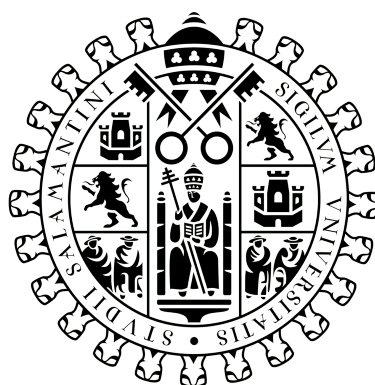


# Trabajo Fin de Máster

## Estudio de la evolución temporal de las concentraciones de $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$ en acuíferos de la provincia de Salamanca

María Mayoral Yagüe

Febrero de 2025



VNiVERSIDAD  
D SALAMANCA

Tutor:

David Borrego Alonso

Departamento de Física Fundamental  
Máster Interuniversitario de Física Nuclear  
Universidad de Salamanca



## AUTORIZACIÓN

Dr. David Borrego Alonso, Personal investigador de la Universidad de Salamanca, autoriza la presentación del Trabajo de Fin de Máster titulado “Estudio de la evolución temporal de las concentraciones de  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  en acuíferos de la provincia de Salamanca”, realizado bajo su dirección por D<sup>a</sup>. María Mayoral Yagüe.

Salamanca, a fecha de firma electrónica.

Fdo.: David Borrego Alonso



## Resumen

En la actualidad, el uso de recursos de agua subterránea es esencial para el abastecimiento de agua dulce a la población. Ante la creciente demanda de estas aguas, es crucial garantizar la calidad y disponibilidad de este recurso. Por ello, el objetivo de este proyecto es estudiar la evolución temporal de las concentraciones de  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  en acuíferos de la provincia de Salamanca a lo largo de seis meses, con el propósito de determinar las variaciones que se producen en el recurso. Con este fin, se han recogido un total de 59 muestras de agua, procedentes de 10 puntos de la provincia de Salamanca, las cuales han sido preparadas en el laboratorio para llevar a cabo posteriormente el análisis de las mismas a partir de la espectrometría  $\alpha$ . Los datos extraídos sobre las variaciones en la concentración de uranio total y en la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , se pueden emplear como un indicador indirecto de las condiciones de reducción y oxidación de las aguas subterráneas, lo que ha permitido identificar como factores tales como la permeabilidad, las precipitaciones o el uso que se hace del recurso, pueden tener un efecto directo en las condiciones del acuífero. Además, aunque los puntos analizados pertenecen a dos masas de agua, este estudio revela una heterogeneidad hidrogeológica en la zona, lo que pone de manifiesto la necesidad de realizar una caracterización de cada punto de forma individual, ya que se muestra que no es posible caracterizar una masa de agua a partir de un número reducido de puntos.

**Palabras clave:** agua subterránea, uranio, concentración de actividad, relación de actividad, espectrometría  $\alpha$ .

## Abstract

Nowadays, the use of groundwater resources is essential for the supply of freshwater to the population. Given the increasing demand for groundwaters, it is crucial to ensure the quality and availability of this resource. For this reason, the objective of this project is to study the temporal evolution of the concentrations of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in aquifers in the province of Salamanca for six months, with the aim of determining the variations that take place in the resource. To this end, a total of 59 water samples were collected from 10 sampling points in the province of Salamanca, which were prepared in the laboratory for subsequent analysis obtained from  $\alpha$  spectrometry. The data obtained on the variations in total uranium concentrations and the activity ratio between  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  can be used as an indirect indicator of the redox conditions of the groundwaters, allowing the identification of factors such as permeability, precipitation or resource usage that can directly affect the conditions of the aquifer. Furthermore, although the sampling points that have been analyzed belong to two water bodies, this study reveals a hydrogeological heterogeneity in the area, highlighting the need to characterize each point individually, as it is demonstrated that it is not possible to characterize a water body based on a small number of points.

**Keywords:** groundwater, uranium, activity concentration, activity ratio,  $\alpha$  spectrometry.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Radiactividad ambiental</b>	<b>3</b>
2.1. Origen de la radiactividad ambiental	3
2.1.1. Origen natural	3
2.1.2. Origen antropogénico	5
2.2. Protección Radiológica	5
<b>3. Física del uranio</b>	<b>7</b>
3.1. Elemento e isótopos naturales	7
3.2. Desintegración $\beta^-$	7
3.3. Desintegración $\alpha$	8
3.3.1. Emisiones $\alpha$ principales de los isótopos naturales de uranio	10
3.4. Relaciones isotópicas entre el $^{235}\text{U}$ y el $^{238}\text{U}$ y el $^{234}\text{U}$ y el $^{238}\text{U}$	11
3.5. Movilización del uranio de la roca a las aguas subterráneas	12
3.6. El uranio como indicador ambiental	12
<b>4. Espectrometría de partículas <math>\alpha</math> de los isótopos de uranio</b>	<b>15</b>
4.1. Interacciones partículas $\alpha$	15
4.2. Espectrometría de partículas $\alpha$	16
4.2.1. Características de la espectrometría de partículas $\alpha$	16
4.3. Sistemas de medida	17
4.3.1. Especificaciones del sistema	18
<b>5. Diseño del estudio de concentraciones de <math>^{234}\text{U}</math> y <math>^{238}\text{U}</math></b>	<b>21</b>
5.1. Selección de los puntos de muestreo	22
5.2. Contexto hidrogeológico de los puntos de captación	24
5.3. Precipitaciones	26
5.3.1. Estaciones meteorológicas	26
5.4. Caracterización de los puntos de captación	27
5.4.1. Cabrerizos (Parque de la Cruz), CBR01	28
5.4.2. Cabrerizos(Camino de los Moriscos), CBR02	28
5.4.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01	28
5.4.4. Valdelosa, VLD01	28
5.4.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01	28
5.4.6. Boada, BDA01	29
5.4.7. La fuente de San Esteban, FNT01	29
5.4.8. Martín de Yeltes, MRT	29
5.4.9. Sancti-Spiritus, SNC01	29
5.4.10. Cabrillas(La Vega), VGA01	29
5.5. Frecuencia y diseño de los muestreos	29
<b>6. Procedimiento experimental</b>	<b>31</b>
6.1. Muestreo y pretratamiento	31
6.2. Separación radioquímica	32
6.2.1. Filtración, marcado y precipitación	33

6.2.2. Extracción Cromatográfica . . . . .	35
6.3. Electrodeposición . . . . .	37
6.3.1. VYNS . . . . .	40
6.4. Torio . . . . .	40
6.5. Medidas por espectrometría de partículas $\alpha$ . . . . .	41
6.6. Análisis mediante espectrometría de partículas $\alpha$ . . . . .	42
6.7. Prueba t Student . . . . .	44
<b>7. Resultados</b>	<b>45</b>
7.1. Masa de agua de Salamanca . . . . .	45
7.1.1. Cabrerizos (Parque de la Cruz), CBR01 . . . . .	45
7.1.2. Cabrerizos (Sondeo junto a depósito), CBR02 . . . . .	45
7.1.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01 . . . . .	46
7.1.4. Valdelosa, VLD01 . . . . .	46
7.1.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01 . . . . .	47
7.2. Masa de agua La Fuente de San Esteban . . . . .	47
7.2.1. Boada, BDA01 . . . . .	47
7.2.2. La Fuente de San Esteban, FNT01 . . . . .	48
7.2.3. Martín de Yeltes, MRT01 . . . . .	48
7.2.4. Sancti-Spiritus, SNC01 . . . . .	48
7.2.5. Cabrillas (La Vega), VGA01 . . . . .	49
<b>8. Discusión</b>	<b>51</b>
8.1. Puntos de captación de la masa “Salamanca” . . . . .	51
8.1.1. Cabrerizos (Parque de la cruz), CBR01 . . . . .	51
8.1.2. Cabrerizos (Sondeo junto a depósito), CBR02 . . . . .	53
8.1.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01 . . . . .	54
8.1.4. Valdelosa, VLD01 . . . . .	55
8.1.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01 . . . . .	56
8.2. Puntos de captación de la masa “La Fuente de San Esteban” . . . . .	58
8.2.1. Boada, BDA01 . . . . .	58
8.2.2. La Fuente de San Esteban, FNT01 . . . . .	60
8.2.3. Martín de Yeltes, MRT01 . . . . .	61
8.2.4. Sancti-Spiritus, SNC01 . . . . .	63
8.2.5. Cabrillas (La Vega), VGA01 . . . . .	64
8.3. Masas de agua . . . . .	66
8.3.1. Masa de agua “Salamanca” . . . . .	67
8.3.2. Masa de agua “Fuente de San Esteban” . . . . .	68
8.4. Formaciones hidrogeológicas . . . . .	69
<b>9. Conclusiones</b>	<b>71</b>

