la cual se encuentran los elementos en una muestra y de su posible movilidad y biodisponibilidad.

Estas extracciones consisten en el uso de distintos agentes extractantes, cada uno con una capacidad distinta de solubilización. Para los fines de este proyecto se realizarán experimentos de lixiviados con agua destilada, los cuales darán información acerca de la movilidad de las sales solubles presentes en las muestras, y su posible impacto medioambiental en la contaminación de aguas subterráneas o superficiales por movilización de aguas meteóricas.

2.8 Técnicas analíticas.

2.8.1 Difracción de rayos X.

Esta técnica analítica se basa en la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el arreglo ordenado y periódico de un cristal, tienen lugar interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. Dado que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, se puede dar lugar a la difracción (Skoog, 2008).

Esta técnica se fundamenta en la ley de Bragg, la cual afirma que cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un cristal, una porción del haz es dispersada formando un ángulo θ . La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo se repite el mismo proceso, una porción es dispersada en un ángulo θ y el resto pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. Este efecto acumulativo es la dispersión del haz por los centros regularmente espaciados del cristal (Skoog, 2008).

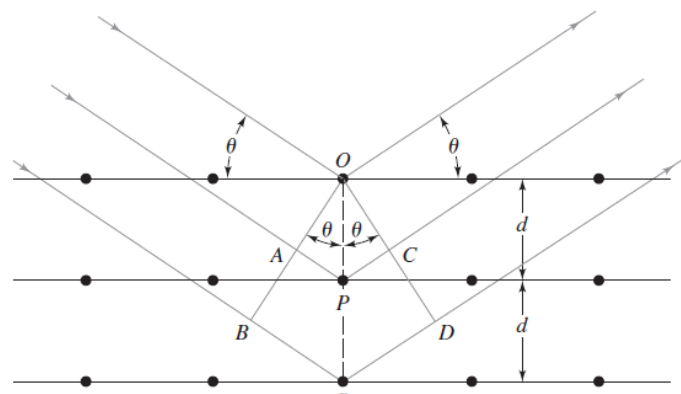


Figura 3. Difracción de un haz de rayos X en un cristal (tomado de Skoog, 2008).

El patrón de difracción de un haz de rayos X puede ser descrito mediante la *ecuación de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde n es un número entero, y conociendo λ (que es la longitud de onda de la radiación incidente y difractada) y el ángulo de difracción θ se puede determinar d , el cual es la distancia entre los planos que forman un cristal, pudiéndose así determinar las fases minerales que se encuentran en la muestra.

Los métodos de difracción de rayos X más usados son los de polvo cristalino, estos se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, se puede identificar su identidad mineralógica.

El instrumento utilizado en este tipo de técnica es el difractómetro de rayos X, el cual consta de una fuente generadora de rayos X compuesta por un cátodo de wolframio y un ánodo de algún metal de alto número atómico, el cual se encuentra refrigerado. Para la selección de longitudes de onda discretas se utilizan tanto monocromadores como filtros. Finalmente un sistema de detectores, transductores de rayos X, convierten la energía radiante en una señal eléctrica, la cual es procesada y permite la obtención de los difractogramas con la información de las muestras analizadas (Skoog, 2008).

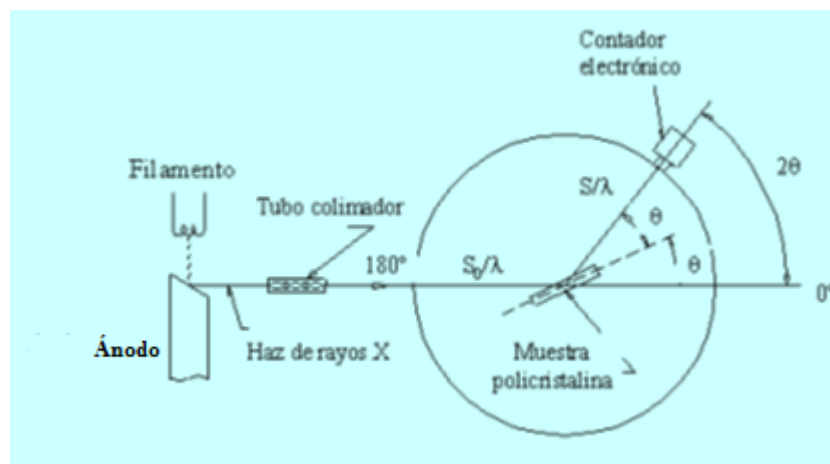


Figura 4. Esquema básico de un difractómetro de rayos X. (Tomado de Upv.es, 2016).

2.8.2 Espectrometría gamma.

La espectrometría gamma es un método analítico que permite, entre otras cosas, la identificación y cuantificación de radioisótopos emisores de fotones gamma, en una gran variedad de muestras con distintas matrices. Con el uso de esta técnica se obtienen espectros de energía, en los cuales las líneas del mismo tendrán una amplitud proporcional a la radiactividad de los radioisótopos en la muestra y su posición en el eje horizontal dará información acerca de la energía de la misma (Martínez y Barros, 2016).

Para ello se usa un detector el cual es capaz de generar una señal proporcional a la energía de la radiación incidente de cada fotón proveniente de la muestra. Para los fines de esta investigación se utilizará un equipo con un detector semiconductor de germanio hiperpuro (HPGe por sus siglas en ingles), el cual permite determinar la energía y la intensidad de las radiaciones gamma producidas por isótopos radiactivos usando una adecuada calibración en energía y eficiencia. En este caso se trata de Espectrometría Gamma de alta resolución energética, y se utilizará un detector especialmente diseñado para medir también fotones de baja energía (LEGe, por low energy germanium detector). Este aparato está instalado en el LFN-USB y es el único de su tipo en el país.

El equipo cuenta con un preamplificador que envía la señal al amplificador, cuya función es adecuar la forma de los pulsos y amplificar el nivel de la señal. Los pulsos de energía son procesados por un convertidor análogo digital (ADC) y luego son expresados en forma de espectros por un sistema analizador multicanal

(MCA). El detector se encuentra refrigerado por nitrógeno líquido en un recipiente Dewar de 35L.

La eficiencia del detector depende principalmente de la energía de los fotones incidentes, de la geometría fuente/detector y de la matriz de la muestra, ya que los fotones gamma que emite la muestra salen en todas direcciones de manera isótropa, por lo cual no todos alcanzaran al detector, y solo una fracción de estos fotones interaccionará con los átomos del volumen sensible del detector. Adicionalmente, algunos fotones gamma también pueden sufrir auto-absorción por la matriz de la muestra, este fenómeno se verá influenciado por la densidad, por la naturaleza química de la matriz de la muestra (matrices de altos números atómicos tenderán a absorber más radiación) y por las dimensiones y geometría del envase donde se encuentra contenida la misma (Manrique, 2009). La eficiencia de un detector depende de múltiples factores y puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_{geom} \varepsilon_{abs}(E_i) \varepsilon_m(E_i) \varepsilon_{int}(E_i) \varepsilon R - I(E_i)$$

ε_{geom} = Eficiencia geométrica se entiende como el ángulo sólido entre la fuente y el detector, y se entiende como la fracción de fotones que incidiría sobre el detector si nada los detuviesen.

ε_{abs} = La eficiencia de absorción se entiende como la fracción de fotones que son emitidos hacia al detector y llegan directamente a él sin interactuar con ningún material que se encuentre en el camino de los mismos. Es decir, es el

complemento de la fracción de fotones que son absorbidos debido a los materiales interpuestos entre el detector y la muestra radiactiva.

ϵ_m = La eficiencia de la muestra o de autoabsorción, es la fracción de fotones que escapan de la muestras sin ser absorbidos por la matriz de la misma.

ϵ_{int} = La eficiencia intrínseca se define como el número de fotones que llegan al detector y pueden e interactúan con el mismo, de manera que influyen en la formación del fotópico de absorción total.

Existen múltiples métodos para determinar la eficiencia de un espectrómetro gamma que generalmente son realizados por un especialista, para este trabajo se utilizó la metodología planteada por Martínez y Barros (2016). Para la disminución de la radiactividad ambiental los detectores se encuentran dentro de un blindaje de plomo.

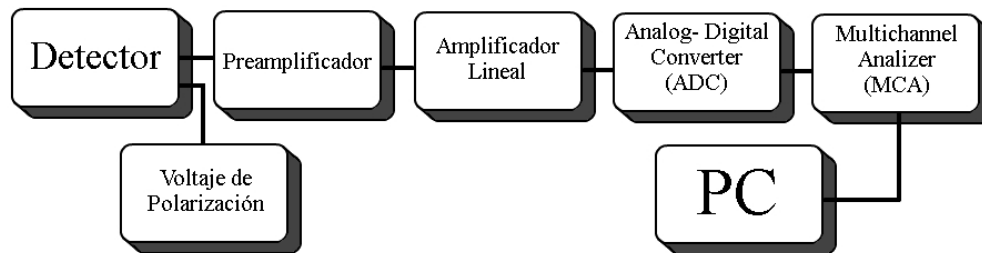


Figura 5. Esquema electrónico de un espectrómetro HPGe (tomado de Martínez y Barros, 2016).

2.8.3 Fluorescencia de Rayos X.

El análisis multielemental mediante fluorescencia de rayos X (FRX) se basa en la medida de los rayos X provenientes de una muestra cuando esta es excitada

de manera adecuada. Para lograr la emisión de estos rayos X la muestra puede ser excitada de varias maneras: excitación mediante partículas aceleradas como electrones, protones o iones; excitación por partículas alfa, partículas beta negativas o rayos gamma emitidos por radioisótopos, y finalmente, excitación mediante la emisión de rayos X generados en tubos, que es el más comúnmente utilizado. Luego de la excitación se obtienen líneas espectrales que son características de cada elemento, que luego al ser analizadas permitirán la cuantificación de los mismos (García y Barros, 2015).

Para el análisis de la muestra, el haz primario de rayos X atraviesa parcialmente la muestra donde algunos fotones inducen efecto fotoeléctrico en los átomos de la muestra, retirando los electrones localizados en las capas más internas de los átomos, para que se dé a cabo este proceso la energía mínima de excitación debe ser mayor a la energía de ligadura del electrón a la capa. Luego de ocurrir la ionización del átomo, un electrón más externo tenderá a ocupar el espacio del electrón que previamente fue expulsado, originándose de este modo la emisión de rayos X característica para cada átomo, y cuyo valor energético dependerá de la diferencia de energía entre los 2 orbitales entre los que se haya realizado el salto electrónico, como estos niveles de energía están cuantizados las emisiones de rayos X para cada átomo estarán bien definidas.

Para la realización de este proyecto se utilizará la técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). En esta técnica el haz se hace incidir a 0.1° , a diferencia de FRX en la cual el ángulo de incidencia es de 40° a 45° . Debido a la incidencia rasante del haz, este es totalmente reflejado por el reflector donde está

depositada la muestra. El haz que ahora se refleja tendrá el mismo ángulo de reflexión que al momento de incidir sobre la muestra, excitando así unos pocos átomos de los analitos contenidos en la misma.

El uso de este ángulo de incidencia permite eliminar la captación de radiación incoherente por parte del detector, el cual es posicionado estratégicamente 90° con respecto al haz incidente y paralelo a la superficie del detector, dado que la única radiación que será captada por el detector será aquella proveniente de la emisión de rayos X característicos de la muestra. Es por esta razón que la técnica TXRF permite bajos límites de detección en el orden de ppm (García y Barros, 2015).

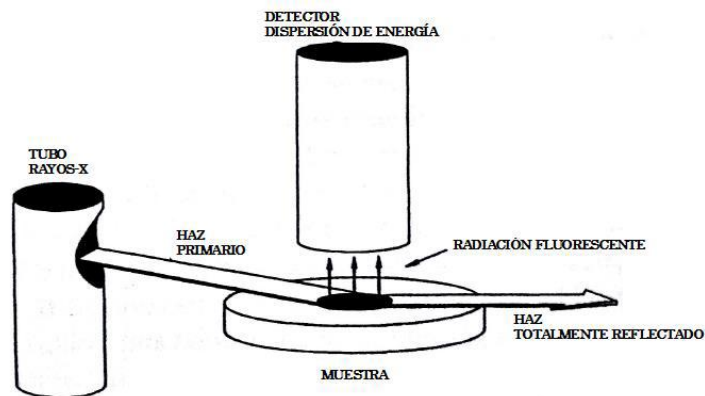


Figura 6. Arreglo instrumental de un equipo de TXRF (Modificado de Klockenkamper, 1992 en García y Barros, 2015).

La técnica de TXRF posee la notable ventaja de que emplea un método de cuantificación de los elementos bastante simple mediante el uso de curvas de sensibilidad. Estas curvas representan los valores de sensibilidad relativa (S_i) para

cada elemento, siendo este valor adimensional y representa la intensidad de cada pico por elemento en función de la cantidad de analito presente en la muestra.

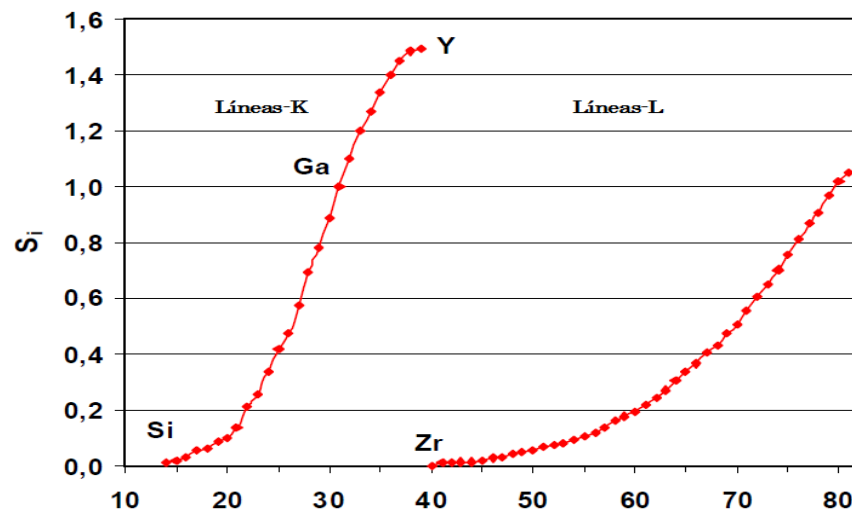


Figura 7. Sensibilidades relativas para TXRF en función del número atómico Z de cada elemento.

2.8.4 Espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Esta técnica consiste en el uso de una antorcha de plasma de acoplamiento inductivo como fuente de excitación e ionización para muestras que serán analizadas por un espectrómetro óptico, este a su vez será capaz de discriminar y cuantificar distintas líneas de emisión de radiación electromagnética provenientes de la muestra en el rango visible, cuyas intensidades serán proporcionales a la cantidad de los analitos presentes en la muestra y permitirán la cuantificación de los mismos.

A temperatura ambiente los átomos de una muestra se encuentran en su estado fundamental y la excitación de los mismos se puede obtener aplicándoles

energía. Esta excitación genera que los electrones de valencia de los átomos pasen a estados energéticos superiores que con su posterior relajación dan lugar a la emisión de radiación electromagnética generalmente en el rango UV-Visible. Cada uno de estos procesos de saltos de orbitales de los electrones genera fotones con energías características para cada átomo en particular, y a mayor proporción de átomos de un analito en la muestra también será mayor la emisión de radiación electromagnética característica, por lo tanto basándose en este principio se puede realizar la cuantificación de los átomos (concentración elemental).

Durante el proceso de excitación de la muestra (la cual debe encontrarse en solución) esta primero es deshidratada, luego atomizada y finalmente ionizada, esto debido a las altas temperaturas que puede alcanzar una antorcha de plasma de hasta 10000 K, esto proporciona la notable ventaja de que mejoran los límites de detección para elementos de naturaleza refractaria (de difícil descomposición) y disminuyen las interferencias de tipo químico, también ofrece la ventaja que mediante la técnica de emisión atómica pueden analizarse múltiples elementos simultáneamente en una muestra, obteniéndose así espectros con múltiples líneas de emisión que otorgan información cualitativa muy útil de la naturaleza química de la muestra. En esta técnica también es importante el proceso de introducción de la muestra, para ello el equipo transporta la muestra (en solución acida generalmente) por un capilar muy fino con el uso de una bomba peristáltica hacia un nebulizador, el cual introduce la muestra en forma de gotas muy finas dentro de la cámara de nebulización (Skoog, 2008).

Para poder discriminar las distintas líneas de emisión de cada elemento el equipo cuenta con una red de difracción, esta es capaz de separar el haz primario proveniente de la muestra en distintas longitudes de onda, estas forman haces divergentes que a medida que experimentan reflexiones sucesivas en espejos que posee el equipo aumentan su camino óptico, permitiendo una separación de los mismos hasta llegar al detector. La longitud de onda específica que alcanza al detector genera una señal eléctrica en el mismo. Algunos de los detectores más comúnmente usados en ICP-OES son el detector de inyección de carga (DIC), de transferencia de carga (DTC) y de carga acoplada (DCA) (García y Barros, 2015).

Existen varios métodos para la calibración del equipo al momento de realizar las mediciones, sin embargo una de las más utilizadas es la calibración externa, la cual consiste en la elaboración de curvas de calibración, estas son la representación gráfica de la intensidad de una señal en función de la concentración de un analito en un patrón de composición conocida y con matriz similar a la de la muestra. El método consiste en la medición de múltiples patrones, de manera que se pueda graficar la respuesta del instrumento en un rango de concentraciones específico, pudiéndose así determinar la concentración del analito en una muestra de naturaleza similar. Para la correcta cuantificación mediante este método debe verificarse que la línea de emisión escogida para la cuantificación no posea interferencias espectrales, dado que esto generaría un sesgo en los resultados y una posible sobreestimación (Skoog, 2008).

2.9 Marco geológico regional.

La Cuenca de Falcón aflora en el noroccidente venezolano y posee un área aproximada de unos 36000 km². Esta se encuentra sobre la placa aloctona del Caribe, la cual se encuentra emplazada en el extremo noreste de los Andes venezolanos. En esta cuenca, el Eoceno superior representa un periodo de erosión, por lo cual en esta zona no se encuentran afloramientos más antiguos que el Oligoceno, únicamente en el extremo oriental se conoce un intervalo de lutitas marinas pertenecientes al Eoceno superior, la cual es conocida como formación Cerro Misión (González de Juana *et al.*, 1980) .