# 1. Introducción

El agua dulce es un recurso indispensable para la supervivencia de la vida humana. Sin embargo, de todo el agua presente en el planeta Tierra, solo el 3% se trata de agua dulce. De esta cantidad, aproximadamente el 69% se encuentra en forma de nieve y hielo permanente, un 1% proviene de aguas superficiales, y el 30% se corresponde con aguas subterráneas [15]. Estas aguas subterráneas, “que se encuentran bajo la superficie del suelo en la zona de saturación y en contacto directo con el suelo o subsuelo” [51] constituyen una de las principales fuentes de abastecimiento y reservas de agua, no solo para el consumo humano directo, sino también para actividades esenciales como la agricultura y la ganadería. Se estima que alrededor de la mitad del agua potable disponible en la Tierra proviene de acuíferos [15], o lo que es lo mismo, de formaciones geológicas que poseen una permeabilidad y una porosidad tales que son capaces de permitir el almacenamiento y la extracción de grandes cantidades de aguas subterráneas [52].

A medida que avance el cambio climático, se prevé que el uso de aguas subterráneas aumente debido al aumento en la frecuencia y la intensidad de las sequías [16]. Este escenario hace que el monitoreo y estudio de estas aguas sea cada vez más necesario, dado el papel fundamental que juegan en el abastecimiento de agua. Así, llevar a cabo estudios sobre estas aguas y su evolución en el tiempo es esencial.

En particular, una de las principales preocupaciones relacionadas con las aguas subterráneas es la radiactividad natural derivada del contacto directo entre el agua y las formaciones rocosas. Así, esta radiactividad natural procede de la desintegración de los radionucleidos que forman parte de las cadenas de desintegración natural:  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , y del  $^{40}\text{K}$ . Estos elementos radiactivos se encuentran presentes en diversos sistemas como el agua, las rocas y los sedimentos, y su comportamiento está influenciado por factores físico-químicos [6] que afectan de manera diferente a sus isótopos naturales. Esta característica convierte a los isótopos de uranio en unos valiosos indicadores ambientales, utilizados en numerosos estudios para monitorear la calidad del agua en acuíferos y para evaluar distintos procesos, como por ejemplo, el flujo del agua.

A lo largo de las últimas décadas, diversos estudios han tratado la caracterización y el análisis de los acuíferos a través de distintos métodos. Estudios previos han demostrado como las concentraciones de uranio en las aguas subterráneas pueden aportar información sobre las condiciones del acuífero. Por ejemplo, el estudio *Large-Scale Uranium Contamination of Groundwater Resources in India* investigó la presencia de uranio en las aguas subterráneas de India, cuantificando la cantidad de uranio y ayudando a identificar factores que contribuyen a las altas concentraciones de uranio en estas aguas. En este caso, los datos obtenidos se comprenden a partir de factores geológicos, hidroquímicos y antropogénicos [5]. Otro estudio, *Groundwater Uranium Origin and Fate Control in a River Valley Aquifer*, evaluó las concentraciones de uranio en un acuífero de gravas cuaternarias y analizó los procesos hidrogeoquímicos responsables de la transferencia de uranio en el sistema. Se identificaron reservorios de uranio y se estudió cómo factores como la geoquímica, la mineralogía y las condiciones hidrogeoquímicas afectan la acumulación y movilidad del uranio en el acuífero [3].

En un contexto más cercano, el estudio *Natural radionuclides behaviour in drinking groundwaters from Castilla y León, Spain* caracterizó radiológicamente las aguas subterráneas de la región de Castilla y León destinadas al consumo humano. Los resultados mostraron una notable variabilidad geográfica en las concentraciones de uranio, lo que pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo una vigilancia para garantizar la calidad del agua potable y proteger la salud pública [7]. De manera similar, en el acuífero Continental Intercalaire, ubicado en el Sahara argelino-tunecino, se estudió el comportamiento de los isótopos de uranio en aguas subterráneas, con el objetivo de identificar los reservorios y las condiciones oxidativas y reductoras, así como los caminos preferenciales de flujo en el área de descarga [2].

A pesar de los avances que ha supuesto en el conocimiento los estudios previos realizados, la mayoría de estos trabajos de investigación se centraron en medidas únicas de las concentraciones de los isótopos de uranio en el agua y no en la evolución que se produce en estos niveles a lo largo del tiempo. Esta falta de conocimiento es la que ha motivado la realización de este proyecto, con el fin de poder caracterizar lo que sucede en las aguas, no solo de forma puntual, sino a lo largo de los meses, analizando si se producen variaciones significativas en las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio en las mismas y en el caso de que así sea, identificar los factores que provocan dichos cambios. Así, en este proyecto se estudiará la evolución que se produce en las concentraciones de actividad de los isótopos naturales de uranio en las aguas subterráneas de 10 puntos de muestreo de la provincia de Salamanca, correspondientes a dos masas de agua distintas, durante seis meses, lo que supone un total de 59 muestras recogidas, preparadas y analizadas. Estas masas de agua son las unidades básicas de gestión y hacen referencia a volúmenes de aguas subterráneas en un acuífero o en varios acuíferos que están diferenciadas de una forma clara, de acuerdo con los criterios de la Directiva Marco del Agua [53].

En este manuscrito se describe el estudio realizado. En primer lugar, se presenta un marco teórico, para lo cual se inicia con la descripción de la radiactividad ambiental y la protección radiológica necesaria para mitigar los riesgos. A continuación, se presenta al elemento clave de este proyecto: el uranio, junto con sus isótopos naturales radiactivos y sus principales emisiones y las relaciones isotópicas entre ellos. Además, se describe el decaimiento  $\alpha$ , que supone la base de este proyecto, y cómo se moviliza el uranio a la roca, sirviendo de indicador ambiental. Posteriormente, se trata la espectrometría  $\alpha$ , para la cual se presentan las características de la técnica y los sistemas empleados. En la siguiente sección, se muestra cómo se ha realizado el diseño del estudio, al que le prosigue una explicación detallada del procedimiento experimental llevado a cabo para cada una de las muestras, desde el propio muestreo hasta las medidas y análisis realizados, lo que lleva a presentar los resultados obtenidos para las 59 muestras, así como una discusión e interpretación de los mismos.

## 2. Radiactividad ambiental

“La radiactividad es la característica de ciertos átomos inestables (radionúclidos) de liberar espontáneamente radiación nuclear, generalmente en forma de partículas  $\alpha$  o  $\beta$ , frecuentemente acompañadas de rayos  $\gamma$ . Esta radiación se genera cuando el núcleo sufre una desintegración radiactiva y se transforma en un isótopo distinto, que puede ser radiactivo (inestable) o no radiactivo (estable) según su cantidad de protones y neutrones. El núcleo resultante, conocido como “núcleo hijo”, normalmente pertenecerá a un elemento químico diferente al del isótopo original” [38].

### 2.1. Origen de la radiactividad ambiental

La radiactividad ambiental tiene dos fuentes: una es natural y la otra es artificial, a menudo denominada antropogénica.

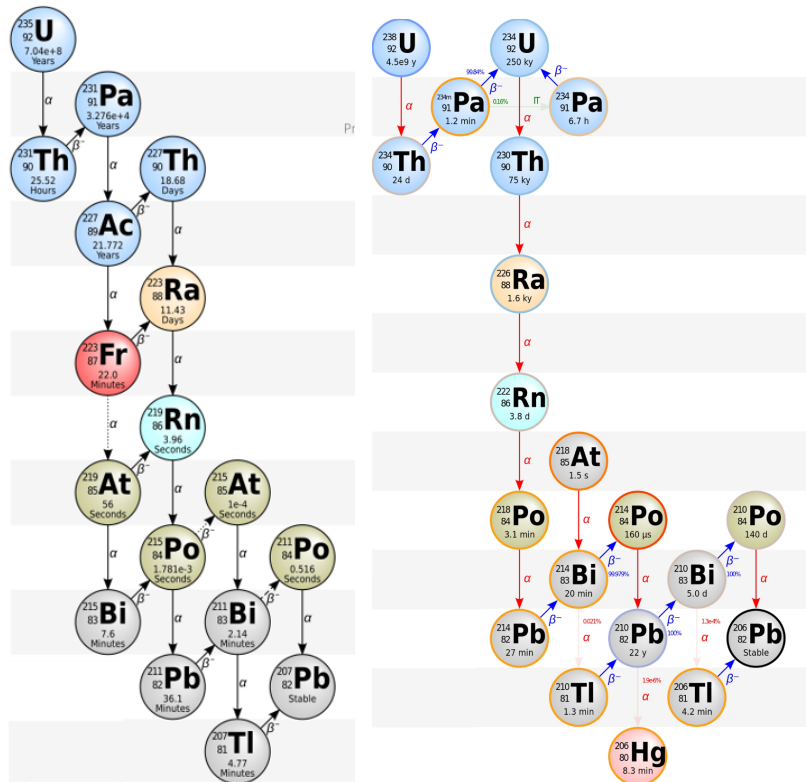
#### 2.1.1. Origen natural

- En la corteza terrestre se encuentran radionucleidos como el  $^{238}\text{U}$ , el  $^{235}\text{U}$ , el  $^{232}\text{Th}$  y el  $^{40}\text{K}$ , cuyo origen se remonta a la creación del sistema solar. Estos radionúclidos poseen semividas muy largas:  $4.47 \cdot 10^9$  años,  $0.740 \cdot 10^9$  años,  $14 \cdot 10^9$  años y  $1.25 \cdot 10^9$  años [50], respectivamente, lo que permite su presencia en la composición interna de la Tierra, cuya formación se remonta a hace 4.543 miles de millones de años.

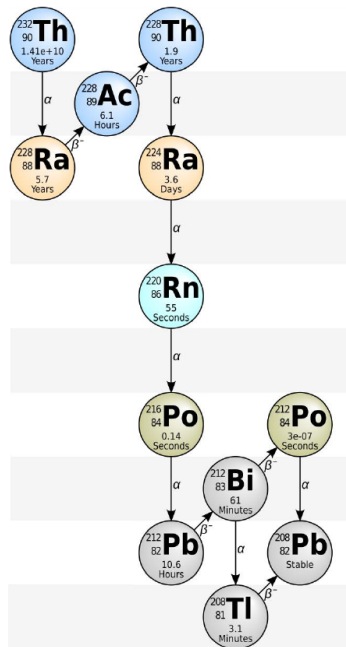
El  $^{232}\text{Th}$ , el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , encabezan tres de las cadenas de desintegración naturales. Cuando se habla de una cadena de desintegración, se hace referencia a una secuencia de reacciones nucleares, que consisten en la desintegración de un radionúclido, al que se le conoce como núcleo padre, en una serie de radionúclidos hijos, hasta llegar a un núcleo estable. En el momento en el que se alcanza este núcleo, esta secuencia finaliza, ya que a partir de este no se producen más desintegraciones radiactivas.

- Los rayos cósmicos suponen la otra fuente de radiación natural ambiental. Se tratan de partículas subatómicas, principalmente protones y núcleos de helio, que poseen energías muy elevadas y cuyo origen se remonta al espacio exterior. Así, se encuentran radionucleidos en la naturaleza que se forman como consecuencia de la interacción de estos rayos cósmicos con núcleos presentes en la Tierra. Este es el caso del  $^{14}\text{C}$ , que se forma cuando los neutrones de los rayos cósmicos interactúan con núcleos de  $^{14}\text{N}$ , o del  $^7\text{Be}$  que aparece como consecuencia de la interacción de los rayos cósmicos con núcleos de  $^{14}\text{N}$  o  $^{16}\text{O}$ , otros ejemplos de radionúclidos de origen cosmogénico son el  $^{26}\text{Al}$  o el  $^{36}\text{Cl}$ .

La Figura 1 muestra las tres cadenas de desintegración naturales que se mencionaron anteriormente.



(a) Cadena de desintegración de la serie de los actínidos (b) Cadena de desintegración de la serie del uranio



(c) Cadena de desintegración de la serie del torio

Figura 1: Tres cadenas de desintegración naturales. Imágenes extraídas de [9]

### 2.1.2. Origen antropogénico

Además del origen natural, el hombre también es causante de la presencia de radionucleidos en el medio ambiente a partir de actividades como la industria nuclear, la medicina o las pruebas nucleares realizadas para bombas y armas nucleares a partir de los años 50. Entre estos radionucleidos de origen artificial se encuentran el  $^{60}\text{Co}$ , el  $^{137}\text{Cs}$  o el  $^{241}\text{Am}$ . Además, el ser humano también es responsable de alterar las concentraciones de tritio o de  $^{14}\text{C}$  presentes en la naturaleza.

## 2.2. Protección Radiológica

La protección radiológica es una acción cuyo fin es proteger al medio ambiente y a las personas de los efectos perjudiciales que pueden aparecer como consecuencia de la exposición a radiaciones ionizantes [42], cuyo origen puede ser tanto artificial como natural. Los efectos de la radiación están vinculados a la dosis absorbida,  $D$ , que se define como el valor medio de la energía impartida a un volumen con masa  $dm$ ,  $D = d\bar{e}/dm$ , sin embargo, el riesgo biológico no depende exclusivamente de la deposición de la energía, por lo que se definen la dosis equivalente,  $H$ , y la dosis efectiva,  $H_E$ . La primera tiene en cuenta los efectos que producen las mismas dosis absorbidas como consecuencia de radiaciones de distinto tipo, mientras que la segunda tiene en cuenta la sensibilidad de cada tejido y órgano, por lo que mide el riesgo global de exposición. Así, el concepto de dosis es fundamental cuando se habla de protección radiológica, puesto que permite evaluar los posibles riesgos para la salud asociados a la exposición.

Cuando la dosis supera ciertos límites, la radiación puede afectar el funcionamiento de tejidos y/u órganos, pudiendo producir efectos agudos tales como enrojecimiento de la piel, caída de cabello, quemaduras... Estos efectos son más graves a dosis elevadas y tasas de dosis más altas. En cambio, si la dosis de radiación es baja y/o se administra durante un período prolongado, baja tasa de dosis, el riesgo se reduce, ya que aumenta la posibilidad de que el daño se repare, aunque existe el riesgo de efectos a largo plazo. Estos efectos no ocurrirán necesariamente, pero su probabilidad aumenta proporcionalmente con la dosis [45].