La cuenca de Falcón durante el periodo Oligoceno-Mioceno temprano fue principalmente una cuenca marina abierta hacia el este, sedimentada diacrónicamente hacia el oeste. El inicio de esta sedimentación está asociado a una fuerte subsidencia tectónica, dando lugar a intercalaciones de lutitas y areniscas de la formación El Paraíso (Audemard, 1995). La cuenca durante este periodo se encontraba subdividida en dos subcuencas: la subcuenca central y la Subcuenca Oriental de Falcón, las cuales se encontraban separadas por un desarrollo arrecifal denominado Canal Central. Con el desarrollo de la transgresión marina durante el oligoceno los ambientes más occidentales de la cuenca se hacen cada vez más marinos, dándose lugar a la sedimentación de la Formación Pecaya, la cual está constituida por lutitas oscuras. En un segundo pulso de sedimentación se deposita de manera suprayacente la Formación Pedregoso, también conocida como Formación San Luis, constituida por la sedimentación de

un abanico turbidítico desarrollado al suroeste del complejo arrecifal de la Sierra de San Luis (González de Juana *et al.*, 1980).

La Cuenca de Falcón desaparece por los periodos Mioceno inferior-Mioceno medio, debido a procesos de inversión tectónicos que dan lugar a un gran pliegue anticlinal. Durante este nuevo periodo de depositación, perteneciente al Mioceno, se observan características menos marinas que las formaciones subyacentes (Audemard, 1995), y se toma como unidad basal a la Formación Cerro Pelado, depositada en un ambiente nerítico y constituida por areniscas carbonaceas, lutitas arenosas carbonosas y capas explotables de lignito (González de Juana *et al.*, 1980).

De manera suprayacente a las formaciones previamente nombradas se encuentran la Formación Caujarao y la Formación Urumaco, la principal diferencia entre estas dos formaciones reside en su carácter marino, siendo la Formación Caujarao la más oriental, presentando una mayor cantidad de calizas y margas con respecto a la Formación Urumaco. En un evento posterior se da lugar a una regresión marina, proceso en el cual se depositan facies costero-continentales representadas por las formaciones Codore, San Gregorio y La Vela. La sedimentación Cuaternaria de la cuenca es esencialmente continental, exceptuando las zonas actualmente sumergidas y aquellas que pudieron quedar sumergidas durante los máximos marinos interglaciares, por esta razón estos depósitos están asociados principalmente a la plataforma de Dabajuro, al sector norcentral del Estado Falcón, a la Península de Paraguaná y a los depósitos marinos de la costa actual (Audemard, 1995).

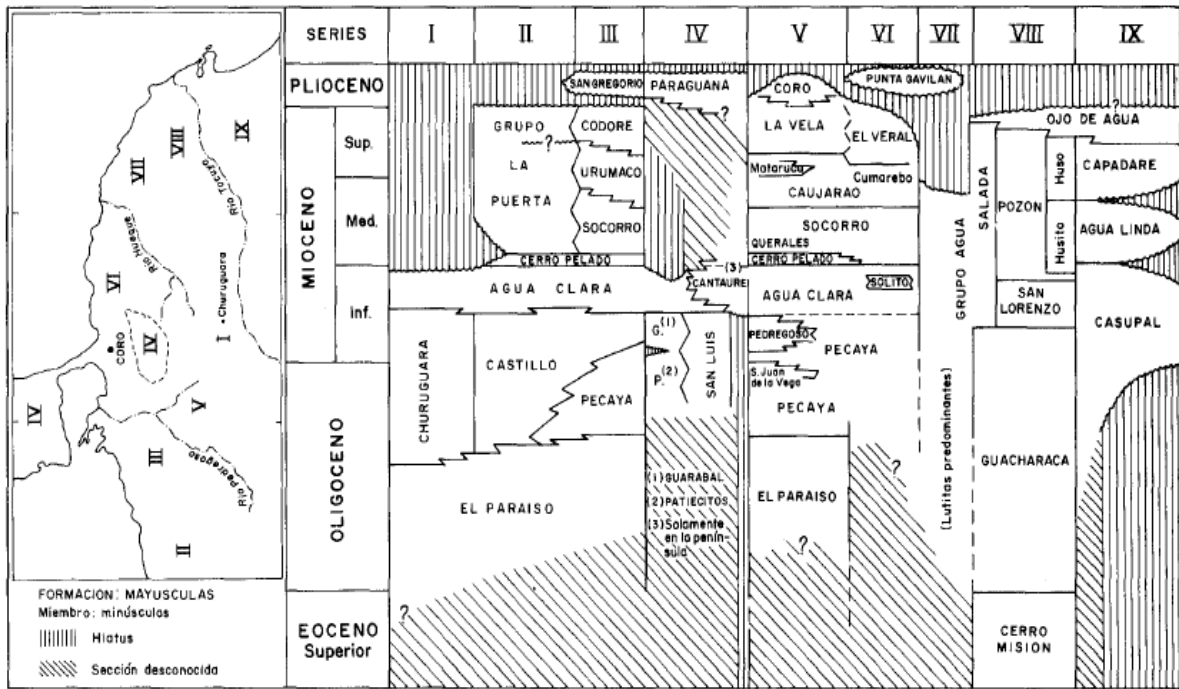


Figura 8. Esquema de correlación litoestratigráfica para la Cuenca de Falcón (tomado de González de Juana *et al*, 1980).

Desde un punto de vista estructural y tectónico, para la Cuenca de Falcón se han desarrollado múltiples teorías acerca de su origen. Muessig (1978), sostiene que la cuenca se originó durante el Eoceno tardío por movimientos transcurrentes entre la placa Caribe y la placa Suramericana, dando lugar a una zona tipo *pull-apart*. Según esta teoría, el límite de placas viene dado por una falla transformante, lo cual da lugar a una serie de fallamientos dextrales. Adicionalmente, el autor sostiene que debido a estos movimientos transcurrentes a lo largo de la falla se generaron esfuerzos de extensión en dirección noreste, dando lugar a fallas normales, adelgazamiento de la corteza y generación de magmas basálticos alcalinos.

Por otra parte, Audemard (1995) rechaza que el origen de la cuenca este asociado al desarrollo de una cuenca *pull-apart*, Este autor propone que la Cuenca

de Falcón se genera por un proceso de rifting durante el oligoceno, a causa de una serie de esfuerzos regionales de tipo extensivos, dando lugar a tres fases tectónicas. La primera consiste en la formación del anticlinal de Falcón, dando lugar a una inversión tectónica durante el Mioceno medio y superior; en un segundo evento se genera un proceso de compresión durante el Mioceno-Plioceno, generando la discordancia que separa la Formación Codore de las formaciones Urumaco y Caujarao; y en un tercer y final evento tectónico, que será el responsable de la configuración actual de la Cuenca Central de Falcón, se da lugar a la compresión plio-pleistocena y a la sedimentación de la Formación Coro.

En Falcón los depósitos de fosfato se localizan a lo largo de una extensa faja, que se extiende desde Lizardo hasta Santa Cruz de Bucaral. Todos los depósitos se asocian con la Formación Capadare, una unidad del Mioceno, la cual cubre una extensa superficie de Falcón suroriental. Los depósitos de Lizardo constituyen varios mantos casi horizontales, intercalados con arcillas y calizas de la Formación Capadare; gran parte de estos depósitos afloran a lo largo del cerro Chichiriviche. Genéticamente en el yacimiento se identifican dos tipos de fosfato: uno alumínico y otro de calcio.

El horizonte de fosfato alumínico, normalmente se ubica en el tope del nivel superior, mientras que el fosfato de calcio se encuentra en un segundo nivel a mayor profundidad. En la región de Sanare-Yaracuybare los depósitos se caracterizan por sus pequeñas dimensiones, su extrema lenticularidad y su íntima relación con dolomitas parcialmente silicatadas. En la región de Sanare las secuencias fosfáticas constituyen pequeños cuerpos sumamente tectonizados

debido a fallamientos que han truncado totalmente la secuencia normal de la formación. Los restos de los niveles de fosfato se ubican en contacto con dolomitas macizas, uniformes y ricas en sílice de carácter tectónico. En la zona de Yaracuybare, los depósitos de fosfatos en forma lenticular se extienden por más de 200 m, con espesores superiores a los 5 m. Se encuentran en contacto con dolomitas masivas, densas, coherentes y con conglomerados dolomítico-calcáreos. En Riecito, la explotación se ha realizado para la producción de superfosfato y ácido fosfórico. Estos depósitos son los más conocidos en el Estado Falcón (LEV, 1997).

2.9.1 Marco geológico local (Formación Riecito).



Figura 9. Ubicación de la mina de Riecito.

El yacimiento fosfático de Riecito se encuentra en la cuenca sedimentaria de Agua Salada, casi en los límites con la sub-cuenca de Casupal. Coincide con un levantamiento tectónico en forma de anticlinal asimétrico con eje orientado más o menos este-oeste. Intensas fallas de corrimiento, paralelas al eje, afectan la parte norte. En campo se pueden observar fallas normales que han escalonado el yacimiento. También se observa en campo que las calizas están muy fragmentadas por efecto del tectonismo. La roca que constituye el yacimiento ha sido clasificada petrográficamente como una marga fosfática arenácea, la cual se encuentra interestratificada entre dos horizontes de calizas cuya edad está limitada entre el Oligoceno medio y el Mioceno medio.

Existen suficientes indicios para afirmar que el yacimiento es de origen secundario; bien sea debido a procesos supergénicos de reemplazo, o a una concentración "in situ" por descalcificación de rocas fosfáticas pre-existentes (Carreño, J., 2008).

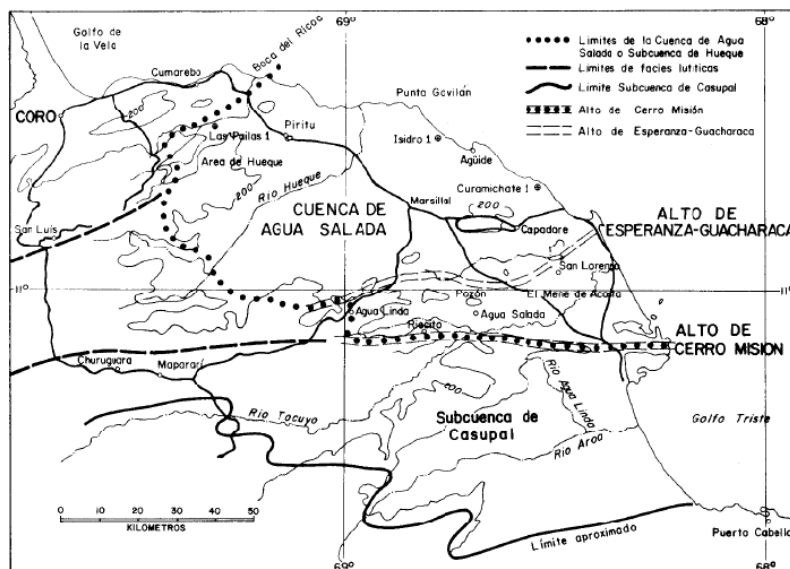


Figura 10 Mapa de la Cuenca de Agua Salada en Falcón Oriental. (Tomado de González de Juana *et al*, 1980).

3. Parte experimental.

La toma de muestras se realizó en el depósito de fosfoyesos ubicado en la empresa PEQUIVEN. Estas fueron superficiales, tomadas en distintos puntos del depósito por personal del LFN-USB y almacenadas en recipientes plásticos analíticamente limpios. Luego fueron identificadas bajo la etiqueta de FY-n, donde n es un número entero natural el cual variará dependiendo del punto de muestreo del cual haya sido tomada la muestra.

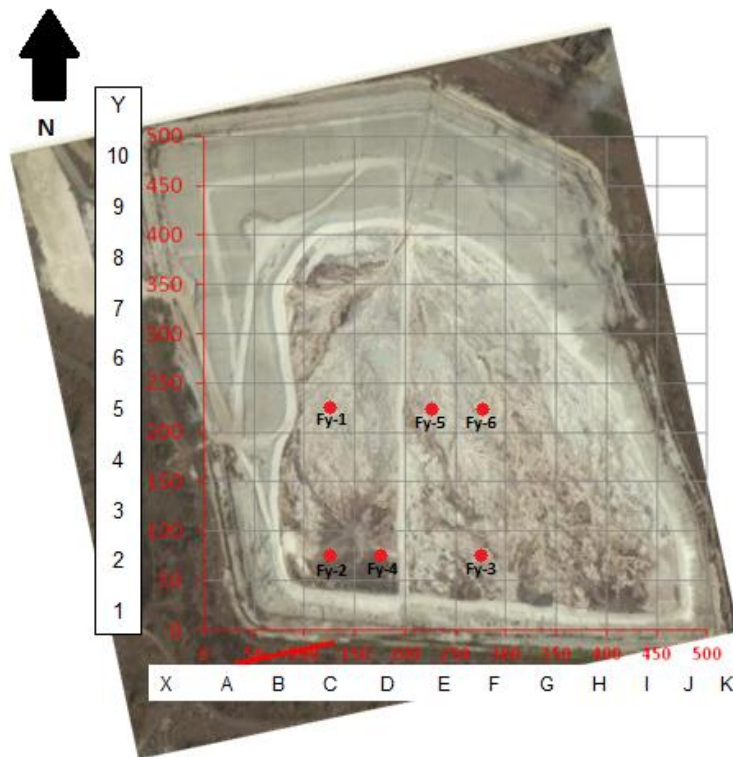


Figura 11. Depósito de fosfoyesos. Empresa PEQUIVEN. Edo Carabobo.

Tabla 2. Coordenadas UTM puntos de muestreo.

Muestra	Punto mapa	Coordenada W (m)	Coordenada N (m)
Fy-1	C5	586928	1163078
Fy-2	C2	586910	1162886
Fy-3	F2	587055	1162861
Fy-4	D2	586967	1162870
Fy-5	E5	587050	1163027
Fy-6	F6	587105	1163032

Las muestras de roca fosfática fueron suministradas por el Prof. Santiago Marrero del Laboratorio de Prospección Geoquímica del ICT-UCV y corresponden a muestras de las pilas de roca fosfática triturada, ubicadas en la empresa PEQUIVEN.

Todas las muestras utilizadas para la elaboración de este proyecto fueron llevadas a peso constante con el uso de una estufa. Posteriormente fueron sometidas a un proceso de homogeneización y cuarteo, obteniéndose de esta forma una alícuota representativa, con la cual se procedió a realizar los análisis mencionados a cada tipo de muestra según especifica la Tabla 3. Las muestras fueron analizadas en modo de suspensión o digestión dependiendo del tipo de técnica utilizada.

Tabla 3. Técnicas aplicadas a cada tipo de muestra. ✓ Se realizó la medición; X no se realizó la medición. FY= fosfoyeso; RF=roca fosfática; BFY=Batch Experiments.

Muestra	TXRF suspensión	TXRF solución	ICP-OES	Espectrometría Gamma	DRX
FY-1	✓	✓	✓	✓	✓
FY-2	✓	✓	✓	✓	✓
FY-3	✓	✓	✓	✓	✓
FY-4	✓	✓	✓	✓	✓
FY-5	✓	✓	✓	✓	✓
FY-6	✓	✓	✓	✓	✓
RF-1	✓	✓	✓	✓	x
RF-2	✓	✓	✓	✓	x
RF-3	✓	✓	✓	✓	x
BFY-1	x	✓	✓	x	x
BFY-3	x	✓	✓	x	x
BFY-6	x	✓	✓	x	x

3.2 Preparación de las muestras para análisis mineralógico.

Para el análisis mineralógico se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) mediante el uso del equipo DRX AXS Bruker D8 Advance ubicado en el ICT-UCV. Sólo fueron medidas las muestras de fosfoyesos, dado que las muestras de roca fosfática ya fueron medidas en trabajos previos realizados por Amorer y Marrero (2017). El método utilizado fue el de polvo cristalino, en el cual las muestras se pulverizaron con el uso de un mortero de ágata a un tamaño menor de 50 micras. Luego se tomó una alícuota del polvo obtenido y se depositó en el porta muestra del equipo, teniendo especial cuidado es no generar ninguna orientación preferencial de los granos. Luego se realizaron las mediciones por un tiempo aproximado de 30 minutos, período en el cual el equipo realiza un barrido de 3° a 89° con respecto a la muestra.

Con el espectro generado para cada muestra se procedió a la identificación de las fases minerales mayoritarias. Para llevar a cabo esto el equipo realiza comparaciones entre el espectro obtenido y una base de datos en la cual se encuentran los espectros característicos para una gran cantidad de patrones.

3.3 Preparación y análisis de las muestras para espectrometría gamma.

Esta técnica se empleó para la identificación y cuantificación de las concentraciones de radiactividad de radioisótopos presentes en las muestras. El instrumento utilizado fue espectrómetro gamma de alta resolución con un detector de germanio hiperpuro para bajas energías (LEGe, por sus siglas en inglés) marca

CANBERRA, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Física Nuclear, Universidad Simón Bolívar.

Para el procesamiento de las muestras primeramente se procedió a la pulverización y homogeneización de las mismas con el uso de un mortero de ágata, para posteriormente ser llevadas a peso constante con el uso de la estufa. En un segundo paso estas muestras fueron almacenadas en capsulas de plástico de 1,5 pulgadas de diámetro por 1 cm de espesor, las cuales fueron previamente pesadas; posteriormente, los envases fueron rellenos de manera que la muestra cubriera la totalidad del envase para luego por diferencia de masas calcular la cantidad de muestra contenida dentro del recipiente (Tabla 4). Estas capsulas fueron selladas con teflón, cinta adhesiva y envueltas en una película plástica de 0,25 mm de espesor enrollada en 3 vueltas (Barros, 2016). Esto se realizó con el fin de evitar la difusión del gas noble Radón (^{222}Rn $t_{1/2} = 3,82$ días y ^{220}Rn $t_{1/2} = 55,6$ segundos). Hecho esto se debió esperar 7 vidas medias del ^{222}Rn (27 días) de manera que este estableciera la condición de equilibrio secular con su padre radiogénico el ^{226}Ra , asegurándose así que la radiactividad de este sea igual a la de sus hijos radiogénicos ^{214}Pb y ^{214}Bi (Barros, 2016).

Tabla 4. Masa de muestras utilizadas para espectrometría gamma.

Muestra	Muestra (g) $\pm 0,0001$ g
FY-1	8,7864
FY-2	8,0515
FY-3	6,5455
FY-4	6,8376
FY-5	8,5236
FY-6	8,4711
RF-1	9,7458
RF-2	10,6558
RF-3	9,6567

Para la correcta medición mediante el uso de esta técnica debieron realizarse calibraciones en energía y en eficiencia. La calibración en energía se realizó relacionando los canales de los centroides de los distintos fotopicos en el espectro gamma con las energías de distintos patrones utilizados para la calibración (Tabla 5). Estos datos se introdujeron en el programa GENIE2000 el cual realizó la calibración automáticamente, arrojando una ecuación de segundo grado característica de la calibración.

Tabla 5. Radioisótopos utilizados en la calibración en energía.

Radioisótopo	Energía (KeV)	Probabilidad de emisión (γ)
²⁴¹ Am	59,5	0,356
¹³³ Ba	80,1	0,33
	276,4	0,07
	302,8	0,18
	356	0,62
	383,8	0,09
⁶⁰ Co	1173,2	0,99
	1332,4	0,99
¹³⁷ Cs	661,6	0,85

La calibración en eficiencia fue realizada por un especialista, siguiendo la metodología planteada por Martínez y Barros (2016), obteniendo así un valor que expresa la eficiencia de detección del detector con respecto a la muestra, en las condiciones de medida.