Existen varios organismos tanto nacionales como internacionales con competencias en materia de protección radiológica, entre los que se encuentran la ICRP (Comisión Internacional de Protección Radiológica), UNSCEAR (Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de las Radiaciones Atómicas), OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica) o el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN. En España, la Unión Europea a través del tratado de EURATOM, establece la normativa sobre protección radiológica que se les exige a los estados que forman parte de la Unión Europea.

Como este proyecto se centra en el estudio de acuíferos que pueden ser usados como fuentes de aguas de consumo humano, se pondrá el foco en el área de la protección radiológica que dictamina las propiedades que han de tener estas aguas para ser aptas para el consumo. En España, los criterios técnicos-sanitarios de calidad que han de poseer las aguas de consumo, su control y suministro, están estipulados en el Real Decreto 3/2023 [17]. En el Anexo I de este decreto se establece que para considerar un agua como apta para el consumo sus valores de actividad beta resto no pueden superar los 1.0 Bq/L, mientras que los valores de actividad alfa total deberán ser inferiores a 0.1 Bq/mL. Asimismo, la dosis indicativa, DI, ha de ser inferior a 0.1 mSv, definiéndose la dosis indicativa como “la dosis efectiva comprometida por un año de ingesta debida a todos los radionúclidos cuya presencia se haya detectado en agua de consumo, ya sean de

origen natural o artificial, excluidos el tritio, el potasio-40, el radón y los productos de desintegración del radón de vida corta” [17]. La determinación de la dosis indicativa se realiza suponiendo que para un adulto medio el consumo de agua anual es de 730 L, dos litros al día. Para su cálculo se tienen en cuenta tanto las concentraciones de radionucleidos medidos, como los coeficientes de las dosis que se recogen en la Tabla A de dicho Anexo I.

<b>Radionúclido Artificial</b>	<b>Concentración derivada [Bq/L]</b>	<b>Radionúclido Natural</b>	<b>Concentración derivada [Bq/L]</b>
$^{14}\text{C}$	240	$^{238}\text{U}$	3.0
$^{90}\text{Sr}$	4.9	$^{234}\text{U}$	2.8
$^{239}\text{Pu}$	0.6	$^{226}\text{Ra}$	0.5
$^{240}\text{Pu}$	0.6	$^{228}\text{Ra}$	0.2
$^{241}\text{Am}$	0.7	$^{210}\text{Pb}$	0.2
$^{60}\text{Co}$	40	$^{210}\text{Po}$	0.1
$^{134}\text{Cs}$	7.2		
$^{137}\text{Cs}$	11		
$^{131}\text{I}$	6.2		

Tabla 1: TABLA A ANEXO I

Se considera entonces que un agua es apta para el consumo cuando se cumple que

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\text{med})}{C_i(\text{der})} \leq 1 \quad (1)$$

ya que el cumplimiento de la desigualdad anterior es equivalente a que la dosis indicativa, DI, sea inferior a 0.1 mSv. En dicha expresión,  $n$  hace referencia al número de radionucleidos que han sido detectados,  $C_i(\text{med})$  la concentración de actividad que se ha medido para el radionucleido  $i$ , y  $C_i(\text{der})$  la concentración derivada del radionucleido  $i$ .

Todos los radionúclidos naturales que contribuyen a la dosis indicativa, a excepción del  $^{228}\text{Ra}$ , forman parte de la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$ . En Castilla y León, el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  son los principales contribuyentes a la dosis [7], además de ser unos indicadores ambientales sobre las propiedades físico-químicas de los acuíferos en los que están presentes. Por ello, el enfoque del estudio se centrará en estos dos isótopos de uranio. Cabe destacar que, aunque estos dos isótopos de uranio son los mayores contribuyentes a la dosis debido principalmente a su concentración derivada, estos no son los más tóxicos ni los que suponen un mayor riesgo para la salud. Así, si se define la toxicidad de un radionúclido como “la capacidad del núclido de causar daño, debido a sus radiaciones emitidas, cuando es incorporado en un cuerpo”; se concluye que radionucleidos naturales como el  $^{210}\text{Pb}$ , el  $^{210}\text{Po}$ , el  $^{226}\text{Ra}$  o el  $^{228}\text{Ra}$ , son más tóxicos y por tanto más peligrosos para el ser humano que los isótopos naturales del uranio [44].

### 3. Física del uranio

Puesto que este trabajo se va a centrar en el estudio del uranio, se considera importante presentar a dicho elemento.

#### 3.1. Elemento e isótopos naturales

El uranio es un elemento químico que se representa a través del símbolo **U** y cuyo número atómico es el 92. Este elemento presenta tres isótopos naturales: el  $^{234}\text{U}$ , el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , siendo los tres emisores  $\alpha$ , lo que se traduce en que los tres, durante la desintegración radiactiva, emiten partículas  $\alpha$ , es decir, núcleos que poseen dos neutrones y dos protones,  $^4_2\text{He}$ .

El  $^{238}\text{U}$  es el más abundante en la naturaleza, ya que supone aproximadamente el 99.28 % del uranio natural, mientras que el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{234}\text{U}$ , solamente suponen el 0.72 % y el 0.0055 %, respectivamente.

Tal y como se mencionó previamente, el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  encabezan dos de las cadenas de desintegración naturales. Si se presta atención a las cadenas de desintegración de la Figura 1 se puede apreciar que los decaimientos que tienen lugar son  $\alpha$  y  $\beta^-$ . El por qué de la alternancia de este tipo de emisiones radica en la necesidad de los núcleos de alcanzar la estabilidad a través del ajuste de su masa y de la relación entre neutrones y protones: la emisión  $\alpha$  se produce en núcleos pesados, que al emitir una partícula  $\alpha$ , consiguen reducir su masa; sin embargo, cuando se producen este tipo de desintegraciones, los núcleos hijo alcanzan un desajuste en la proporción de neutrones y protones, que es compensada con decaimientos del tipo  $\beta^-$ , ya que estos últimos transforman un neutrón en un protón, sin alterar la masa del núcleo, pero variando su número atómico.

Es conveniente para entender lo expresado en el párrafo anterior, comprender lo que sucede en los dos tipos de desintegración mencionados, por lo que se procede a explicar lo que ocurre en un proceso de desintegración  $\beta^-$  y en uno de desintegración  $\alpha$ . El tipo  $\beta^-$  se mencionará de forma más breve, mientras que para la desintegración  $\alpha$  se entrará más en detalle, ya que es este proceso se usará para la detección de los isótopos de uranio.

#### 3.2. Desintegración $\beta^-$

Las desintegraciones  $\beta^-$  se dan en núcleos que poseen un exceso de neutrones mediante la emisión espontánea de un electrón. Si se representa al núcleo padre como  $^A_Z X$ , entonces ocurre lo siguiente



en este proceso lo que sucede realmente es que un neutrón se convierte en un protón emitiendo un electrón y un antineutrino



Se define entonces la energía neta liberada,  $Q$ , como la diferencia de masas, que es equivalente a la diferencia de energías de enlace

$$Q = m_X c^2 - m_Y c^2 \quad (4)$$

donde  $m_X$  hace referencia a la masa del núcleo padre,  $m_Y$  a la del núcleo hijo.

Teniendo en cuenta la conservación de la energía, se puede expresar la energía neta liberada como la suma de las energías cinéticas de las partículas liberadas

$$Q = T_\beta^- + T_{\bar{\nu}^e} + T_Y \quad (5)$$

Así, si se cumple que  $T_Y \approx 0$ , la energía cinética máxima del electrón se dará cuando  $T_{\bar{\nu}^e} = 0$  y la mínima cuando  $T_{\bar{\nu}^e} = Q$ , lo que supone la aparición de un espectro continuo para el electrón en el que su energía cinética varía entre 0 y  $Q$ .

### 3.3. Desintegración $\alpha$

En una desintegración  $\alpha$ , lo que sucede es que un núcleo atómico,  ${}^A_Z X$ , emite una partícula  $\alpha$ , es decir, un núcleo de la forma  ${}^4_2 \text{He}$ , dando lugar a un nuevo núcleo que posee dos protones y dos neutrones menos que el núcleo original,  ${}^{A-4}_{Z-2} Y$ . Esto es:



Este tipo de procesos ocurren como consecuencia de la repulsión coulombiana: la partícula  $\alpha$  consigue atravesar la barrera de potencial a través del efecto túnel, lo que hace que esta escape del núcleo [21].

A partir de la expresión (6) y asumiendo que el núcleo padre no está excitado, se aplica la conservación de energía

$$m_X c^2 = m_\alpha c^2 + T_\alpha + m_Y c^2 + T_Y \quad (7)$$

donde  $m_X$  hace referencia a la masa del núcleo padre,  $m_Y$  a la del núcleo hijo,  $T_Y$  es la energía cinética del núcleo hijo y  $T_\alpha$  es la energía cinética de la partícula alfa.

Del mismo modo, se aplica la conservación del momento, obteniéndose que:

$$0 = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_Y \quad (8)$$

La energía neta liberada en este proceso, de acuerdo con lo expresado en la ecuación 4, se corresponde con

$$Q = m_X c^2 - m_\alpha c^2 - m_Y c^2 \quad (9)$$

donde  $m_X$  hace referencia a la masa del núcleo padre,  $m_Y$  a la del núcleo hijo y  $m_\alpha$  es la masa de la partícula  $\alpha$ .

Esta energía neta liberada se puede expresar en función de las energías cinéticas como

$$Q = T_\alpha + T_Y \quad (10)$$

Se tratan la energía y el momento de forma clásica. Esto se debe a que la energía de la masa en reposo de los núcleos es mucho mayor que la energía disponible, ya que esta última será de unos cuantos MeV, mientras que el núcleo hijo tendrá en torno a 200 nucleones, siendo la masa en reposo de cada nucleón superior a los 900 MeV. Así, se aplica la forma clásica para la energía, pudiendo expresar la energía neta liberada como

$$Q = T_\alpha + \frac{P_Y^2}{2m_Y} = T_\alpha + \frac{P_Y^2}{2m_\alpha} \frac{m_\alpha}{m_Y} = T_\alpha \left(1 + \frac{m_\alpha}{m_Y}\right) \quad (11)$$

A partir de la ecuación anterior, se puede representar la energía cinética de la partícula  $\alpha$  como

$$T_\alpha = Q \left(1 + \frac{m_\alpha}{m_Y}\right)^{-1} \approx Q \left(1 + \frac{4}{A}\right)^{-1} \sim Q \left(1 - \frac{4}{A}\right) \quad (12)$$

Si se toma como referencia el  $^{234}\text{U}$ , uno de los isótopos de uranio estudiados, se tiene entonces que un número másico  $A = 234$ , de forma que

$$T_\alpha \sim Q \left(1 - \frac{4}{A}\right) \approx 0.983Q \quad (13)$$

Puesto que la energía neta liberada se reparte entre el núcleo hijo, Y, y la partícula  $\alpha$ , esto supone que en este caso, más del 98 % de esta energía liberada se transfiere a la partícula  $\alpha$ . El resto, un porcentaje inferior al 2 % es transferido al núcleo hijo y es lo que se conoce como energía de retroceso. Esta energía de retroceso será fundamental para comprender posteriormente el desequilibrio entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ .

### 3.3.1. Emisiones $\alpha$ principales de los isótopos naturales de uranio

Este proyecto se centra en el estudio de los isótopos naturales de uranio en aguas subterráneas, a partir de las emisiones  $\alpha$  de los mismos. Con este fin y a efectos de poder caracterizar correctamente las muestras evaluadas, es imprescindible conocer las principales emisiones de los radioisótopos estudiados. A tal efecto, se muestran en la Tabla 2 las principales emisiones de dichos radionúclidos, incluyendo la energía correspondiente a cada una de estas emisiones y la probabilidad de dicha emisión. Estos valores son los que serán empleados a la hora de llevar a cabo el análisis de las medidas realizadas.

Isótopo	$E$ [keV]	$I$ [%]
$^{238}\text{U}$	4151(5)	21(3)
$^{238}\text{U}$	4198(3)	79(3)
$^{235}\text{U}$	4153(3)	29.7(18)
$^{235}\text{U}$	4216.0(10)	6.10(19)
$^{235}\text{U}$	4219(6)	0.123(6)
$^{235}\text{U}$	4266(3)	0.23(3)
$^{235}\text{U}$	4283(3)	0.11(4)
$^{235}\text{U}$	4323	0.167(13)
$^{235}\text{U}$	4323.2(10)	3.58(20)
$^{235}\text{U}$	4357	0.21(13)
$^{235}\text{U}$	4364.6(8)	18.94(13)
$^{235}\text{U}$	4377	0.35(19)
$^{235}\text{U}$	4395.7(7)	57.8(4)
$^{235}\text{U}$	4415.1(8)	3.09(6)
$^{235}\text{U}$	4438.3(22)	0.25(3)
$^{235}\text{U}$	4502.9(11)	1.28(4)
$^{235}\text{U}$	4556.5(9)	3.82(6)
$^{235}\text{U}$	4597.7(7)	4.77(7)
$^{234}\text{U}$	4603.5(15)	0.20(1)
$^{234}\text{U}$	4722.4(14)	28.42(9)
$^{234}\text{U}$	4774.6(14)	71.38(16)

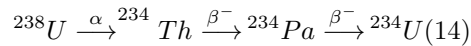
Tabla 2: Principales emisiones  $\alpha$  del  $^{234}\text{U}$ , el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  [37].

En la tabla que se acaba de presentar, Tabla 2, se puede apreciar que las emisiones de  $^{238}\text{U}$  son menos energéticas que las del  $^{235}\text{U}$ , que a su vez son menos energéticas que las del  $^{234}\text{U}$ , lo que supone que en un espectro de partículas  $\alpha$ , las emisiones del  $^{238}\text{U}$  se sitúan a la izquierda de las del  $^{235}\text{U}$  que a su vez se sitúa a la izquierda de las del  $^{234}\text{U}$ , ya que el canal se relaciona directamente con la energía, por lo que un valor mayor en el eje x, implica una mayor energía. Teniendo en cuenta que los tiempos de semivida del  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , y  $^{238}\text{U}$ , son  $2,46 \cdot 10^5$  años,  $0,740 \cdot 10^9$  años y  $4,47 \cdot 10^9$  años, [50] respectivamente, se puede ver que los radionucleidos con tiempos de semivida más altos emiten partículas menos energéticas que aquellos que poseen tiempos de semivida menores. Este patrón detectado llevó al desarrollo de la Ley de Geiger-Nuttall, que establece una relación entre la constante de decaimiento de un isótopo radiactivo y la energía de las partículas  $\alpha$  que emite.

### 3.4. Relaciones isotópicas entre el $^{235}\text{U}$ y el $^{238}\text{U}$ y el $^{234}\text{U}$ y el $^{238}\text{U}$

A la hora de realizar estudios enfocados en el uranio, es interesante además de conocer la cantidad de uranio total de la muestra, estudiar el cociente isotópico de la misma. La relación isotópica entre el  $^{235}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , se mantiene constante en sistemas que no han sido contaminados por actividades nucleares, presentando un valor de 0.04605(9). Esto deriva del hecho de que ambos encabezan dos cadenas de desintegración independientes, así como de que ambos son isótopos de un mismo elemento y por tanto presentan el mismo comportamiento químico. Es por este motivo, que en este estudio no se estudiará la evolución de esta relación.