Posterior a la terminación de las calibraciones del equipo y alcanzados los equilibrios seculares en las muestras, se procedió a la medición de las mismas. Estas mediciones fueron llevadas a cabo en un lapso de 1 día aproximadamente para cada muestra, siendo este tiempo suficiente para que los espectros obtenidos poseyeran buena estadística de conteo, pudiéndose así obtener resultados con

incertidumbres aceptables en las áreas de los fotópicos. Cabe destacar que el tiempo de medición es dependiente de la radiactividad de la muestra.

Finalmente con los espectros de cada muestra y del fondo ambiental medidos, se procedió a la cuantificación de las concentraciones de radiactividad de cada una de las muestras. Para la realización de las cuantificaciones se utilizó el software GENIE2000, con el cual se obtuvieron las áreas de los fotópicos expresados en cuentas, que luego fueron normalizadas dividiéndolos entre el tiempo, obteniéndose así las cuentas por segundo (CPS). Con las áreas de los fotópicos calculadas y normalizadas se procedió a la cuantificación de las concentraciones de radiactividad de todas las muestras. Esta se realiza con el uso de la siguiente ecuación:

$$C_{act} = \frac{CPS_{netas}}{\gamma M \epsilon} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde CPS_{netas} son las CPS del fotópico de interés menos las CPS del fondo ambiental del laboratorio, γ es la probabilidad de emisión de un fotón gamma para cada desintegración y es característico y constante para cada radionúclido, ϵ es la eficiencia de medida para cada energía específica y M es la masa de la muestra en kg. Con esta ecuación se calculó la concentración de radiactividad para cada muestra la cual viene expresada en Bq/kg.

3.4 Preparación y medición por TXRF.

Con esta técnica se midieron las muestras preparadas por digestiones acidas y los Batch Experiments (ver sección 3.5 y 3.7). Igualmente fueron medidas

las muestras en forma de suspensiones; para esto el método utilizado fue el planteado por García y Barros (2015), el cual consiste en el uso de suspensiones para la realización de las medidas. Este tipo de mediciones proporciona la notable ventaja de un gran ahorro en reactivos y tiempo ya que no tiene que realizarse una digestión ácida la cual suele acarrear errores y contaminaciones a las muestras (García y Barros, 2015). Para esto la muestra fue pulverizada y homogeneizada en un mortero de ágata y llevada a peso constante con el uso de una estufa. Luego una alícuota de $0,0100 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ fue transferida a un vial tipo Eppendorf analíticamente limpio (Tabla 6).

Posteriormente, fueron agregados $490 \mu\text{L}$ de solución Tween 80 al 50% diluido en agua desionizada. Esta solución fue utilizada como agente dispersante y tuvo la finalidad de evitar la formación de coloides que puedan disminuir la homogeneidad de la suspensión. Luego, fueron agregados $10 \mu\text{L}$ de un patrón certificado de Se de 1000 ppm como patrón interno de la muestra. Finalmente cada vial fue sometido a un baño de ultrasonido por 5 minutos con el fin de dispersar las partículas y evitar la floculación de las mismas dentro de la suspensión. Este tipo de muestras tuvo la notable ventaja de poseer matrices de baja densidad y bajos números atómicos, lo cual hizo más fácil el proceso de homogeneización de la suspensión, ya que la formación de coloides y floculos se vio desfavorecida.

Tabla 6. Masa de muestra usada para la preparación de las suspensiones.

Muestra	Muestra (g) $\pm 0,0001$ g
FY-1	0,0104
FY-2	0,0100
FY-3	0,0101
FY-4	0,0101
FY-5	0,0105
FY-6	0,0105
RF-1	0,0110
RF-2	0,0101
RF-3	0,0101

Con las suspensiones, digestiones y Batch Experiments preparados se procedió a realizar las mediciones de las mismas, colocándose alícuotas de 10 μ L de cada muestra en reflectores pulidos de cuarzo con el uso de una micropipeta analítica. Las alícuotas de suspensiones fueron tomadas inmediatamente después de ser agitadas en un agitador de vórtice IKA, asegurándose así que la muestra tomada fuese lo más homogénea posible. Luego de depositadas las muestras en los reflectores, estos fueron transferidos a una plancha eléctrica de calentamiento a unos 50°C por unos 20 minutos con el fin de evaporar los agentes dispersantes de la suspensión; para los casos en que no se logró una evaporación total de la solución Tween presente en las suspensiones se hizo uso de una cámara de vacío.

Se realizó una suspensión por cada muestra a analizar: 6 muestras de fosfoyeso, superficiales provenientes del depósito ubicado en la empresa PEQUIVEN (una muestra fue medida por duplicado). Y 3 muestras de roca fosfática provenientes de la mina de Riecito, Edo Falcón. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF por sus

siglas en inglés) PicoFox marca BRUKER ubicado en el Laboratorio de Física Nuclear, Universidad Simón Bolívar.

3.5 Curva de sensibilidad del espectrómetro de TXRF.

Para la cuantificación elemental mediante la técnica de TXRF se realizaron curvas de sensibilidad utilizando patrones conocidos, obteniéndose así las curvas de sensibilidad características del equipo y de las condiciones de trabajo. Estas curvas se calculan para las líneas de emisión K y L, y una vez obtenidas se logró realizar la cuantificación de las muestras al añadir algún patrón interno que inicialmente esté ausente en la muestra y del cual se tenga conocimiento de su concentración. En la tabla 7 se muestran los patrones utilizados para la calibración del equipo, todos son patrones certificados.

Tabla 7. Patrones utilizados para la elaboración de la curva de sensibilidad del equipo de TXRF, según línea de emisión y concentración.

Línea de emisión	Concentración (ppm)	Elementos
K	20	Al, S, P, Ca, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr
L	20	Y, Zr, Ag, Bi, In, Eu, Dy, Er, Tb, Ho, Yb, Cd, Cs, Tl, Rh, Ir, Pt, La, Ce, Ba, Tb, Re, Pb, Nd, Gd, Th, U

3.4 Cuantificación de los espectros de TXRF.

Para la cuantificación de los distintos espectros obtenidos mediante la técnica de TXRF se utilizó el software S2 PICOFOX, el cual mediante las curvas de sensibilidad del equipo y las áreas de los picos en los espectros de RX realiza

la cuantificación de los elementos presentes en la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{C_{EI}N_iS_{EI}}{N_{EI}S_i} \quad (\text{Ecuación 6})$$

C_i = Concentración del elemento analizado (ppm).

N_i = área neta del pico del elemento analizado (cuentas)

S_i = sensibilidad relativa del elemento analizado

C_{EI} = concentración estándar interno (ppm)

S_{EI} = sensibilidad relativa del estándar interno

N_{EI} = área neta del estándar interno (cuentas)

3.5 Preparación de las digestiones acidas.

Para la digestión de las muestras se tomaron en cuenta los protocolos de digestión de muestras asistidos por microondas del equipo MW ETHOS-1 para sulfato de calcio y rocas fosfáticas. La masa utilizada para cada muestra fue de $(0.1000 \pm 0,0001)$ g, la cual fue pesada directamente en los viales de teflón del equipo de microondas para digestiones. Luego en un segundo paso, a cada vial le fue añadido un volumen de 3mL de HNO_3 al 65% de concentración y 1mL de H_2O_2 al 50% de concentración. Seguidamente, la mezcla fue dejada reposo por 24 horas aproximadamente de manera que se liberaran los vapores de la reacción con los ácidos, disminuyéndose así la posibilidad de accidentes al momento de usar el equipo de microondas por sobrepresurización de los viales. Con las mezclas preparadas se procedió a realizar las digestiones asistidas por microondas, el cual realiza curvas de temperatura programadas. En la figura 10 se muestran los pasos de calentamiento de la digestión.

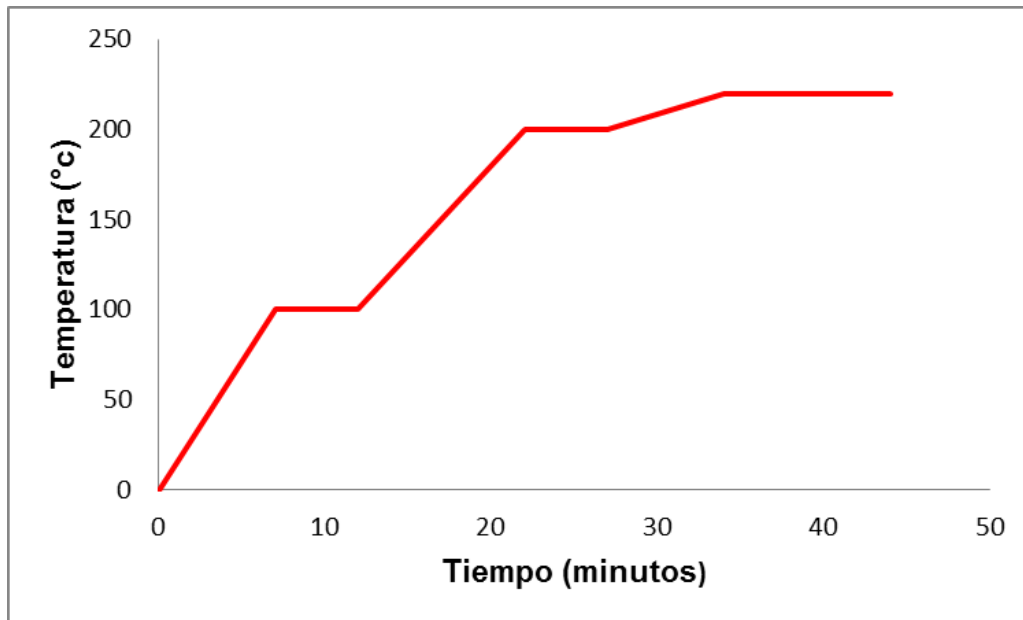


Figura 12. Curva de calentamiento utilizada en la digestión asistida por microondas.

Después de terminado el calentamiento de las muestras mediante el sistema de microondas, estas fueron dejadas enfriar por 12 horas aproximadamente, para luego ser abiertas y dejar en reposo sobre una plancha de calentamiento (dentro de una campana de extracción) por unas 6 horas aproximadamente, de manera que fueran liberados los últimos gases volátiles de la mezcla.

Finalmente se realizó la filtración de las muestras con el uso de papel de filtro Whatman No. 40 y la solución resultante fue llevada a volumen constante en balones aforados de 10 mL. Los papeles de filtro sobrantes con el residuo sólido de las digestiones fueron llevados a la estufa por 24 horas hasta alcanzar peso constante, donde luego por diferencia de masas (los filtros fueron previamente pesados) se calculó la cantidad de masa de muestra que no pudo ser digerida.

Tabla 8. Masas de las muestras procesadas mediante digestiones asistidas por microondas.

Muestra	Muestra (g) ±0,0001 g	Filtro (g) ±0,0001 g	Filtro + Residuo (g) ±0,0001 g	Residuo (g) ±0,0001 g	Muestra digerida (g) ±0,0001 g	Rendimiento %
FY-1	0,1071	0,5560	0,5782	0,0222	0,0849	79,3
FY-2	0,1032	0,5454	0,5569	0,0115	0,0917	88,9
FY-3	0,1014	0,5690	1,1582	0,0506	0,0508	50,1
FY-4	0,1056	0,5300	0,5511	0,0211	0,0845	80,0
FY-5	0,1018	0,5749	0,5899	0,0150	0,0868	85,3
FY-6	0,1035	0,5770	0,5904	0,0134	0,0901	87,1
RF-1	0,1020	0,5510	0,5902	0,0392	0,0628	61,6
RF-2	0,0997	0,5620	0,5910	0,0290	0,0707	70,9
RF-3	0,1006	0,5680	0,5943	0,0263	0,0743	73,9

3.6 Medición mediante ICP-OES.

Esta técnica se utilizó principalmente para la medición y cuantificación del elemento fósforo presente en las muestras, ya que este elemento al poseer un número atómico bajo ($Z = 15$) cae en la zona de baja sensibilidad del detector de TXRF.

Mediante esta técnica se midieron las muestras en forma de solución; es decir, las muestras digeridas y los Batch Experiments. Para ello se realizó una calibración del equipo primeramente mediante la medición de un blanco de agua destilada y luego con la elaboración de curvas de calibración con patrones de P de concentración conocida.

3.7 Experimentos de lixiviados (Batch Experiments) y medición de pH.

Como aporte de los resultados de la tesis se realizaron experimentos de lixiviados y medición de pH de los fosfoyesos. Para la medición del pH se realizaron experimentos de pasta saturada siguiendo la metodología propuesta por Pansu & Gautheyrou (2007). Para esto se pesó $1.0000 \pm 0,0001$ g de fosfoyesos los cuales fueron transferidos a un beaker de 100 mL, para luego agregar agua destilada progresivamente hasta obtener una pasta de textura homogénea. El volumen de agua agregado vario según la naturaleza de la muestra, para el caso de los fosfoyesos hizo falta un volumen aproximando de 1,2 mL. Finalmente se procedió a la medición del pH de las muestras con el uso de papel para medición de pH.

Adicionalmente se realizaron experimentos de medición de lixiviados de las muestras. Estos se llevaron según la metodología propuesta por Shiowatana et al (2001). Esta metodología consiste en varios pasos de extracción con distintos solventes; sin embargo, para los fines de este proyecto sólo se realizó el paso 1 con agua desionizada como agente extractante. Para esto se pesó $1.0000 \pm 0,0001$ g de las muestras de fosfoyesos FY-1, FY-3 y FY-6 (no se realizó el experimento para todas las muestras dado la naturaleza de relativa homogeneidad de las mismas) directamente en viales de teflón, fueron agregados 30 mL de agua desionizada y tapados con una tapa plástica. Los Beakers fueron depositados en un agitador por 22 horas y luego se filtró la mezcla con el uso de papel de filtro Whatman No. 40 (tamaño de poro $8 \mu\text{m}$), siendo la solución resultante almacenada en recipientes plásticos analíticamente limpios.

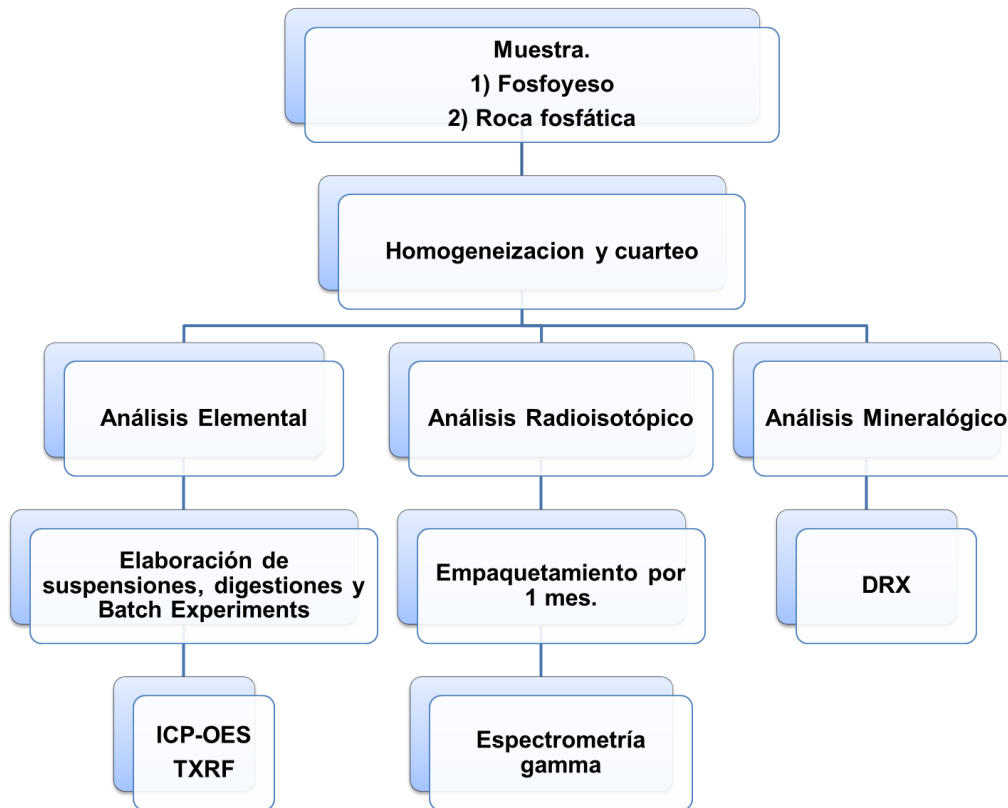


Figura 13. Esquema de trabajo.

4. Resultados y Discusión.

4.1 Análisis mineralógico (DRX).

Este análisis fue realizado para las muestras de fosfoyesos. Para las muestras de roca fosfática se tomaron los resultados obtenidos por Amorer y Marrero (2017). En los Gráficos 1 y 2 se muestran los difractogramas más representativos para las muestras de fosfoyesos.

Para los resultados de DRX de las muestras de roca fosfática reportados por Amorer y Marrero (2017) se elucidaron los picos correspondientes a los

minerales fluorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), cuarzo (SiO_2) y calcita (CaCO_3). El orden de abundancia en la muestra fue de: fluorapatito > cuarzo > calcita.