El  $^{234}\text{U}$ , como se ha visto previamente, forma parte de la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$ : el  $^{238}\text{U}$  decae al  $^{234}\text{Th}$  a través de una desintegración  $\alpha$ , que a su vez decae al  $^{234}\text{Pa}$ , mediante una desintegración  $\beta^-$ , emitiendo un electrón. El  $^{234}\text{Pa}$  decae entonces a través de una desintegración  $\beta^-$ , de forma que se llega al  $^{234}\text{U}$ . Esto es



Así, en un sistema cerrado, en el cuál haya transcurrido el suficiente tiempo como para alcanzar el equilibrio secular entre el  $^{238}\text{U}$  y el  $^{234}\text{U}$ , se observa que el *ratio* de actividad de ambos isótopos es igual a la unidad. El equilibrio secular se refiere al hecho de que la tasa de desintegración del núcleo hijo, en este caso el  $^{234}\text{U}$ , sea igual a la del núcleo padre,  $^{238}\text{U}$ . Esta situación se presenta cuando la semivida del padre es mucho mayor que la del isótopo hijo y cuando además ha transcurrido suficiente tiempo como para alcanzar este equilibrio. El tiempo necesario para alcanzar esta situación se determina a partir de las constantes de decaimiento:  $t_{eq.sec.} = \ln(\lambda_2/\lambda_1)/(\lambda_2 - \lambda_1)$ . Los valores de estas constantes para los núcleos mencionados son:  $\lambda(^{238}\text{U}) = 4.916 \cdot 10^{-18} s^{-1}$  y  $\lambda(^{234}\text{U}) = 89.47 \cdot 10^{-15} s^{-1}$  [50], lo que implica que esta situación de equilibrio se alcanza en los sistemas cerrados tras unos  $1.096 \cdot 10^{14}$  segundos, unos 3.47 millones de años, es decir, algo más de 14 semividas del  $^{234}\text{U}$ .

Sin embargo, en sistemas abiertos existen muchas situaciones en las que se rompe esta situación de equilibrio y donde este cociente isotópico está regulado por factores físicos. El efecto conocido como *retroceso alfa* afecta directamente a este desequilibrio entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , ya que el  $^{234}\text{U}$  forma parte de la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$ : cuando se produce una desintegración  $\alpha$ , en este caso del  $^{238}\text{U}$ , el núcleo hijo, el  $^{234}\text{Th}$ , sufre un desplazamiento en el sentido opuesto al que lo hace la partícula  $\alpha$ . Esto provoca que parte de los hijos que se han generado durante esa desintegración  $\alpha$  se expulsen del mineral en el que se encuentran, liberándose al entorno. Además, se favorece la posterior movilización de los núcleos hijos, ya que una parte de estos quedan atrapados en áreas cristalográficas dañadas dentro del mineral [34].

### 3.5. Movilización del uranio de la roca a las aguas subterráneas

El uranio se encuentra presente en las rocas que conforman la corteza terrestre, pudiendo liberarse al medio ambiente mediante procesos de lixiviación. Este fenómeno ocurre cuando el agua se infiltra y entra en contacto con las formaciones rocosas que contienen uranio, disolviendo y arrastrando el mineral, de forma que se facilita su transferencia hacia las aguas subterráneas. De este modo, el uranio, que inicialmente estaba contenido en las rocas, se transporta, contaminando los acuíferos.

Con el fin de comprender la transferencia del uranio y su presencia en las aguas subterráneas, es imprescindible tener en cuenta algunas propiedades químicas del mismo, ya que los estados de oxidación del uranio juegan un papel fundamental en la movilización del uranio en aguas subterráneas. Así, en cuanto a los estados de valencia, el uranio presenta dos estados de oxidación primarios: el U(IV), con carga +4, que es menos soluble y que suele formar compuestos cuya solubilidad es baja, y el U(VI), que es el que predomina en acuíferos oxigenados [43], con carga +6, más soluble en agua y que forma compuestos como los complejos de uranilo, ( $\text{UO}_2$ ), que son solubles y más móviles [24]. Esto hace que la cantidad de uranio presente en las aguas subterráneas sea muy sensible a las condiciones de reducción-oxidación [33] y a factores físico-químicos, lo que implica que una variación en estas condiciones suponga un cambio significativo en la cantidad de uranio total del agua: en condiciones oxidativas, el uranio se presenta principalmente en su forma hexavalente, uranilo  $\text{UO}_2^{2+}$ , que tal y como se acaba de mencionar es altamente soluble y móvil. Además, la presencia de carbonatos juega también un papel muy importante, ya que estos favorecen la formación de complejos solubles de uranilo, potenciando la liberación del uranio de las fases sólidas. Por otra parte, cuando nos encontramos en ambientes reductores, el uranio se reduce a su forma tetravalente, U(IV), la cual es insoluble y tiende a precipitar.

### 3.6. El uranio como indicador ambiental

El hecho de que el uranio esté presente en numerosos sistemas, como agua, rocas, sedimentos... y que su comportamiento se vea afectado por factores físico-químicos [6] que no afectan por igual a todos sus isótopos naturales, nos permite emplear este elemento como indicador ambiental.

Una de sus principales aplicaciones es emplearlo como indicador de las condiciones redox: en condiciones oxidativas, la presencia de ambos isótopos, el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  en el agua se favorece desde un punto de vista químico, lo que hace que aumente la concentración de uranio y que no se espere ningún fraccionamiento isotópico; mientras que bajo condiciones reductoras, se espera una mayor movilización del  $^{234}\text{U}$  respecto al  $^{238}\text{U}$ , puesto que se favorece físicamente al  $^{234}\text{U}$ , como consecuencia del retroceso alfa, lo que daría lugar a un coeficiente isotópico con un valor superior a uno. Así, este *ratio* proporcionaría de forma indirecta información sobre el sistema en estudio. Y por tanto, se puede emplear el uranio como indicador de ciertas propiedades del acuífero en estudio y del entorno del mismo. Extraer información, por ejemplo, de las condiciones oxidativas o reductoras, puede ofrecer pistas indirectas sobre la presencia de otros radionúclidos en el agua, lo que podría ser relevante para evaluar riesgos asociados a la contaminación radiactiva. Esto se debe a que, por ejemplo, en ambientes reductores se favorece la presencia de radionúclidos como el  $^{226}\text{Ra}$  o el  $^{228}\text{Ra}$  [49], ambos tóxicos para el ser humano.

Asimismo, el estudio de la relación de actividad entre los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  aporta información sobre la lixiviación o movilización del uranio cuando se producen interacciones con el agua subterránea. Este *ratio*, además, podría aportar información sobre el movimiento del agua a través de las rocas, así como de la interacción que esta sufre con los distintos materiales geológicos puesto que este coeficiente se ve afectado por condiciones como la litología, el clima o el alcance de las interacciones agua-roca [2]. Incluso, se podría emplear el uranio junto con otros elementos, como el torio, como método de datación de algunos sistemas. Además, cambios significativos en la concentración de uranio en zonas cercanas a la industria nuclear o en zonas en las que se lleva a cabo la minería de uranio servirían como indicadores de contaminación.

Se concluye entonces que los estudios cuantitativos de la cantidad de uranio presentes en las aguas subterráneas y del coeficiente isotópico entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  son indicadores de valiosa información sobre los acuíferos de estudio de forma que estos indicadores permiten no solo comprender mejor los sistemas de agua subterránea, sino también obtener datos indirectos sobre la posible presencia de otros radionúclidos, contribuyendo al monitoreo ambiental y a la gestión de estos recursos.