Es importante mencionar que mediante esta técnica sólo se pueden identificar minerales que se encuentren en concentraciones superiores al 1-5% en masa, por lo cual estos análisis sólo reflejan resultados cualitativos de minerales mayoritarios; y por otra parte cabe acotar que la presencia de cuarzo dificulta la visualización de otros picos de posibles minerales, ya que este es de naturaleza muy reflectante.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras FY-1 y FY-3:

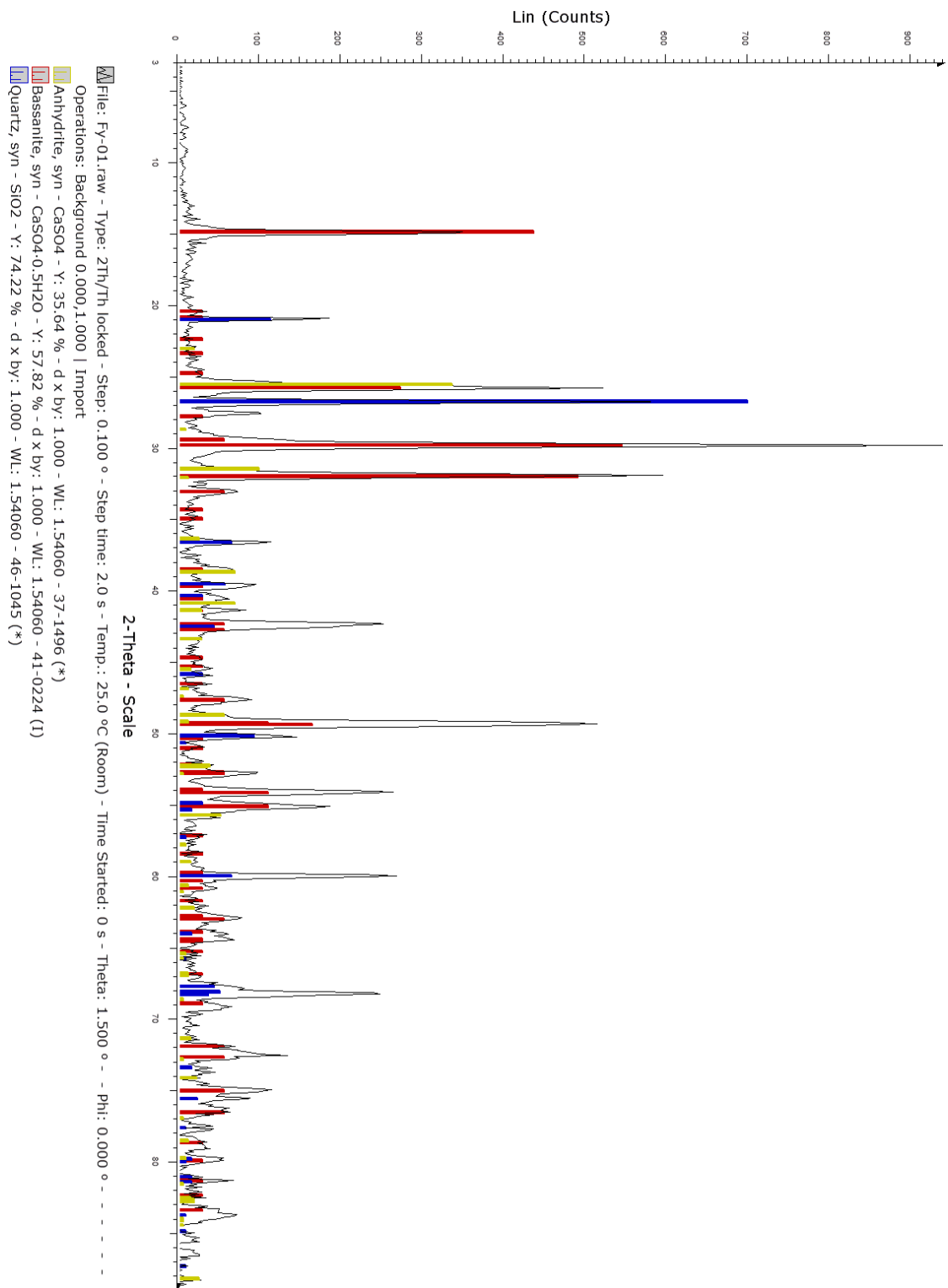


Gráfico 1. Espectro DRX FY-1. Nota: Picos amarillos: anhidrita. Picos azules: cuarzo. Picos rojos: Bassanita.

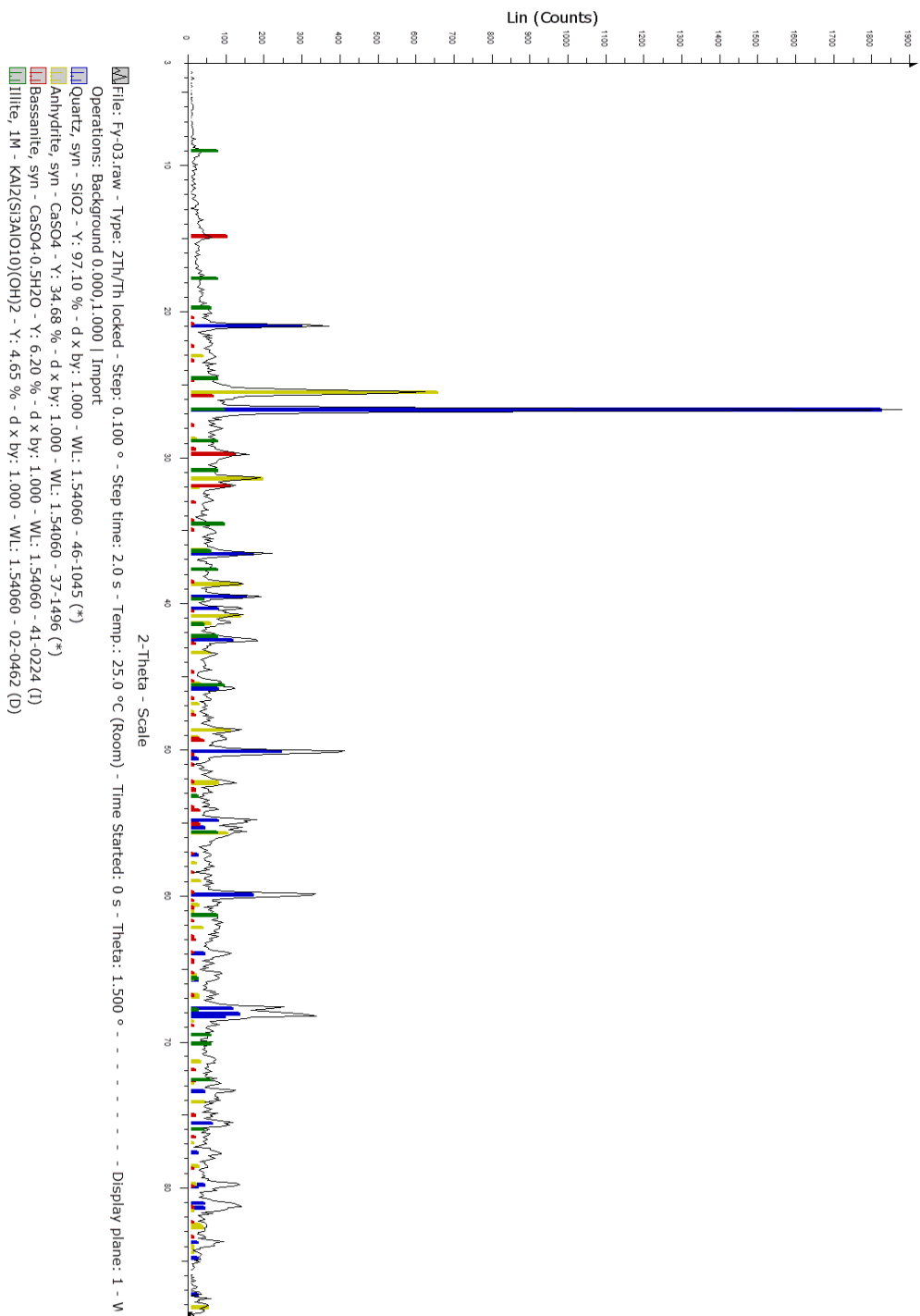


Gráfico 2. Espectro DRX FY-3. Nota: Picos amarillos: anhidrita. Picos azules: cuarzo. Picos rojos: Bassanita.

Como se observa en los Gráficos 1 y 2 la composición mineralógica principal de las muestras está constituida por cuarzo, bassanita y anhidrita, donde los últimos dos corresponden a las formas deshidratadas del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lo cual es un resultado a esperar, dado que la muestra fue previamente deshidratada, en una estufa, con el fin de llevar todas las masas a peso constante. Sin embargo, en la muestra FY-3, se observa la presencia del mineral de arcilla illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$. Tal y como su fórmula lo indica, esta arcilla se caracteriza por la presencia de potasio dentro de su estructura cristalina, hecho que luego se vio reflejado en los resultados de TXRF y espectrometría gamma para esta muestra, los cuales mostraron valores de K notablemente más altos en comparación con el resto de las muestras.

4.2 Análisis de radioisótopos (espectrometría gamma de alta resolución).

Los análisis realizados por espectrometría gamma de alta resolución tuvieron como objetivo determinar la concentración de radiactividad (Bq/kg) de los radioisótopos presentes en las muestras de fosfoyesos y roca fosfática estudiadas. Luego de realizadas las calibraciones en energía y en eficiencia del equipo se procedió a la realización de las mediciones de radiactividad de las muestras de interés.

Para calcular las concentraciones de radiactividad de ^{226}Ra se esperó un mes (7 vidas medias del ^{222}Rn) con la finalidad de que las muestras alcanzaran la condición de equilibrio secular, lo cual significa que las hijas radiactivas de la subcadena de desintegración del ^{226}Ra alcanzaran una concentración de

radiactividad igual a la de su padre. Para comprobar que las muestras se encuentran en dicha condición, se observaron las concentraciones de radiactividad para los radioisótopos ^{214}Pb y ^{214}Bi , las cuales son similares para todas las muestras, asumiéndose así que estos se encuentran en equilibrio secular con el ^{222}Rn , el cual a su vez estará en equilibrio con el ^{226}Ra , que es el radioisótopo de mayor interés para este estudio, dado que por su comportamiento geoquímico el ^{226}Ra se encontrará en mayor concentración en muestras de fosfoyesos, siendo el 90% de este radioisótopo movilizado a los fosfoyesos durante el procesamiento de la roca fosfática con ácido sulfúrico, mientras que el ^{238}U será movilizado en solución con el ácido fosfórico producido (Hull & Burnett, 1996). A continuación se muestran los radioisótopos utilizados para la cuantificación de ^{226}Ra :

Tabla 9. Radioisótopos usados para la cuantificación de la concentración de radiactividad de ^{226}Ra .

Radioisótopo	Energía (keV)	Probabilidad de emisión (γ)
^{210}Pb	46,5	0,043
^{226}Ra	186	0,036
^{214}Pb	296	0,184
	352	0,356
^{214}Bi	609	0,455
	1120	0,149

Sin embargo, antes de realizar las cuantificaciones de radiactividad de las muestras cierta información puede ser extraída del análisis de los datos sin calibrar, es decir de las cuentas netas por segundo (CPS) de cada foto pico de los distintos espectros gamma. Esto tiene como ventaja que al analizar las CPS

directamente se disminuyen las incertezas experimentales asociadas a la determinación de la eficiencia de las muestras. Con estos resultados se pueden realizar conclusiones acerca de la dispersión mineralógica y geoquímica que sufren los radioisótopos en el procesamiento industrial de la roca fosfática o en los procesos de lixiviación o meteorización que pueden sufrir los fosfoyesos en las pilas de depositación de la empresa, aportando así información útil acerca de la distribución de los radioisótopos en las distintas fases de la cadena de producción de la empresa y por ende sus niveles de radiactividad y posibles riesgos asociados.

En los espectros gamma obtenidos para los fosfoyesos se observa que todas las comparaciones entre las muestras poseen índices de correlación muy altos, esto indica que todas las muestras poseen proporciones similares de radioisótopos; sin embargo, estos pueden estar diluidos o concentrados en la matriz mineral del material (variará su concentración en un factor de concentración similar para todos los radioisótopos de una misma cadena de desintegración). Al observar el Gráfico 3 (usando FY-2 como muestra de comparación) se notan 3 grupos de muestras, siendo las menos radiactivas (diluidas) las muestras FY-1 y FY-6, de radiactividad media la muestras FY-2, FY-4 y FY-5, y de mayor radiactividad (concentrada) la muestra FY-3. Estas variaciones, de aproximadamente 290% (pendiente $m = 2,9$) para la muestra más radiactiva y 40% (pendiente $m = 0,4$) para las muestras menos radiactivas, pueden estar asociadas a la utilización de roca fosfática con mayores o menores concentraciones de uranio, ya que la mina de la cual es extraído el material a procesar posee heterogeneidad en cuanto a sus concentraciones de

radioisótopos. Otro factor importante que pudo generar estas marcadas diferencias de radiactividades es un procesamiento industrial menos eficiente de la roca fosfática, generando así un fosfoyeso con mayores concentraciones de ^{226}Ra directamente asociado al material fosfático del cual es generado. Es importante mencionar que las muestras de roca fosfática analizadas en este trabajo no corresponden directamente al lote de producción de los fosfoyesos también analizados, por ello se recomienda establecer un registro de relación entre la zona de la mina explotada y el lugar de depositación de los fosfoyesos, de manera que se puedan establecer correlaciones de este tipo.

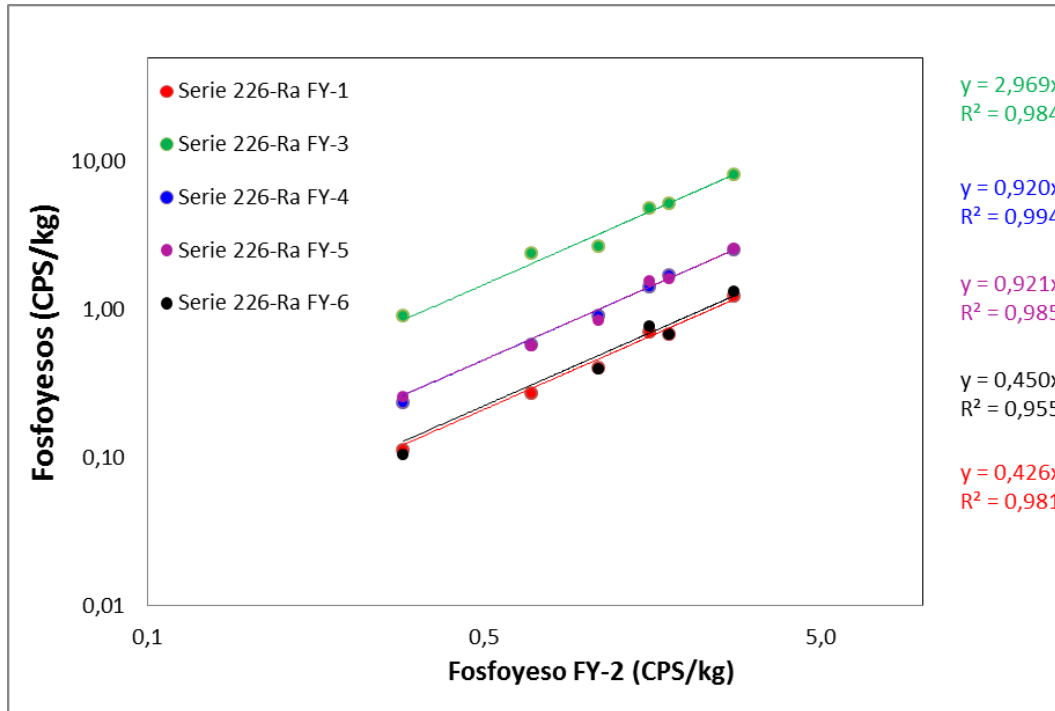


Gráfico 3. Comparación de las CPS gamma de muestras de fosfoyesos.

Adicionalmente, es importante resaltar el hecho que para las muestras de fosfoyesos sólo se pudieron detectar y cuantificar radioisótopos asociados a la sub-cadena de desintegración del ^{226}Ra (hijo de ^{238}U), esto debido al comportamiento geoquímico de este elemento, el cual se movilizará

preferencialmente a la fracción de fosfoyesos durante el procesamiento de la roca fosfática. Cabe recordar que el Ra es un elemento del grupo de los metales alcalinotérreos por lo cual posee un comportamiento similar al del calcio. Sin embargo, es probable que el Ra no coprecipite con el sulfato de calcio durante la producción del ácido fosfórico, esto debido a que: i) el Ra posee un radio iónico (0,152nm) mucho mayor al del calcio (0,099nm), volviéndolo un elemento incompatible en la estructura del yeso; ii) el sulfato de radio es mucho más insoluble que el sulfato de calcio, lo cual generará que todo el sulfato de radio precipite mucho antes que empiece la cristalización del yeso; iii) el sulfato de radio cristaliza en el sistema rombohedral mientras que el sulfato de calcio lo hace en el sistema monoclinico. En cambio es mucho más probable que el Ra se encuentre en el fosfoyeso coprecipitado con el sulfato de bario, ya que el Ba posee un radio iónico (0,143) y producto de solubilidad mucho más parecidos a los del Ra. El que no se hayan podido cuantificar las concentraciones de radiactividad para el ^{228}Ra es consecuencia directa de la baja concentración de su padre radiogénico el ^{232}Th en las rocas fosfáticas.

Este mismo análisis fue realizado para las muestras de rocas fosfáticas, obteniendo resultados muy similares a los mostrados anteriormente (Gráfico 4). Para las muestras de roca fosfática si se pudo cuantificar directamente la concentración de radiactividad de los padres principales (U y Th) de cada cadena de desintegración (^{238}U y ^{232}Th), ya que como estas muestras son de carácter geológico se puede asumir que toda la cadena se encuentra en equilibrio secular, dado que las proporciones de radioisótopos probablemente permanecieron

inalteradas en el subsuelo en períodos de tiempo en escala del tiempo geológico (millones de años), siendo éste suficiente para que el ^{226}Ra alcanzara la condición de equilibrio secular con su padre radiogénico (^{238}U), pudiéndose así determinar tras el mes de almacenamiento (para evitar la fuga de radón) la concentración de los padres de cada cadena de desintegración.

En estos resultados se observan índices de correlación sumamente altos entre las muestras de rocas fosfáticas para la serie del ^{238}U , pudiéndose afirmar de esta manera que se tienen proporciones muy similares de radioisótopos entre ellas. Para los radioisótopos de la cadena del ^{232}Th se observa que no hay linealidad; esto debido a las incertidumbres analíticas de las bajas tasas de conteo, por lo que no necesariamente puede tomarse como evidencia de una dispersión geoquímica de los radioisótopos entre las muestras.

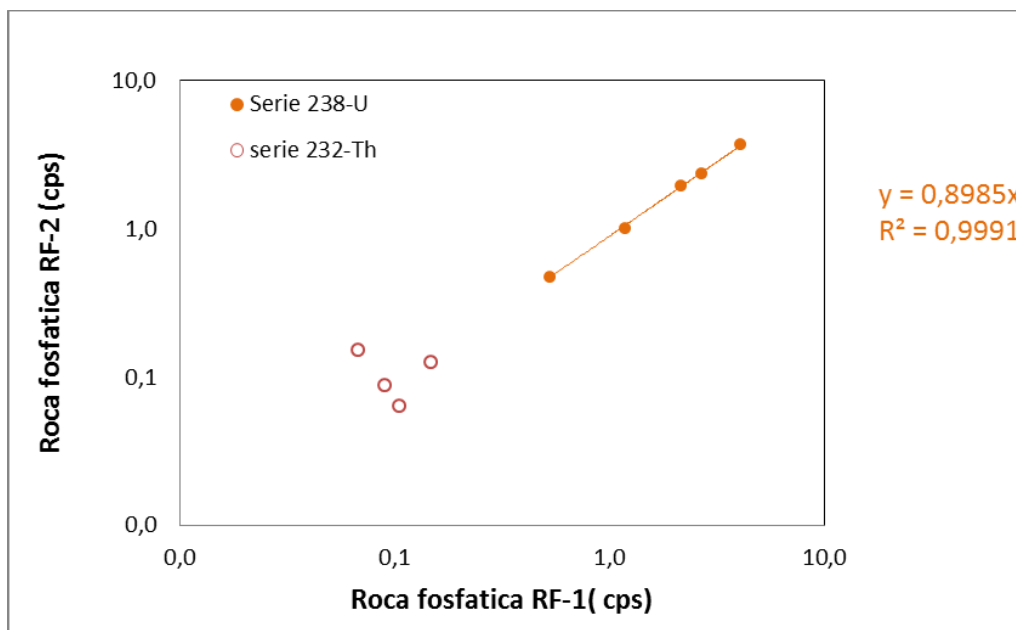


Gráfico 4. Comparación de las CPS gamma de muestras de roca fosfática.

En un último ejercicio de comparación se realizó la gráfica de las CPS de los fosfoyesos con las CPS de las muestras de roca fosfática (Gráfico 5). Los valores de correlación altos indican que la proporción de los radioisótopos no ha sido alterada durante el ataque de la roca fosfática con ácido sulfúrico, por lo cual estos radioisótopos se encuentran en la misma proporción (no concentración) tanto en la roca fosfática como en el fosfoyeso. Al observar las pendientes de las rectas se observa que aproximadamente un 96% de los radioisótopos de la subcadena de desintegración del Ra han sido movilizados hacia el fosfoyeso. Este resultado era de esperarse debido a la naturaleza geoquímica del ^{226}Ra , el cual tendrá afinidad por la fase de fosfoyesos.

Para los radioisótopos de la cadena del ^{228}Ra no se pudieron establecer correlaciones dado que estos no pudieron ser cuantificados en las muestras de fosfoyesos. Para este análisis se observa una mayor dispersión entre los puntos, esto debido a los posibles procesos de fraccionamiento que pudieron haber sufrido los distintos radioisótopos según su comportamiento geoquímico, en el procesamiento de la roca fosfática con ácido sulfúrico.

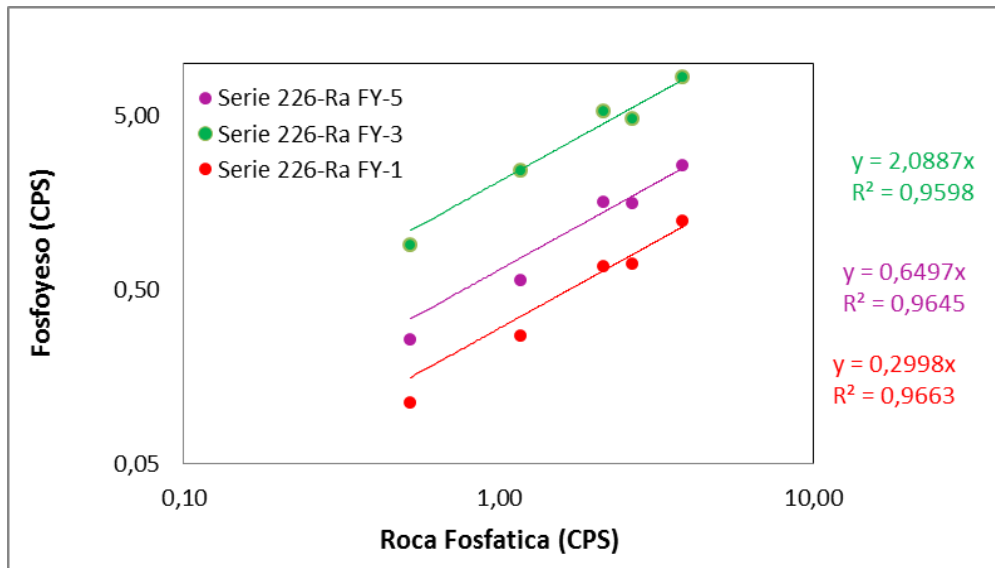


Gráfico 5. Comparación de las CPS gamma de muestras de fosfoyeso y roca fosfática.

4.3 Concentraciones de radiactividad.

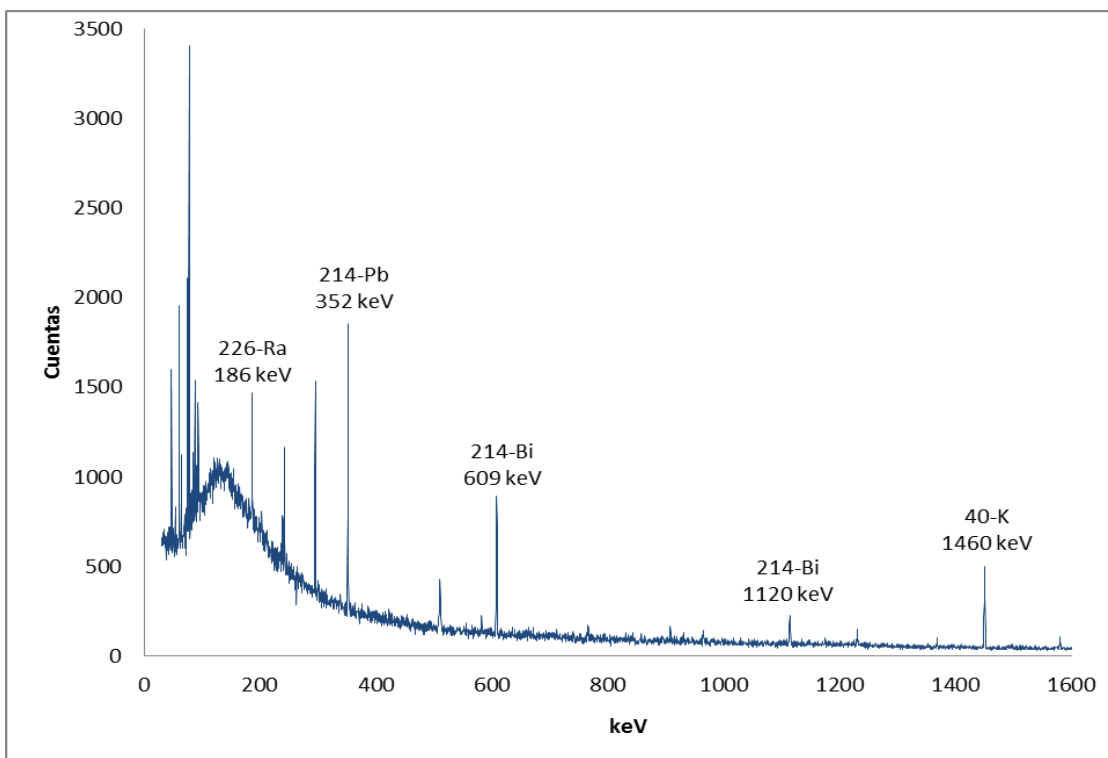


Gráfico 6. Espectro gamma característico de los fosfoyesos en estudio.

En el gráfico 6 se observa un espectro gamma característico de las muestras en estudio. En él se identifican los fotónicos asociados a cada

radioisótopo mediante la calibración en energía, y con los datos de las áreas y las eficiencias para cada energía se procede a la cuantificación de la concentración de radiactividad para cada radioisótopo, la cual se realiza mediante el uso de la ecuación 7.

A continuación se muestran los valores de concentración de radiactividad para las muestras de fosfoyesos y roca fosfática analizadas:

Tabla 10. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-1.

FY-1						
Isótopo Padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error(σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,01	77	6
		^{214}Bi	609	0,006	77	6
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 11. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-2.

FY-2						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error(σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,02	171	8
		^{214}Bi	609	0,01	171	8
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 12. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-3.

FY-3						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error (σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,04	519	14
		^{214}Bi	609	0,03	519	14
	^{40}K	^{40}K	1460	0,003	575	120

Tabla 13. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-4.

FY-4						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error (σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,01	165	10
		^{214}Bi	609	0,01	165	10
	^{40}K	^{40}K	1460	0,0003	LLQ	LLQ

Tabla 14. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-5.

FY-5						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error (σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,02	160	10
		^{214}Bi	609	0,01	160	10
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 15. Concentración de radiactividad de muestra de fosfoyeso FY-6.

FY-6						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error (σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,01	78	7
		^{214}Bi	609	0,007	78	7
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 16. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-1.

RF-1						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico keV	Área CPS	Concentración radiactividad Bq/kg	Error (σ) Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,04	270	50
		^{214}Bi	609	0,03	270	50
^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Ac	911	0,001	50	30
		^{228}Ac	969	0,001	50	30
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 17. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-2.

RF-2						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico	Área	Concentración radiactividad	Error (σ)
			keV	CPS	Bq/kg	Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,04	250	50
		^{214}Bi	609	0,03	250	50
^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Ac	911	0,001	50	30
		^{228}Ac	969	0,001	50	30
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Tabla 18. Concentración de radiactividad de muestra de roca fosfática RF-3.

RF-3						
Isótopo padre	Radioisótopo de interés	Radioisótopos medidos	Pico	Área	Concentración radiactividad	Error (σ)
			keV	CPS	Bq/kg	Bq/kg
^{238}U	^{226}Ra	^{214}Pb	352	0,03	240	40
		^{214}Bi	609	0,02	240	50
^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Ac	911	0,003	110	40
		^{228}Ac	969	0,002	110	40
	^{40}K	^{40}K	1460	LLD	LLD	LLD

Como se observa de la Tabla 10 a la Tabla 18 las concentraciones de radiactividad para las muestras tanto de fosfoyesos como de roca fosfática no llegan a exceder los 1000 Bq/kg (tanto para la cadena del ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K , ni para la suma del $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$), por lo cual no podrían ser considerados como NORM, ya que la OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica, por sus siglas en inglés) considera los 1000 Bq/kg como límite inferior para que un material pueda ser clasificado como NORM. En la recomendación de la OIEA se establece que materiales entre los 1000 Bq/kg y 10000 Bq/kg deben ser estudiados para garantizar que no existan riesgos de contaminación (exposición interna), mientras que los materiales que superen 10 mil Bq/kg implican además riesgos de

exposición externa (radiación gamma); según sea el caso se deben establecer las medidas de protección radiológica pertinentes. Adicionalmente la EPA establece concentraciones de radiactividad mínimas de 370 Bq/kg para emplear el fosfoyeso ya sea para fines agrícolas o como material de construcción, y como demuestran los resultados las muestras están por debajo de este límite, excepto FY-3. Sin embargo sería necesaria más información acerca de la procedencia del material parental de dicha muestra con el fin de poder sacar conclusiones más acertadas y poder establecer correlaciones entre qué zona de la mina fue explotada al momento de la depositación de cada lote de fosfoyesos. Es importante mencionar que este trabajo ofrece resultados preliminares acerca de las características totales del depósito, ya que para una caracterización completa del mismo es necesario un muestreo más exhaustivo, haciendo énfasis en las variaciones tanto laterales como verticales.

Los riesgos radiológicos de las muestras asociados a la exhalación de radón no son relevantes si se usan los fosfoyesos con fines agrícolas, ya que estos estarían asociados a zonas de aire libre (aumentando así la difusión del radón) y de baja permanencia, disminuyendo también las tasas de dosis de radiación gamma.

Adicionalmente se calcularon los valores de concentración de radiactividad equivalente (C_e), el cual es un valor que se usa como índice del riesgo radiológico asociado al uso de los materiales en estudio y toma en cuenta las radiactividades de los radioisótopos ^{226}Ra y ^{232}Th (el ^{40}K no se incluyó por estar presente en muy bajas concentraciones en este subproducto industrial). Estos valores dan

información pertinente a riesgos de irradiación externa, y permiten dar una idea de los posibles riesgos radiológicos asociados al uso de distintos materiales.

$$C_e = C_{Ra} + 1,3C_{Th} \quad (\text{Ecuación 7})$$

C_{Ra} = Concentración de radiactividad de radio.

C_{Th} = Concentración de radiactividad de torio.

Ya que el aporte de radiactividad de los radioisótopos hijos del ^{232}Th en las muestras de fosfoyesos es despreciable, se toma como C_e la concentración de radiactividad de ^{226}Ra directamente. Con estos valores se evaluó la factibilidad en el aprovechamiento de los fosfoyesos como aditivo para materiales de construcción, para esto se utilizaron los límites establecidos por Liu et al (2015), estando los fosfoyesos ubicados en el límite superior para ser clasificados como materiales de uso no restringido ($C_{Ra} \leq 200 \text{ Bq/Kg}$), ya que su concentración de radiactividad promedio fue de 200 Bq/kg. Sin embargo es de vital importancia evaluar la exhalación de radón de este material en caso de sus posibles usos o almacenamiento en ambientes cerrados, por ello se recomienda realizar dichas mediciones antes de pretender usar los fosfoyesos con algún fin industrial.

En las tablas anteriores se puede apreciar que las concentraciones de radiactividad pueden variar para las muestras de fosfoyeso, siendo las muestras FY-1 y FY-6 las menos radiactivas, de radiactividad media las muestras FY-2, FY-4 y FY-5, y de mayor radiactividad la muestra FY-3. Las posibles causas de este hecho se discuten en el apartado 4.2, en el cual se propone que la procedencia

del material parental (roca fosfática) puede ser la razón en la variación de estos valores, o también un procesamiento ineficiente del mismo. Para la muestra FY-3 se observa una concentración de radiactividad de ^{40}K alta en comparación con el resto de las muestras, esto va en consonancia con los resultados de TXRF y DRX, en los cuales se pudo medir una mayor concentración de K, y de igual manera confirma los resultados de DRX para esta muestra que mostraban la presencia de illita.

Otro aspecto a resaltar es el hecho de que las concentraciones de ^{214}Pb y ^{214}Bi (serie ^{238}U) son similares para todos los casos. Esto confirmaría la hipótesis de que las muestras se encuentran en equilibrio secular, significando esto que estos radioisótopos están en equilibrio secular con el ^{222}Rn y este a su vez con el ^{226}Ra . Para el caso de las muestras de roca fosfática incluso se podría afirmar que el ^{226}Ra se encontraría en equilibrio con el ^{238}U , dado que son muestras de carácter geológico y se puede asumir que permanecieron millones de años en el subsuelo prácticamente sin alterar sus proporciones de radioisótopos (salvo en el caso de alteraciones superficiales).

Basándose en esta última premisa se podrían calcular las concentraciones en ppm de U y Th para las muestras de roca fosfática, a través del uso de la ecuación de concentración de actividad:

$$CA = \frac{\lambda N}{M} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Dónde:

CA: concentración de actividad.

λ : constante de desintegración radiactiva.

N: número de átomos del radioisótopo.

M: masa de la muestra.

Despejando N de la Ecuación 8 podemos calcular el número de átomos de un radioisótopo específico por unidad de masa de la muestra, siendo esta su concentración atómica, con la que luego se puede calcular su concentración másica.

Tabla 19. Concentraciones elementales de U y Th para muestras de roca fosfática.

Muestra	ppm U	Error (σ)	ppm Th	Error (σ)
RF-1	21	4	12	6
RF-2	19	4	10	7
RF-3	19	3	24	7

Es importante mencionar que las altas incertidumbres analíticas asociadas a la medición del Th se deben principalmente a la baja radiactividad de este radioisótopo, el cual posee una alta vida media de $1,4 \times 10^{10}$ años, esto implica que su progenie radiactiva (^{228}Ac y ^{212}Pb) también tendrán (en equilibrio con él) los mismos bajos niveles de radiactividad, lo cual generó bajas tasas de conteo en los correspondientes fotopicos obteniéndose una estadística de menor calidad.

A continuación se muestran los resultados de concentraciones de radiactividad para distintas muestras de fosfoyeso a nivel mundial:

Tabla 20. Tabla comparativa de concentraciones de radiactividad de fosfoyesos a nivel mundial.

País	Radioisótopo	Concentración radiactividad (Bq/kg)	Referencia
Estados Unidos (Florida)	^{226}Ra	820-1140	Guidry, 1990
Australia	^{226}Ra	450-500	Beretka, 1990
Hungría	^{226}Ra	1093	Fourati and Faludi, 1988
Yugoslavia	^{226}Ra	390	Kobal et al., 1990
Brasil	^{226}Ra	230-1120	Mazzilli et al., 1999
España (Marruecos)	^{226}Ra	317-828	Abril et al., 2009
Venezuela	^{226}Ra	79-526	(este trabajo)

Como se puede apreciar, los valores encontrados para los fosfoyesos venezolanos, producidos a partir de las rocas fosfáticas de Riecito, están por debajo del promedio mundial, siendo los de menor radiactividad reportados en la literatura. Esto posiciona a los fosfoyesos de PEQUIVEN como potenciales candidatos para su uso con fines agrícolas, revalorizando este subproducto de la industria de los fosfatos.

4.4 Análisis elemental (TXRF e ICP-OES).

Con el uso de estas técnicas se procedió a evaluar la concentración de los elementos químicos presentes en las muestras. Con la técnica de TXRF se determinaron todos los elementos de la tabla periódica desde el potasio hasta el uranio, por encima del límite de detección. Luego de la realización de estos análisis se decidió realizar la cuantificación del fósforo con el uso de la técnica de ICP-OES, ya que este elemento debido a su bajo número atómico emite rayos X en energías muy bajas, zona en la cual el equipo de TXRF posee una baja

sensibilidad, siendo la técnica de ICP-OES más adecuada para la cuantificación del mismo.

Para la evaluación de la precisión de las mediciones varias muestras fueron tomadas al azar y analizadas por duplicado (tanto para TXRF como ICP-OES), con el fin de evaluar la reproducibilidad de las mediciones por parte del equipo. A continuación se muestran las gráficas donde se comparan las concentraciones elementales para los duplicados de TXRF.