## 4. Espectrometría de partículas $\alpha$ de los isótopos de uranio

### 4.1. Interacciones partículas $\alpha$

Las partículas  $\alpha$ , tal y como se explicó previamente, son partículas que constan de dos protones y dos neutrones, y por tanto se conocen como partículas cargadas pesadas, poseen una masa de unos  $3.73 \text{ GeV}/c^2$  y una carga  $+2e$ . Esto provoca que la capacidad de penetración de estas partículas sea baja, lo que supone que se detengan al atravesar unos pocos centímetros en aire y que en la mayoría de sólidos su recorrido máximo no supere las 100 micras.

Este alcance, que se define como el espesor necesario para atenuar completamente la radiación, depende tanto del material en el que penetra la partícula  $\alpha$ , como de la energía de esta. En partículas cargadas, el principal método de pérdida de energía se produce a través de la interacción con los electrones orbitales de los átomos del material en el que penetran. Así, cuando se produce este tipo de interacción se puede provocar una excitación, en la que el electrón transiciona a un nivel energético mayor, o una ionización, que supone la eyección del electrón del átomo. Puesto que para que se produzcan tanto la excitación como la ionización es necesario que la partícula  $\alpha$  pierda energía, esta se irá frenando a medida que sufra interacciones. Si bien es cierto que necesita un gran número de interacciones para conseguir frenar por completo a este tipo de partículas, la cantidad de electrones en el medio es muy alta, lo que se traduce en que la partícula  $\alpha$  sufra un número elevado de interacciones por unidad de recorrido. La desviación que sufren estas partículas cargadas es prácticamente nula, por lo que se puede asumir una trayectoria recta, a lo largo de la cual la partícula pierde energía de forma continua [29] [21].

Sin embargo, esta pérdida de energía no es lineal, sino que depende de la velocidad de la partícula. El poder de frenado,  $S$ , es la magnitud que expresa esta pérdida de energía en función de la longitud recorrida, y depende de la velocidad de la partícula  $\alpha$ ,  $v$ , y de la densidad electrónica y el número atómico,  $n$  y  $Z$  del medio en el que penetra:

$$S = -\frac{dE}{dx} \propto \frac{nZ^2}{v^2} \quad (15)$$

Esto muestra que, cuanto menor sea la velocidad de la partícula, mayor será la pérdida de energía y como consecuencia, estas partículas perderán la mayor parte de su energía al final del recorrido, en lo que se conoce como Pico de Bragg.

## 4.2. Espectrometría de partículas $\alpha$

La energía de las partículas  $\alpha$  que se emiten durante un proceso de decaimiento es discreta y está bien definida, tal y como se mostró en la Ecuación (12), lo que permite identificar al núclido que la emite. Esto implica que el espectro de energía sería una delta de Dirac centrada en el valor de energía de la partícula emitida, sin embargo, al estudiar un espectro de este tipo, se observa que los picos no son una delta de Dirac, sino que poseen una distribución que es proporcional a la actividad, asimétrica. Esta distribución es de tipo gaussiano, con una cola a bajas energías. La función de respuesta del detector se ve reflejada directamente en esta distribución, de forma que la distribución gaussiana se debe a las pérdidas de energía electrónica y nuclear, mientras que la cola a bajas energías en el pico está originada principalmente por procesos de absorción.

La técnica de espectrometría se basa principalmente en la generación de un espectro característico a partir de la interacción radiación-detector, de forma que este espectro permite identificar la radiación que ha sido medida y la energía de la misma. Dentro de la espectrometría, se hacen diferenciaciones, dependiendo del tipo de radiación de estudio. Este trabajo se centra en la espectrometría de partículas  $\alpha$ , ya que los isótopos de estudio son todos emisores  $\alpha$  y se considera la técnica más óptima para el objetivo final de este proyecto, ya que, sin tener en cuenta los efectos de la separación radioquímica, es la que presenta unos límites de detección más bajos. Así, se emplea esta técnica para la caracterización y estudio del uranio presente en las muestras analizadas.

### 4.2.1. Características de la espectrometría de partículas $\alpha$

Esta técnica por lo general es monoelemental, ya que como se mencionó con anterioridad, las partículas  $\alpha$  tienen poco poder de penetración, lo que regula el método de preparación de las fuentes. Así, la espectrometría  $\alpha$  viene condicionada principalmente por dos factores: por un lado los sistemas de medida y por otro la preparación de la fuente, ya que es importante eliminar elementos cuyas emisiones puedan solaparse con las emisiones de los radioisótopos de estudio y disponer de un sustrato con un espesor pequeño, de ahí la necesidad de llevar a cabo la preparación de las muestras incluyendo una separación radioquímica. Esta separación radioquímica consiste en la separación secuencial de torio y uranio a través de una separación cromatográfica y precede a un proceso de electrodeposición. El procedimiento de toda esta preparación experimental se detalla más adelante en la Sección 6.

En cuanto a los sistemas de medida, algunas de las características principales y destacables de la espectrometría  $\alpha$  son el bajo fondo que presenta, proporcionando una alta sensibilidad de conteo, y los bajos límites de detección, lo que permite cuantificar las actividades de los distintos isótopos de uranio, aún cuando estas son muy bajas.

Un espectro típico de fondo se muestra en la Figura 2. El espectro que se presenta pertenece a una medida de 300000 segundos. La región en la que se centra el estudio abarca aproximadamente desde los 4150 keV hasta los 4775 keV donde se puede apreciar como en ninguno de los canales el fondo presenta más de una cuenta. Teniendo en cuenta las áreas de los picos medidos y el número de cuentas del fondo, podemos determinar que este no tiene ninguna implicación en nuestras medidas.

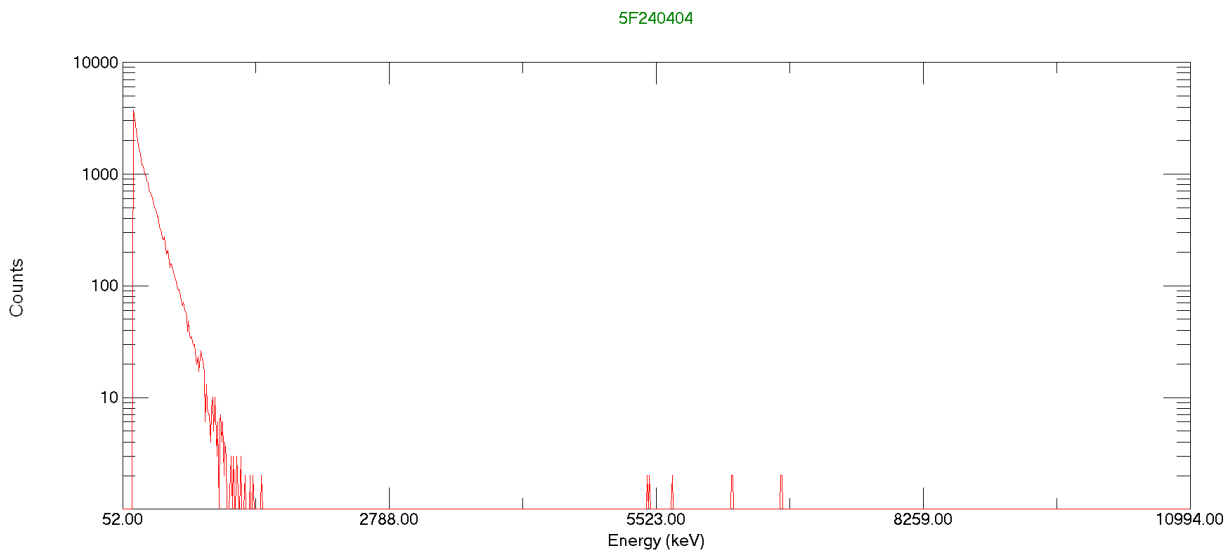


Figura 2: Fondo de espectrometría de partículas  $\alpha$  en una de las cámaras usadas. La imagen se ha obtenido a partir el software MAESTRO que permite la visualización de los espectros.