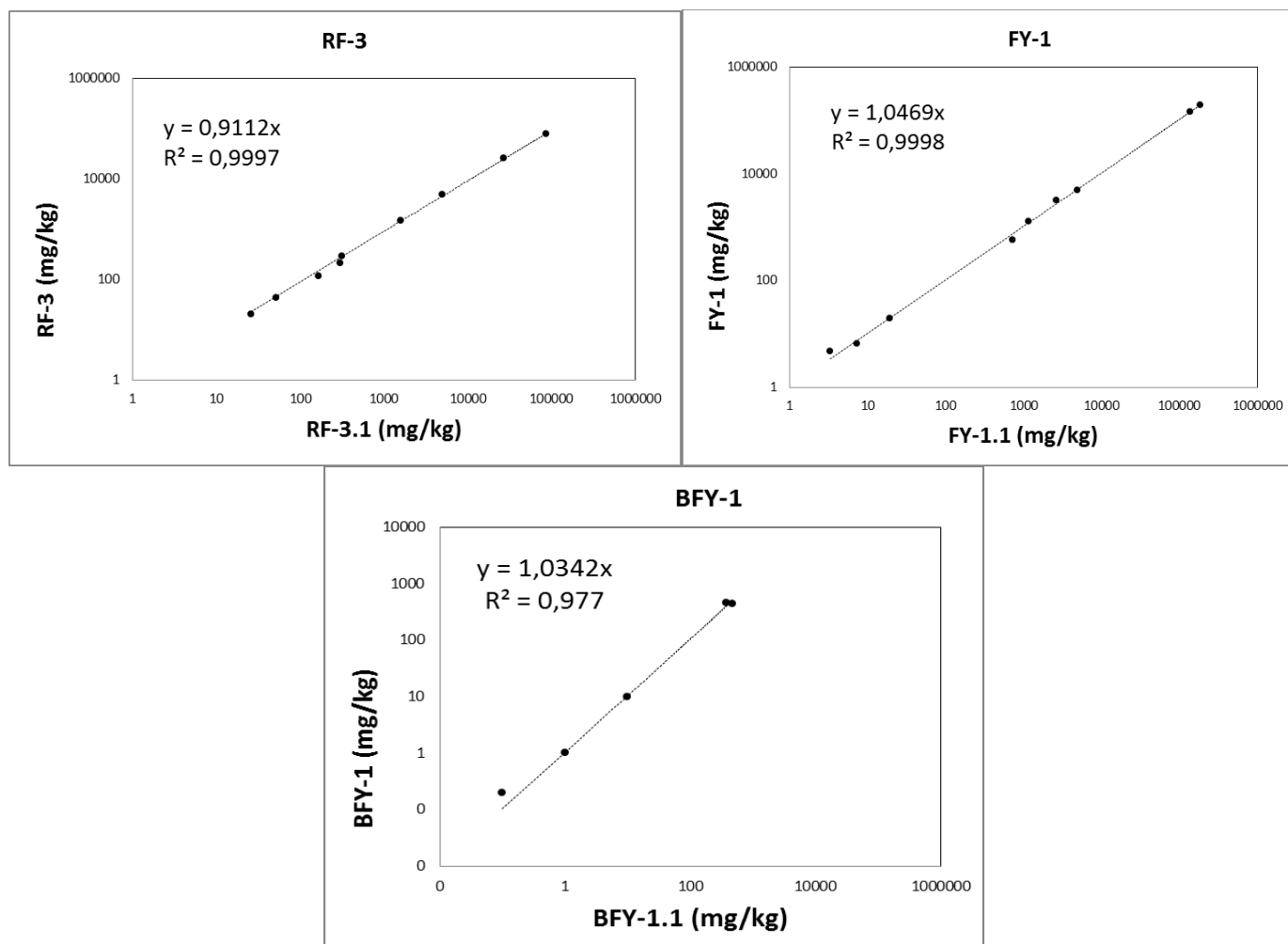


Gráfico 7. Comparación de análisis por duplicado para TXRF.

Los resultados de los análisis por duplicado muestran que todos los puntos caen dentro de la línea de tendencia con un índice de correlación promedio de $R=0,999$, adicionalmente la pendiente de las rectas posee un promedio $m= 0,979$, denotándose así que los resultados difieren en aproximadamente un 2% siendo esta una buena reproducibilidad, dando fiabilidad a los resultados, sobre todo teniendo en cuenta que la variabilidad de una muestra a otra, por tan solo tomarla con unos centímetros de diferencia, será posiblemente mayor.

Para la evaluación de la reproducibilidad de los análisis de fósforo mediante ICP-OES se realizaron mediciones por duplicado para muestras de digestiones de fosfoyeso y roca fosfática, y una medición a un patrón de concentración conocida a fin de evaluar la exactitud, resultados que se muestran a continuación en las Tablas 21 y 22:

Tabla 21. Reproducibilidad en las mediciones de fósforo mediante ICP-OES

Concentración	FY-1	RF-1
[P]	5,9	108
mg/L	6,1	109
Promedio	6	109
S	0,1	1,0
CV	2,4	0,9

Tabla 22. Evaluación de la exactitud en las mediciones de fósforo mediante ICP-OES.

Muestra	P (mg/L)
Valor Experimental	1,08
Valor de referencia	1
S (%)	8

4.5 Resultados de TXRF suspensión vs TXRF digestión.

Para las muestras de fosfoyeso y roca fosfática se realizaron gráficos de comparación de concentraciones entre los resultados obtenidos para las suspensiones y las digestiones, esto con el fin de evaluar el rendimiento de las digestiones, ya que no todos los elementos se movilizaron de igual manera frente al ataque ácido, pudiendo algunos verse preferencialmente movilizados a la fase líquida, u otros quedando en una proporción determinada en el remanente sólido de las digestiones parciales, siendo esto especialmente importante en el caso del fósforo el cual fue cuantificado mediante la técnica ICP-OES en forma de solución. Para esto se midieron las muestras por TXRF con el uso de un patrón interno colocado directamente en el laboratorio, que para este caso consistió de 10 µL de una solución de selenio de 1000 mg/L, para obtener una concentración final en las muestras 20 mg/L de Se.

Como se observa en el Gráfico 8 los índices de correlación para todos los casos son altos ($R=0,99$), debido a que la señal analítica proveniente de la muestra siempre será proporcional a la concentración del analito, independientemente de la forma en la cual se encuentre preparada la muestra. Sin embargo la cuantificación final de la concentración viene dada por un factor de calibración, expresado en este caso por la concentración del patrón interno. Es la diferencia en este factor de calibración la que ocasiona las diferentes concentraciones en las muestras en forma de digestión o suspensión, dando como resultado que las pendientes de la rectas sean distintas de 1. Esta situación

dificulta (no imposibilita) la utilización de los valores medidos con fines analíticos, requiriendo de un análisis de datos más cuidadoso.

Mediante el análisis de las áreas de los fotopicos del patrón interno de las distintas muestras, se logró determinar que estas diferencias en el factor de calibración se debieron a una aplicación incorrecta del patrón interno para las suspensiones, generando resultados que poseen un factor de escala que infraestima o sobreestima (según sea el caso) la concentración real en la muestra, siendo estas tomadas como “pseudo cuantificaciones” para el caso de las suspensiones, ya que el factor de calibración no fue el adecuado. Sin embargo, esto no significa que no pueda ser sustraída información útil de estas mediciones, ya que con estos datos se puede evaluar el rendimiento de la digestión, pudiéndose afirmar que todos los elementos que estén en el rango lineal de la ecuación fueron digeridos totalmente, dado que su concentración se haya en la misma proporción que en la muestra sólida (suspensión), la cual garantiza tener el 100% de analito, siendo este el caso del P, el cual fue movilizado hacia la solución en el proceso de digestión.

La aplicación del patrón interno en las muestras en forma de digestiones si fue realizada de forma correcta, por lo cual la cuantificación elemental fue realizada adecuadamente en este tipo de muestras. Adicionalmente las soluciones presentan una mayor homogeneidad que las suspensiones, dando una mayor reproducibilidad y fiabilidad a los resultados obtenidos.

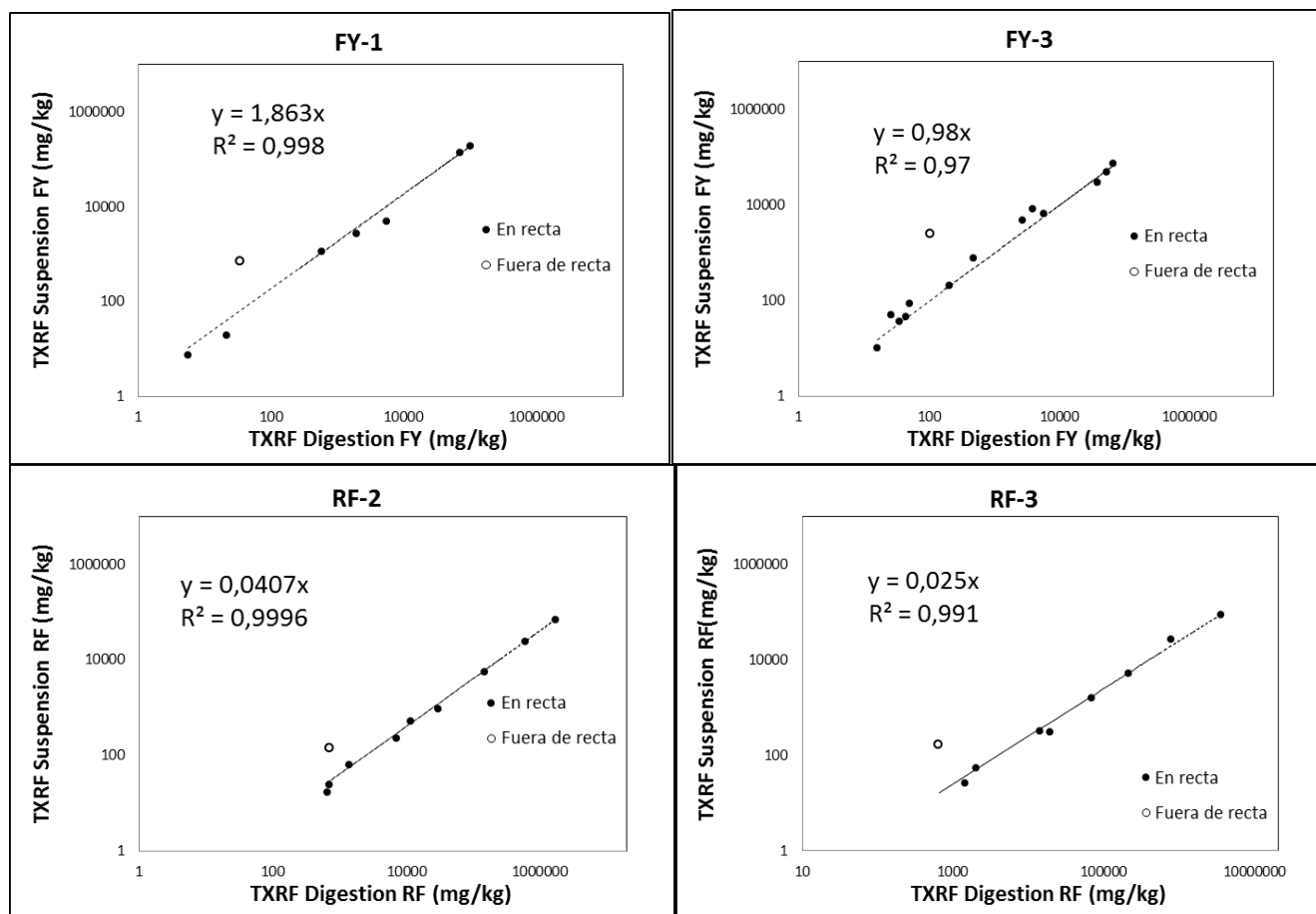


Gráfico 8. Resultados de TXRF para pseudo cuantificación de suspensiones vs cuantificación en digestiones.

Los elementos que se encuentran fuera de la recta (específicamente el titanio) no fueron completamente solubilizados, dado que se observa una mayor concentración en las suspensiones que en las digestiones. En el caso del titanio este comportamiento puede explicarse debido a que dicho elemento en su forma oxidada es altamente insoluble y resistente a los ataques ácidos, siendo poco movilizado hacia la solución en el proceso de digestión. Sin embargo, estos valores para el titanio pueden ser corregidos con el uso de las ecuaciones de las rectas mediante una interpolación lineal, calculándose así el valor de

concentración (mg/L) de titanio que se hubiese obtenido en las soluciones si las digestiones hubiesen sido completas. Es importante hacer notar que son estas últimas las que se utilizan para calcular las concentraciones (mg/kg) de los analitos en el fosfoyeso analizado (utilizando los factores de dilución, etc.)

4.6 Cuantificación de concentraciones mediante TXRF.

A continuación se muestra un espectro característico de TXRF tanto para muestras de fosfoyesos como de roca fosfática.

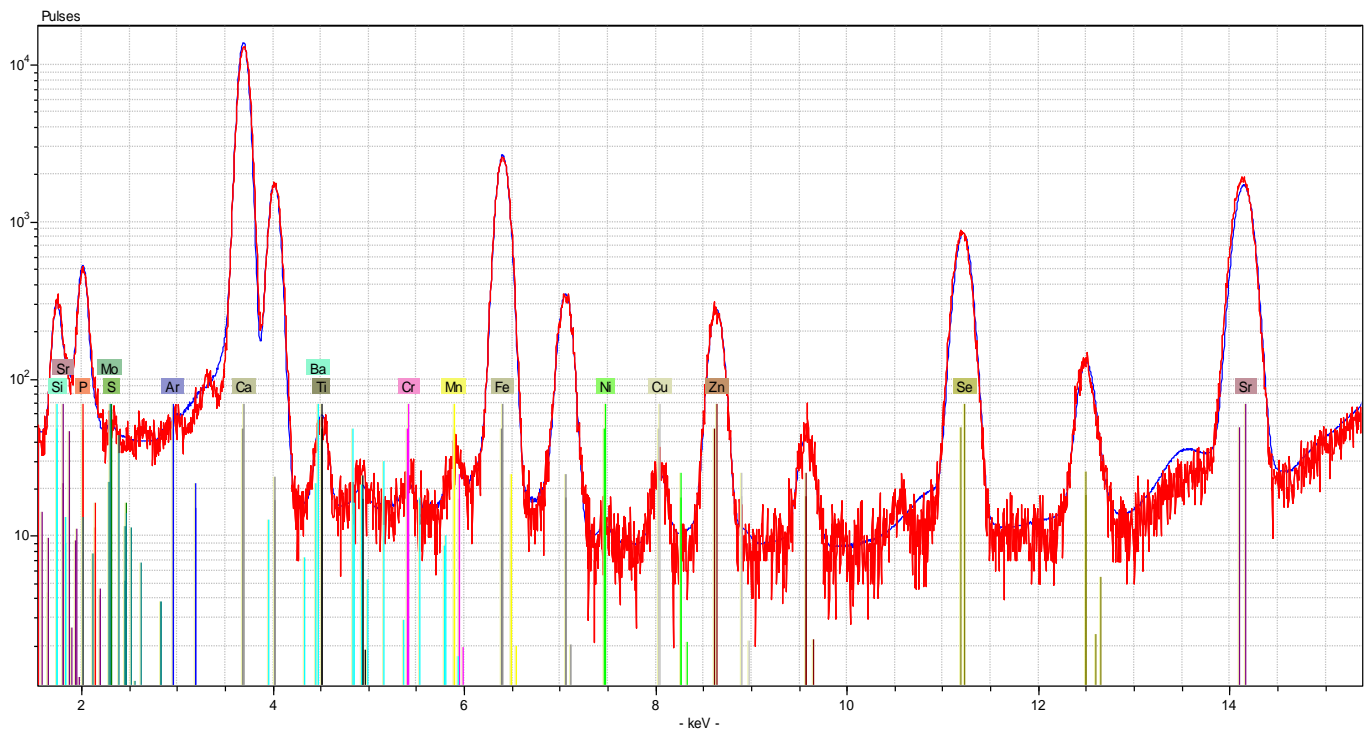


Gráfico 9. Espectro TXRF muestra RF-1.

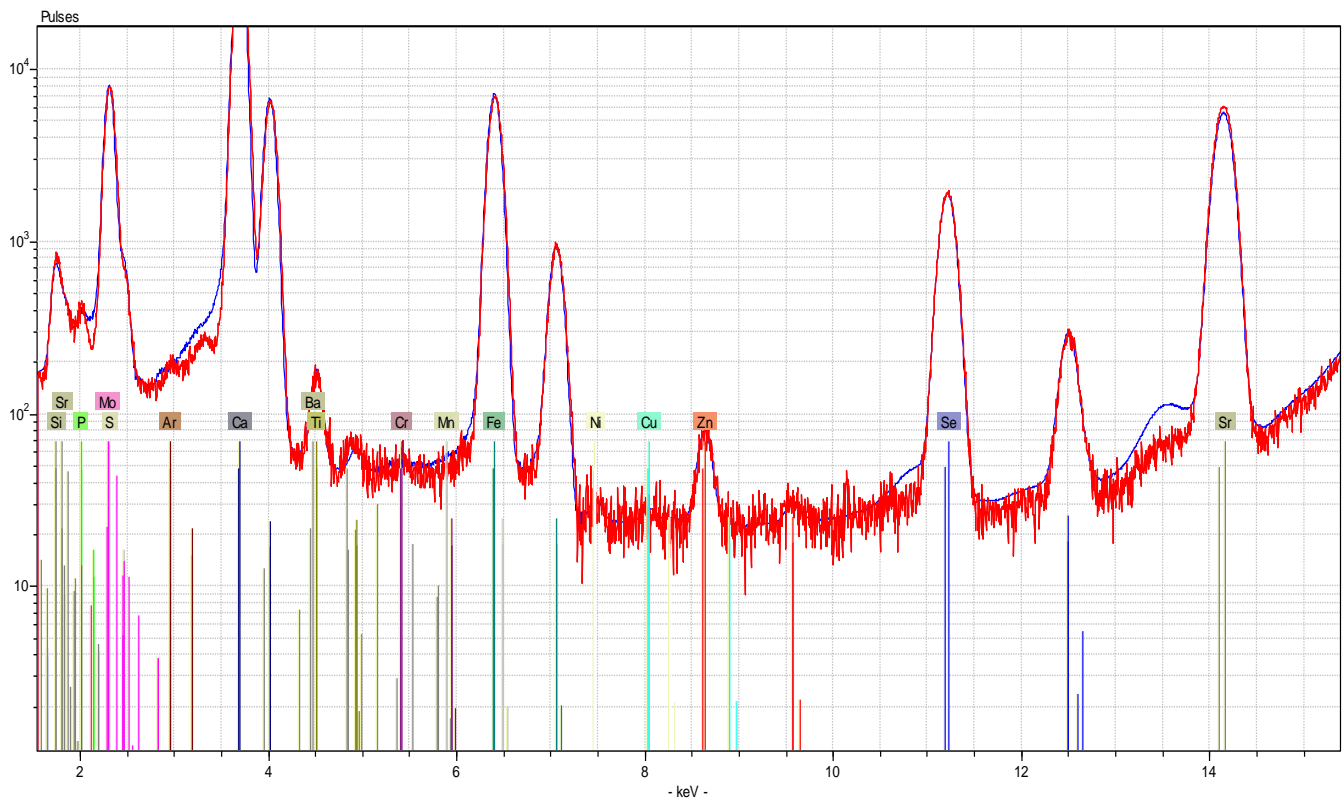


Gráfico 10. Espectro TXRF muestra FY-2.

Primeramente se realizó un análisis cualitativo de los espectros, observando la presencia de los mismos fotónicos entre los dos tipos de muestras, indicando que estas poseen un carácter químico similar, siendo la muestra FY-3 la única que presenta ligeras discrepancias al mostrar el fotónico de emisión de la línea $K\alpha$ de potasio mucho más marcado que el resto de las muestras, este resultado van en consonancia con los resultados obtenidos por espectrometría gamma y DRX, los cuales también evidenciaron la presencia de potasio en esta muestra, como se ha mencionado anteriormente.

En un segundo paso se evaluó la reproducibilidad en la concentración de patrón interno en las muestras, para esto se observó el área de los fotónicos asociados al Se en cada espectro y se comparó con el área de las demás

muestras. Obteniéndose una buena reproducibilidad para los resultados con variaciones menores al 6%. Es importante mencionar que el área del pico de Se de cada muestra es característica de la misma, y no depende únicamente de la proporción en la cual haya sido agregado el patrón, por ejemplo, 2 muestras iguales en composición y con la misma cantidad de patrón pero depositadas de forma diferente sobre el reflector podrían reflejar áreas significativamente distintas en sus picos de patrón interno (y proporcionalmente de todos los demás). Esto ocurre porque el haz de RX no incidirá de la misma manera sobre las dos muestras, sin embargo el trazador interno justamente compensa este efecto. La calidad del pipeteo y el cuidado al realizar el depósito de las muestras sobre los reflectores harán que la tasa de conteo del trazador interno varié poco entre muestras. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 23. Reproducibilidad patrón interno en TXRF. CV: coeficiente de variación.

Muestra	Área Se (ctas)
Fy-1	77271
Fy-2	78485
Fy-3	71726
Fy-4	85130
Fy-5	81180
Fy-6	80408
Promedio	79033
S	4483
CV	5,7

Muestra	Área Se (ctas)
M1	33379
M2	33649
M3	36271
Promedio	34433
S	1597
CV	4,6

Luego de verificar la reproducibilidad en el agregado del patrón interno en las muestras, se procedió a la cuantificación de las concentraciones de los distintos elementos en cada muestra, para ello se hizo uso de la Ecuación 6 obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 24. Resultados TXRF concentración elemental para muestras de fosfoyesos. LLD: concentración por debajo de límite de detección.

Muestra	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba
	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
FY-1	14,0±2,1	19,0±2,0	LLD	720±20	LLD	LLD	1150±30	7±2	5±1	18±1	2600±60	120±10
FY-2	17,4±2,0	21,7±2,1	LLD	330±15	LLD	LLD	8250±170	6±2	3±1	40±2	2900±60	170±10
FY-3	4,9±2,2	7,5±2,1	8300±200	2500±60	50±3	20±3	4900±100	10±1	50±3	200±6	6700±140	770±30
FY-4	16,0±2,1	22,9±2,0	LLD	123±9	8±3	33±3	740±20	7±2	16±2	55±1	3500±70	330±20
FY-5	13,5±2,1	21,1±2,0	LLD	300±10	LLD	LLD	800±20	8±1	3±1	100±3	3650±80	50±10
FY-6	13,7±2,1	19,1±2,1	LLD	400±10	LLD	LLD	550±15	11±2	4±1	16±1	1860±40	90±10

Los elementos que se encuentran en mayor concentración para las muestras de fosfoyesos son el Ca, S y el Fe. Se puede observar que los valores de las concentraciones elementales para las muestras de fosfoyeso son relativamente constantes, observándose la mayor discrepancia en la muestra FY-3 la cual posee concentraciones de Ca muy por debajo del promedio de las demás muestras, mientras que Ti, Fe, Cr, Zn, Sr y Ba están por encima. Este resultado para FY-3 es acorde con los demás resultados obtenidos mediante los análisis previos, dado que la alta concentración de K confirma la presencia del silicato illita (detectado por DRX). De igual manera al observar los rendimientos en masa para las digestiones se puede observar que esta muestra fue la de menor rendimiento (50%), lo cual también sugiere la presencia de una mayor proporción de silicatos (los cuales son de naturaleza insoluble frente a los ácidos usados para la digestión). La mayor concentración de silicatos tendrá un efecto de “dilución” en los valores de concentración de los elementos propios que conforman el fosfoyeso (Ca y S) y realzará las concentraciones de los demás elementos que puedan estar asociados a los silicatos.

Es importante mencionar el hecho de que no se logró detectar el elemento cadmio (luego de corroborar que no existieran interferencias espectroscópicas en su zona de emisión), lo cual implica que el elemento está por debajo del límite de detección de la técnica (<50ppm). El Cd es un elemento altamente tóxico, siendo el límite establecido por la EPA de 85 mg/kg de Cd, para materiales que pretendan ser usados como aditivos de suelos o material de relleno. Por lo cual esta limitante no aplicaría para estos fosfoyesos si se pretendiera usarlos con fines agrícolas, de igual manera se recomienda realizar un muestreo más detallado del depósito, de manera que se tenga una mejor idea de cómo es la dispersión elemental dentro del mismo. Esto es de vital importancia, tanto por la posible variabilidad geoquímica del yacimiento de Riecito, como por la posibilidad de haber utilizado roca fosfática de otras fuentes (por ejemplo Marruecos y el Sahara Occidental) que posiblemente tengan mayores concentraciones de radiactividad o metales pesados.

Tabla 25. Resultados TXRF concentración elemental para muestras de roca fosfática.
LLD: concentración por debajo de límite de detección.

Muestra	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Mn	Zn	Sr	Ba
	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
RF-1	290 ± 40	11,5 ± 2,1	230 ± 10	30 ± 6	6200 ± 140	40 ± 2	60 ± 6	380 ± 10	1800 ± 40	300 ± 10
RF-2	500 ± 20	7,0 ± 2,1	140 ± 10	20 ± 10	5700 ± 120	25 ± 2	60 ± 5	230 ± 10	940 ± 20	70 ± 1
RF-3	300 ± 50	8,7 ± 2,0	170 ± 10	20 ± 6	5050 ± 110	30 ± 2	50 ± 5	320 ± 10	1590 ± 40	40 ± 1

Para las muestras de roca fosfática se observaron composiciones químicas similares entre sí, siendo el principal factor de variación las relaciones roca fosfática-carbonato-silicatos de cada muestra estudiada, ya que, como se

mencionó anteriormente los yacimientos de este tipo de rocas son combinaciones en variadas proporciones, de estos 3 grupos de minerales.

Basándose en esta premisa se puede observar que RF-2 probablemente corresponda a la muestra con mayor proporción de silicatos (ya que presenta las menores concentraciones de Ca y Sr), y la muestra RF-1 posea una mayor proporción de carbonatos, debido a sus mayores concentraciones de Ca.

Finalmente para las muestras de fosfoyesos y roca fosfática se realizó el análisis de las concentraciones de Ba obtenidas por TXRF contra las concentraciones de radiactividad de Ra por espectrometría gamma (Grafico 11). Para ambos tipos de muestras se puede observar una correlación lineal positiva entre ambas concentraciones, este resultado va acorde al comportamiento geoquímico de ambos elementos alcalinotérreos, por lo cual tendrán afinidades químicas similares. Otro aspecto importante es la pendiente de la recta de la correlación la cual es distinta de cero, esto significa que la presencia de Ba en el sistema no es evidencia de que necesariamente también se encuentre Ra en el mismo, ya que a una concentración de Ba lo suficientemente bajas el Ra estará ausente. Para las muestras de roca fosfática no se pudieron establecer correlaciones debido al bajo número de muestras, por lo cual los resultados no serian representativos.

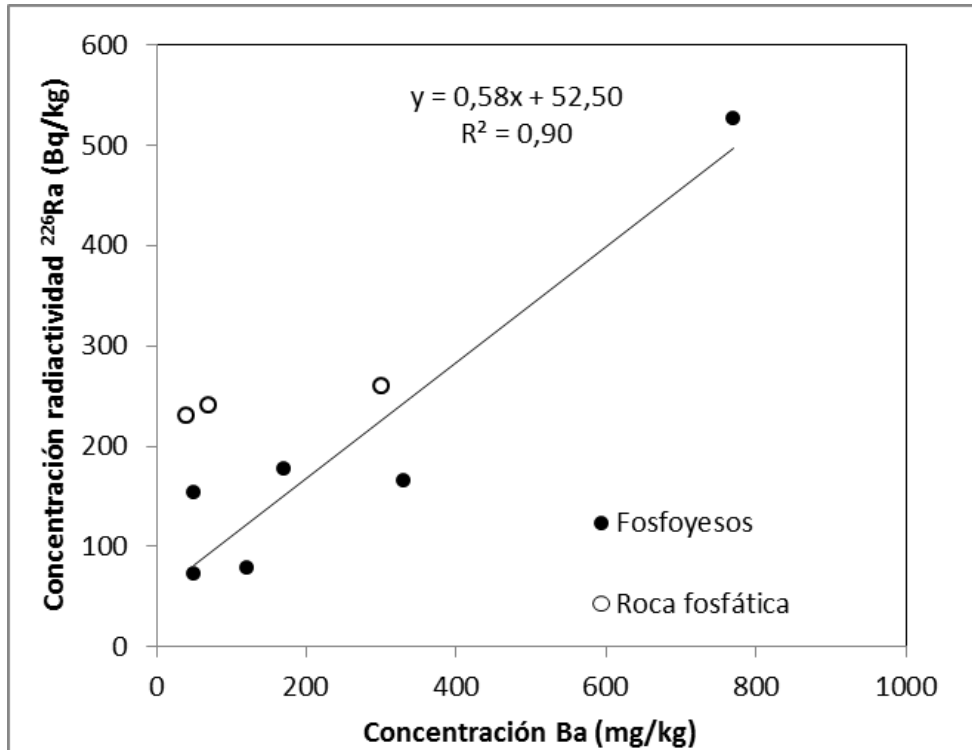


Gráfico 11. Concentración Ba vs Concentración radiactividad de Ra.

4.7 Cuantificación de fósforo mediante ICP-OES.

Para la cuantificación de este elemento se utilizó la técnica de ICP-OES, la cual es más adecuada que la técnica TXRF, debido a la baja sensibilidad que posee este elemento mediante esta última técnica. La técnica de ICP-OES ofrece la ventaja de no poseer interferencias espectroscópicas para este elemento en esta muestra, adicionalmente de que la energía de emisión del P se encuentra en el rango de detección óptimo del detector del equipo utilizado.

Para ello se elaboraron curvas de calibración con patrones de concentración conocida y se realizaron las respectivas diluciones de las digestiones de las muestras, de manera que los resultados obtenidos entraran

dentro de los rangos de linealidad de las curvas de calibración. Los resultados son mostrados a continuación:

Tabla 26. Cuantificaciones de P mediante ICP-OES para muestras de roca fosfática.

Muestra	P	Error (σ)
	mg/kg	mg/kg
RF-1	103000	2100
RF-2	94500	1900
RF-3	97000	1900

Para las muestras de roca fosfática se determinaron concentraciones promedio de P de $10 \pm 2\%$, lo cual resulta en 23% de P_2O_5 (equivalente) contenido en las muestras. De acuerdo a los resultados obtenidos, las muestras pueden ser clasificadas como fosforitas, basado en la clasificación de rocas fosfáticas de origen sedimentario.

Es necesario acotar que los niveles de concentración de P y su biodisponibilidad para las plantas en este tipo de rocas no es tan alto como para los fertilizantes minerales, por lo cual el tipo de cultivo que se desee realizar será un factor importante si se desea determinar la factibilidad de este material como fertilizante complementario, ya que no todas las plantas tienen los mismos índices de aprovechamiento de P. Para determinar la factibilidad de este material en su aplicación directa se recomienda realizar más estudios, siendo especialmente importante estudiar la movilidad del P de la roca al suelo donde pretende ser aplicado.

Tabla 27. Clasificación de las rocas fosfáticas de origen sedimentario (tomado de Nielson & Sarudianzki., 2005).

Mayor al 18% P ₂ O ₅ : Fosforita
Mayor al 8% P ₂ O ₅ : Roca fosfática
Entre 2-8% P ₂ O ₅ : Roca ligeramente fosfática

A continuación se muestran los resultados de las cuantificaciones de fósforo para las muestras de fosfoyesos de PEQUIVEN:

Tabla 28. Cuantificaciones de P mediante ICP-OES para muestras de fosfoyesos.

Muestra	P	Error (σ)
	mg/kg	mg/kg
FY-1	5500	110
FY-2	8400	170
FY-3	39750	800
FY-4	12900	260
FY-5	9600	190
FY-6	4500	100

Con los resultados obtenidos se pudieron determinar concentraciones promedio de P de 9000 ± 180 ppm para los fosfoyesos (aunque claramente no haya un número de muestras suficientes para poder promediar con las variaciones observadas), siendo esto equivalente a una concentración total de alrededor de 2 % de P₂O₅. Estos resultados ubicarían a los fosfoyesos estudiados como uno de los más enriquecidos en fósforo a nivel mundial (Tabla 29), dándole a este subproducto industrial un valor agregado para un posible uso como material agrícola, pudiendo ser un material complementario en procesos de fertilización y remediación de suelos, dado el importante papel del P como nutriente, en los procesos metabólicos de las plantas. De estos resultados se puede observar que la muestra FY-3 posee concentraciones notablemente más altas que el resto de las muestras, esto puede deberse a un tratamiento industrial de la roca fosfática

menos eficiente, por lo cual parte del P de la misma no reacciona en forma de ácido fosfórico, quedando como remanente en la fracción de fosfoyesos.

Otros elementos importantes son el S y el Ca, los cuales a pesar de encontrarse en concentraciones algo menores que la media mundial, podrían aportar a la composición del suelo. A fin de corroborar esta información se recomienda realizar un muestreo más exhaustivo del depósito, de manera que puedan obtenerse resultados más representativos, sobre todo haciendo énfasis en las posibles variaciones en profundidad.

Tabla 29. Concentraciones de elementos mayoritarios en fosfoyesos a nivel mundial. Referencias: Australia (Beretka, 1990); Canadá (Collings, 1980); Japón (Miyamoto, 1980); Iraq (Khalil et al., 1990); Estados Unidos (May and Sweeney, 1983); España (Rentería-Villalobos et al, 2010).

Compuesto	País						
	Australia	España	Canadá	Japón	Iraq	Estados Unidos	Venezuela (este trabajo)
	g/kg						
CaO	329	380	340	304	329	311	260
SO ₃	451	480	458	435	449	420	325
SiO ₂	50	8,6	-	40,5	10,5	5,7	-
Al ₂ O ₃	3,4	1,9	-	1,1	10,5	5,7	-
Fe ₂ O ₃	0,6	2,1	-	0,4	4	1,4	4
MgO	0,4	-	-	0,1	4,6	-	-
Na ₂ O	3,5	1,7	-	0,8	-	6,1	-
K ₂ O	0,5	-	-	1,6	-	0,1	-
P ₂ O ₅	8,8	6,9	8,4	2,9	1,8	37	21

4.8 Medición de pH de fosfoyesos mediante experimentos de pasta saturada.

Experimentos de pasta saturada fueron realizados con el fin de estimar las condiciones de pH del depósito de fosfoyesos. Los resultados son mostrados a continuación:

Tabla 30. Mediciones de pH por pasta saturada.

Muestra	Peso (g)	Agua (mL)	pH
Fy-1	1,0656	1,3	4,1
Fy-2	1,0045	1,3	3,5
Fy-3	1,0283	1,3	3,5
Fy-4	1,0023	1,3	2,1
Fy-5	1,0407	1,3	2,1
Fy-6	1,0542	1,3	4,1

Los resultados muestran valores de pH ácidos, esto debido al proceso de generación del ácido fosfórico, en el cual se procesa la roca fosfática con ácido sulfúrico, generando productos con pH ácidos. Este dato puede brindar información para análisis futuros, en los cuales se persiga evaluar detalladamente la movilización de los elementos presentes en el fosfoyeso, dado que la movilidad y especiación de las especies químicas se verá afectada por el pH del medio.

4.9 Resultados de experimentos de lixiviados (Batch Experiments).

Luego de terminada la fase experimental del proyecto necesaria para cumplir con los principales objetivos del mismo, se realizaron de manera adicional (a fin de complementar la información obtenida y realizar aportes y recomendaciones) experimentos de lixiviados de las muestras de fosfoyesos. Mediante la realización de estos experimentos se buscó estudiar el comportamiento y movilidad de los elementos químicos presentes en las muestras

de fosfoyesos, al estar estos en contacto con posibles aguas de escorrentías y lluvia, así como su posible movilización en suelos en los cuales pudieran ser utilizados. Este trabajo se realizó con el fin de estimar el posible impacto ambiental que puede generar este desecho en las aguas aledañas al depósito y evaluar su potencial uso como material de aprovechamiento agrícola.

Para llevar a cabo el análisis se utilizó agua destilada, a temperatura ambiente como agente extractante, para luego ser medidos los porcentajes en masa de cada elemento que fueron movilizados a la solución acuosa.

Los resultados de los experimentos de lixiviados (Batch Experiments) muestran para las muestras BFY-1 y BFY-6 porcentajes de lixiviación similares, siendo notable primeramente la diferencia entre los porcentajes de lixiviación de hierro, pudiendo esto ser explicado por la diferencia de masa de hierro presente entre estas 2 muestras de fosfoyesos, siendo la concentración en FY-1 casi el doble de la concentración presente en FY-6. El fósforo presenta porcentajes de lixiviación bajos, esto desde el punto de vista agronómico representa un resultado no favorable, ya que este elemento será movilizado en menor proporción hacia los suelos, además de que su movilización vertical en el perfil será menor, quedando así en las capas más superiores fuera del alcance de las raíces de los cultivos. Los suelos tienen un contenido variable de P inorgánico total (entre 150 y 600 ppm de P); y contenidos variables también de P orgánico total (150-600 ppm) que representa en promedio un 50% del P del suelo. Sin embargo todos los suelos presentan en común contenidos muy bajos de P "asimilable" o "disponible" en condiciones naturales, los cuales varían entre 2-5 ppm. El Ca, Sr y S lixivian en

proporciones similares, esto debido a sus proporciones estequiometrias dentro del sulfato calcio.

De las muestras BFY-1 y BFY-6 es importante nombrar que la concentración en el extractante de sus elementos químicos se encontró por debajo de los límites establecidos en el Decreto 883 de la legislación venezolana para aguas tipo 1A y 1B, las cuales son aguas que podrán ser utilizadas con fines domésticos o industriales que requieran de agua potable. Por lo cual su uso para fines agrícolas sería permitido, siempre y cuando no se tomase en cuenta el pH ácido de las aguas como un posible factor limitante.

Para la muestra BFY-3 se encontraron porcentajes de lixiviación mucho más altos, especialmente para el elemento P, esto debido probablemente a la mayor concentración de P en la muestra de fosfoyeso FY-3. Es importante nombrar que los fosfoyesos poseen pH ácidos de entre 2 y 4, por lo cual la acidez la solución extractante será similar, aumentando de esta manera el porcentaje de lixiviación. Otro posible factor pudo ser un proceso de filtrado ineficiente, en el cual partículas del material pasaron al lixiviado alterando los valores reportados. En base a esto se recomienda realizar nuevamente el experimento utilizando papel de filtro de poro menor a $8\mu\text{m}$ (Whatman No. 40), de manera que se eviten este tipo de contaminaciones.

Tabla 31. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-1 (Batch Experiments).
 Nota: P medido por ICP-OES, los demás elementos por TXRF.

BFY-1				
Elemento	Concentración en fosfoyeso	Concentración en extractante (H ₂ O)	Masa lixiviada	% Transferencia
	mg/kg	mg/L	mg	%
P	5500	1	0,03	0,5
S	140000	380	11	8,1
Ca	190000	470	14	7,3
Fe	1150	1	0,03	2,6
Zn	18	0,1	0,003	16,5
Sr	2600	10	0,3	11,4
Ba	120	0,1	0,002	1,5

Tabla 32. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-6 (Batch Experiments).
 Nota: P medido por ICP-OES, los demás elementos por TXRF.

BFY-6				
Elemento	Concentración en fosfoyeso	Concentración en extractante (H ₂ O)	Masa lixiviada	% Transferencia
	mg/kg	mg/L	mg	%
P	4530	5	0,1	3,0
S	137000	490	14,7	10,6
Ca	191000	540	16,2	8,4
Fe	550	0,1	0,003	0,5
Zn	16	0,2	0,006	37,1
Sr	1860	10	0,3	16,0
Ba	90	0,1	0,003	3,1

Tabla 33. Resultados de experimentos de lixiviados para BFY-3 (Batch Experiments).
 Nota: P medido por ICP-OES, los demás elementos por TXRF.

BFY-3				
Elemento	Concentración en fosfoyeso	Concentración en extractante (H ₂ O)	Masa lixiviada	% Transferencia
	mg/kg	mg/L	mg	%
P	39749	498	15	37,2
S	49000	450	13,5	27,3
K	8300	32	1,0	11,5
Ca	75000	690	20,7	27,3
Fe	4900	4	0,12	2,4
Cr	50	0,1	0,004	8,0
Zn	200	6	0,2	89,1
Sr	6700	25	0,8	11,1
Ba	770	0,1	0,002	0,2

5. Conclusiones.

Las conclusiones más resaltantes del presente estudio, en base a los objetivos propuestos y a los resultados obtenidos, son las siguientes:

- La fase mineral más abundante, en las muestras de fosfoyesos una vez son secados, son las formas deshidratadas del sulfato de calcio (bassanita y anhidrita) siendo seguidas por el cuarzo, como la segunda fase mineral más abundante.
- Mediante la técnica de TXRF se determinó la composición elemental de 6 muestras de fosfoyesos, obteniéndose los siguientes promedios: S $13,3 \pm 2,7\%$, Ca $18,5 \pm 1,9\%$, Ti 730 ± 20 ppm, Fe 2730 ± 60 ppm, Ni 8 ± 1 ppm, Cu 14 ± 1 ppm, Zn 70 ± 2 ppm, Sr 3530 ± 70 ppm y Ba 260 ± 15 ppm.

- También fue medida la composición elemental mediante TXRF para 3 muestras de roca fosfática, obteniéndose promedios de: Ca $9,1 \pm 2,1\%$, K 360 ± 40 ppm, Ti 180 ± 10 ppm, Cr 23 ± 6 ppm, Mn 60 ± 5 ppm, Fe 5700 ± 50 ppm, Cu 30 ± 2 ppm, Zn 310 ± 10 ppm, Sr 1450 ± 30 ppm y Ba 140 ± 10 ppm. Obteniéndose los siguientes factores de enriquecimiento asociados al proceso de ataque ácido en la roca fosfática: Ca 2,0, Fe 0,47, Ti 4,05, Zn 0,22, Sr 2,43, Cu 0,46. Estos valores indican el enriquecimiento en el fosfoyeso con respecto a la roca fosfática
- La concentración de fósforo promedio obtenida para las muestras de fosfoyeso y roca fosfática fueron 9000 ± 180 ppm y $10,1 \pm 2\%$ respectivamente. La muestra FY-3 mostró la concentración más alta de fósforo con un 3,9%, siendo esta mayor concentración atribuida a un procesamiento menos eficiente de la roca fosfática.
- Las concentraciones de Cd se encontraron por debajo del límite de detección del equipo de TXRF para este tipo de muestras (<50 ppm), por lo que se puede asumir que no se encuentra en niveles tóxicos en las muestras de fosfoyesos, de hecho se encuentra en niveles inferiores a los establecidos por la EPA (85 mg/kg) para el uso de materiales como aditivos de suelos.
- Todos los elementos (incluyendo el P) pudieron ser digeridos con porcentajes cercanos al 100%, a excepción del Ti, el cual debido a su naturaleza insoluble persistió en el remanente sólido de la digestión.
- El método de medición de muestras en forma de suspensiones por TXRF desarrollado en el LFN-USB (García y Barros, 2015) resultó ser un método

adecuado para medir concentraciones de elementos químicos en este tipo de muestras, debido a su matriz de bajo peso atómico y densidad, que da como resultado suspensiones más homogéneas y reproducibles. Ofreciendo la ventaja de ser un método más económico y rápido, que proporciona resultados con buena reproducibilidad.

- Se determinó un factor de enriquecimiento de radio de 0,9 en los fosfoyesos, en el proceso del ataque ácido a la roca fosfática.
- Mediante la técnica de espectrometría gamma se pudieron determinar las concentraciones de radiactividad ^{226}Ra en las muestras de fosfoyeso, estando el promedio de estas ($200 \pm 10 \text{ Bq/kg}$) por debajo de los límites de concentración de radiactividad propuestos por la EPA (370 Bq/kg) para su uso con fines agrícolas.
- A pesar del elevado porcentaje de Ra que pasa de la roca fosfática a los fosfoyesos, las concentraciones de radio total ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$) no superan los 1000 Bq/kg , por lo que (siguiendo las recomendaciones del OIEA) estos fosfoyesos pueden ser manejados en la industria sin regulaciones de protección radiológica asociadas a los NORM o TENORM. Esto es debido a que el yacimiento de Riecito tiene bajos tenores de uranio en comparación con otros yacimientos fosfáticos a nivel mundial.
- También pudieron ser cuantificadas las concentraciones de radiactividad para ^{238}U ($240 \pm 45 \text{ Bq/kg}$) y ^{232}Th ($60 \pm 30 \text{ Bq/kg}$) en las muestras de roca fosfática, valores a partir de los cuales se pudo calcular la concentración en ppm para ambos radioisótopos, siendo los resultados $20 \pm 4 \text{ ppm}$ de U y $15 \pm 7 \text{ ppm}$ de Th.

- No se pudieron cuantificar las concentraciones de ^{228}Ra en las muestras de fosfoyesos debido a la baja concentración promedio 15 ± 7 ppm y largo tiempo de vida media ($1,4 \times 10^{10}$ años) de su padre radiogénico el ^{232}Th en la roca fosfática. Lo cual dio como resultado bajas tasas de conteo con altos valores de incertidumbres analíticas (superiores al 40%).
- La lixiviación de P en los fosfoyesos con agua como agente extractante es baja, con porcentajes de lixiviación menores al 5%, lo cual indica un bajo aporte de P al suelo. Los altos porcentajes de lixiviación de P de la muestra BFY-3 se atribuyeron a los mayores porcentajes de P de la muestra FY-3 y al carácter ácido que adoptó el agua desionizada al entrar en contacto con el fosfoyeso, los cuales son sumamente ácidos.
- De acuerdo a los resultados preliminares obtenidos en este trabajo, se determinó como factible la utilización de los fosfoyesos como material complementario agrícola para la recuperación de suelos, ya que estos cumplen con las regulaciones radiológicas existentes en el ámbito internacional, siendo su promedio de concentración de radiactividad de ^{226}Ra (200 ± 10 Bq/kg) menor a la establecida por la EPA para su uso con fines agrícolas (370 Bq/kg), igualmente serían clasificados como materiales de uso no restringido si se pretendieran utilizar como aditivos en materiales de construcción, siempre y cuando se evalué la exhalación de radón.
- La concentración de Cd se encuentra por debajo de los 50 ppm (elemento tóxico e importante desde el punto de vista de su impacto biotóxico), siendo esta concentración menor a los 85 ppm establecidos por la EPA como límite de Cd para materiales usados como aditivos para suelos. Otro aspecto a

resaltar de este material es su alta concentración de P en comparación con otros fosfoyesos a nivel mundial, lo cual le otorgaría un valor agregado como remediador de suelos, sin embargo los porcentajes de lixiviación de este elemento son bajos, siendo los niveles de P biodisponibles aportados por este material son significativamente menores que los aportados por los fertilizantes fosfatados tradicionales.

- Los resultados aportados por este trabajo son de carácter preliminar, ya que para la caracterización completa de un depósito como el estudiado es necesario un muestreo más detallado y extensivo, haciendo énfasis tanto en variaciones laterales como verticales. Esto es de interés sobre todo debido a la posible intercalación de capas de fosfoyeso producido con rocas fosfáticas de diferentes orígenes, como Marruecos, donde se sabe que las concentraciones de uranio son considerablemente mayores y por tanto los fosfoyesos producidos si son considerados como NORM.

5.1 Recomendaciones.

- Para una mejor caracterización y representatividad del depósito de fosfoyesos se recomienda realizar un muestreo más extenso y detallado, haciendo énfasis tanto en los cambios laterales como en profundidad. Ya que con la información suministrada por este trabajo se aportan resultados preliminares, que distan de describir en detalle las características totales de un depósito artificial tan grande como el estudiado.
- A fin de poder establecer correlaciones roca fosfática-fosfoyeso más precisas y que aporten más información, se recomienda realizar un registro

en el cual se detalle la proveniencia de la roca fosfática procesada y el lugar de depósito de los fosfoyesos generados, de manera que se puedan establecer mejores correlaciones de enriquecimiento entre estos 2 materiales, ya que todo yacimiento de tipo geológico tenderá a poseer notables heterogeneidades en su composición química.

- Se recomienda realizar más experimentos de lixiviados que profundicen en el estudio de la movilización de elementos de la pila de fosfoyesos, utilizando filtros de menor tamaño de poro y distintos tipos de agentes extractantes.
- Para una mejor caracterización del depósito se recomienda usar técnicas analíticas con límites de detección más bajos para algunos elementos de interés (menores a decenas de ppm) a fin de poder cuantificar por ejemplo la concentración de Cd en las muestras de fosfoyesos.
- Realizar medidas de exhalación de radón a las muestras de fosfoyeso, de manera que se obtenga más información acerca de los riesgos radiológicos asociados a este material en caso de que se almacene en espacios cerrados.

6. Bibliografía.

- Abril, J. M., García-Tenorio, R., & Manjón, G. (2009). Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: ^{226}Ra , ^{238}U , ^{210}Po concentrations and ^{222}Rn exhalation rate. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 790-797.
- Amorero, M (Autora) y Marrero, S (Tutor). (2017). *Estudio del material de mena y del esteril producido en la mina de fosfatos de Riecito, Estado Falcón- Venezuela mediante la extracción secuencial de Tessier*. (Tesis de grado). Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Audemard, F. (1995). *La Cuenca Terciaria de Falcón, Venezuela noroccidental: síntesis estratigráfica, génesis e inversión tectónica*. FUNVISIS. Caracas. 18 p.
- Barros, H. (2016). *Preparación de muestras y medidas de laboratorio por Espectrometría Gamma y TXRF. LFN-USB*. 5p.
- Baskaran, M. (Ed.). (2011). *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Bentor, Y. (1980). Phosphorites-The unsolved problem. *The society of economic paleontologist and mineralogist*, 29, 3-18p.
- Beretka, J., 1990. *The current state of utilization of phosphogypsum in Australia*. In: Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum, Orlando, FL, FIPR Pub. No. 01-060-083, Vol. 2, pp. 394-401

- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2007). *Contaminant geochemistry*. Springer.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. M., & Lundstrom, C. C. (2003). Introduction to U-series geochemistry. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 52(1), 1-21.
- Burnett, W., Elzerman, A. (2001). Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of environmental radioactivity*, 54, 27-51.
- Carreño, J. (2008). *Diseño de escombreras de la mina de roca fosfática (Concesión Riecito), Cerro Riecito, Municipio Jacura, Estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Chang, R. (1998). *Química*. Mexico, Mexico D.F: Mcgraw-Hill. 910p.
- Collings, R. K. 1980. Phosphogypsum in Canada. In "Proceedings of the Symposium of Phosphogypsum" (D. P. Borris and P. W. Boody, eds.), Publ. 01-001-017, pp. 583-596. Florida Institute of Phosphate Research, Bartow, Florida.
- Cordell, D., Drangert, J., y White, S. (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, 292–305. doi: 10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.
- Duque, C. (2008). *Determinación de As, Ba, Cd, Hg, La, Mo y V en tejidos blandos y conchas de moluscos bivalvos en el estado Nueva Esparta (Trabajo Especial de Grado)*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

- Environmental Protection Agency (EPA). (1992). Potential uses of PG and associated risk.
- Feliciano et al. (2009). Radionuclides and heavy metal contents in phosphogypsum samples in comparison to Cerrado soils. *Poluicao do solo e qualidade ambiental*, seccion 6.
- Ferronskiĭ, V. & Poliakov, V. (2012). *Isotopes of the Earth's hydrosphere*. Dordrecht: Springer, p. 368-385.
- Fourati, A. and G. Faludi, 1988. *Changes in radioactivity of phosphate rocks during the process of production*. J. Radioanal. Nuclear Chem., 125: 287-293.
- E. García (Autora) y H. Barros (Tutor) (2015). *Metodología por FRRT para determinación elemental de suspensiones de sedimentos: Embalse de Matícora*. (Tesis de grado). Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- Gennari, R., Garcia, I., Medina, N., Silveira, M. (2011). Phosphogypsum analysis: total content and extractable element concentration. International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Belo Horizonte, MG, Brazil.
- Gimenez, M. (2015). *Evaluación de la utilización del fosfoyeso producido en la planta de ácido fosfórico del complejo petroquímico de Morón* (Tesis de maestría). Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
- Gonzalez de Juana, C., J.M. Iturralde y X. Picard. (1980). *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*. 3era. Edición. Editorial FONVIVES. Tomo I y II. Caracas. 1031 p.

- Guidry, J.J., C.E. Roessler, W.E. Bolch, J.T. McClave, C.C.Hewitt and T.E. Abel, 1990. *Radioactivity in foods grown on mined phosphate lands*. FIPR-Pub. No. 05-028-088, p. 141.
- Halliday, D., Resnick, R., Krane, K. (1996). *Fisica Vol.2*. Mexico: CECSA. 615-619p.
- Horton, T.R., R.L. Blanchard and S.T. Windham, 1988. *Along-term study of radon and airborne particulates at phosphogypsum stacks in central Florida*. Report No. EPA 20/5-88-021. Eastern Environmental Radiation Facility.
- Hull, C. D., y Burnett, W. C. (1996). Radiochemistry of Florida Phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 32(3), 213-238.
- Ivanovich, M., & Harmon, R. S. (1992). Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. 2.
- Khalil, N. F., Alnuaimi, N. M., and Mustafa, M. H. 1990. Agricultural uses of phosphogypsum on calcareous soils. In "Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum" (W. F. Chang, ed.), Publ. 01-060-083, pp. 333-447. Florida Institute of Phosphate Research, Bartow, Ronda.
- Klockenkamper, R. (1992). "Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis", *Anal. Chem.*, Vol 64; N° 23; 1992.
- Kobal, D., Brajnik, F., Kaluza and M. Vengust, 1990. *Radionuclides in effluent from coal mines, a coal-fired power plant, and a phosphate processing plant in Zasavje, Slovenia (Yugoslavia)*. Health Phys., 58: 81-85.
- Krane, K. (Segunda Edicion). *Introductory Nuclear Physics*. Estados Unidos, Oregon. 169-181p.

- Knoll, G. (2000). *Radiation Detection and measurement*. New York: Wiley.
- L xico Estratigr fico de Venezuela, 1997. Comit  Interfilial de Estratigraf a y Nomenclatura. Venezuela. PDVSA-Intevep. Tercera Edición.
- Liu, F., Liu, S., & Wang, C. (2015). *Limitations on the Activity Concentration of Mineral Processing Residues Used as Building Material*. In *Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VII)*. Proceedings of an International Symposium.
- Martinez, R (Autor) y Barros (Tutor) (2016). *Metodología de calibración en eficiencia de espectrometría gamma para diversas matrices* (Proyecto de grado). Universidad Simon Bolivar, Miranda, Venezuela.
- Manrique, J. (2009). *Determinacion de torio y uranio por espectrometría gamma en minerales pesados de sedimentos del rio Arizo, estado Bolivar, Venezuela*. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Martínez Gutiérrez, I. (2013). *Yacimientos de fosfatos: Origen, ubicaciones, aplicaciones de los derivados de fosfatos y diseño de una planta de tratamiento*.
- May, A., and Sweeney, J. W. 1983. Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles. *Rep. Invest. - US. Bur. Mines* 8776.
- Mazzilli, B., Palmiro, V., Saueia, C., Nisti, M.(2000). Radiochemical characterization of brazilian phosphogypsum. *Journal of environmental radioactivity*, 49, 113-122.
- Meyerhof, W. (1967). *Elements of nuclear physics*. McGraw-Hill inc., 1967.

- Middleton, G. (2003). *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers. 519p.
- Miyamoto, M. 1980. Phosphogypsum utilization in Japan. In "Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum" (D. P. Boms and P. W. Boody, eds.), Publ. 01-001-017, pp. 535-564. Florida Institute of Phosphate Research, Bartow, Florida.
- Muessig, K. W. (1978). The central Falcón igneous suite, Venezuela: Alkaline basaltic intrusions of Oligocene-Miocene age. *Geologie en Mijnbouw*, 57, 261-266.
- Nielson, Hugo; Sarudiansky, Roberto. *Minerales para la Agricultura en Latinoamérica*. CEPS, Centro de Estudios para la Sustentabilidad, 2005.
- Rentería-Villalobos, M., Vioque, I., Mantero, J., & Manjón, G. (2010). Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 193-203.
- Pansu, M., & Gautheyrou, J. (2007). *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Science & Business Media.
- Shiowatana, J., McLaren, R. G., Chanmekha, N., & Samphao, A. (2001). Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *Journal of environmental quality*, 30(6), 1940-1949.
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T. (Quinta Edición). *Principios de analisis instrumental*. España, Madrid: Mcgraw-Hill. 878p.

- Tayibi, H., Gascó, C., Navarro, N., López-Delgado, A., Choura, M., Alguacil, F. J., & López, F. A. (2011). *Radiochemical characterization of phosphogypsum for engineering use*. *Journal of Environmental Protection*, 2(2), 168.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Upv.es. (2016). Método operativo. Difractómetro de rayos X. Upv.es. Recuperado 14 de mayo del 2017, a partir de: http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.html
- White, M (2013). *Geochemistry*. Nueva York, Estados Unidos: Willey-Blackwell. 557p.
- White, W. M. (2015). *Isotope geochemistry*. John Wiley & Sons.