### 4.3. Sistemas de medida

Los detectores seleccionados para llevar a cabo las medidas de nuestras fuentes son detectores de semiconductor de silicio plano implantado y pasivado, a los que se conocen como PIPS por sus siglas en inglés, *Passivated Implanted Planar Silicon*. En concreto, los detectores empleados en este proyecto poseen un área activa de  $450 \text{ mm}^2$ , una ventana de aluminio  $< 50 \text{ nm}$  y una zona libre de cargas  $> 140 \mu\text{m}$  [21]. El uso de este tipo de detectores está muy extendido en el ámbito de la espectrometría  $\alpha$ , ya que poseen una buena eficiencia y un fondo muy bajo. El fundamento teórico detrás de estos detectores de silicio implantado se basa en que las partículas  $\alpha$  provenientes de la fuente de medida interactúan con cristales de silicio, cediendo energía de forma que se crean pares electrón-hueco que se transforman en pulsos eléctricos. Estos pulsos generados poseen una amplitud que está relacionada con la energía de la partícula  $\alpha$  y el número de pulsos por unidad de tiempo es proporcional a la cantidad de partículas  $\alpha$  emitidas. Así, a partir de los pulsos, se puede determinar la energía de las partículas  $\alpha$  y la cantidad de este tipo de partículas emitidas por la fuente.

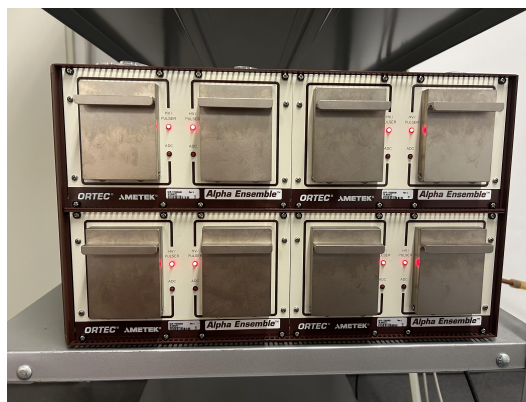


Figura 3: Detectores de semiconductor de tipo PIPS para espectrometría  $\alpha$

La Figura 3, muestra los detectores empleados en las medidas realizadas a lo largo del estudio. Se observan así las ocho cámaras, donde dentro de cada una de ellas se sitúa un detector de silicio plano implantado y pasivado, así como unas ranuras que permiten ajustar la distancia entre la muestra y el detector.

Al abrir la cámara, se pueden observar los componentes que se acaban de mencionar, tal y como muestra la siguiente figura:



Figura 4: Cámara  $\alpha$  abierta

Estos detectores poseen una buena eficiencia intrínseca cuando se polarizan inversamente aplicando una tensión de 40V, lo que permite que la región libre de cargas sea la adecuada [21]: se produce un aumento de la zona de carga espacial, de forma que nos encontramos en la situación óptima para la detección de la radiación ionizante.

#### 4.3.1. Especificaciones del sistema

Además, este tipo de detectores se caracterizan por poseer una buena resolución,  $R$ , es decir, una buena capacidad para distinguir entre dos energías muy próximas entre sí. La resolución energética se define entonces como

$$R = \frac{FWHM}{E_0} \quad (16)$$

siendo  $FWHM$ , la anchura del pulso a media altura:

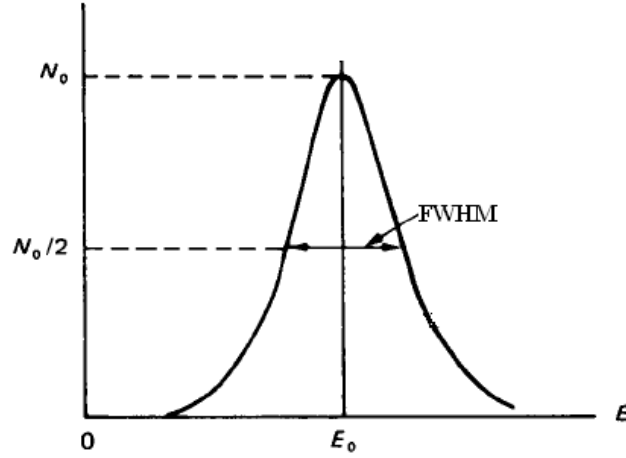


Figura 5: Anchura a media altura de un pulso, FWHM. Imagen extraída de [14]

Cabe destacar que en este tipo de sistemas se toma como buena aproximación el hecho de que la FWHM es constante a lo largo de todo el intervalo de estudio, puesto que aporta una mejor información. Si se habla de valores nominales para este tipo de detectores se dispone de una anchura a media altura, *FWHM* de entre 17 y 20 keV. En una medida cualquiera, se suelen tratar con anchuras a media altura en torno a 40-50 keV, aunque estos valores dependen de los depósitos de las planchetas, pudiendo encontrarse entre 30 y 120 keV.

La eficiencia de un detector,  $\epsilon$ , indica el número de partículas registradas por el detector, en función de las emitidas por la fuente, es por ello que su valor puede variar entre 0 y 1 y que sirve para caracterizar al detector.

$$\epsilon = \frac{\text{número de partículas registradas}}{\text{número de cuentas emitidas por la fuente}} \quad (17)$$

Esta eficiencia, es la que se conoce como eficiencia absoluta, y posee una componente intrínseca,  $\epsilon_{int}$ , y una componente geométrica,  $\epsilon_{geo}$ , cumpliéndose que:

$$\epsilon = \epsilon_{int} \cdot \epsilon_{geo} \quad (18)$$

La componente intrínseca expresa cuantas de las partículas que llegan al detector son realmente registradas por el mismo, mientras que la componente geométrica se ve afectada por el ángulo subtendido por el detector,  $\Omega$ , con respecto al ángulo en el que emite partículas la fuente,  $4\pi$ :

$$\epsilon_{geo} = \frac{\Omega}{4\pi} \quad (19)$$

La eficiencia geométrica, al depender del ángulo subtendido por el detector, está condicionada por la distancia fuente-detector, lo que implica a una menor distancia entre ambos, el ángulo sólido subtendido será mayor y por tanto aumentaría la eficiencia geométrica. Sin embargo, esta distancia está condicionada por el propio detector, ya que cuando acercamos la fuente demasiado, perdemos resolución. Teniendo en cuenta estos factores, la distancia fuente-detector seleccionada para llevar a cabo las medidas es de 5mm.

Los detectores con los que medimos se caracterizan por tener una buena eficiencia: la eficiencia intrínseca es cercana al 100 %, mientras que la eficiencia absoluta de los detectores empleados varía entre 0.232(12) y 0.262(12).

El equipo empleado cuenta con ocho detectores PIPS integrados en un espectrómetro modelo Ensemble, el cual está equipado con cuatro módulos Alpha Duo acoplados a preamplificadores y amplificadores de bajo ruido. Estas cuatro cámaras están conectadas al ordenador a través de la salida USB. Este equipo se encuentra conectado a una bomba rotatoria de vacío (Edwards RV8), que es la que proporciona el vacío cuando realizamos una medida. Es importante destacar que este sistema de vacío no es independiente para cada uno de los detectores, sino que es compartido entre las cámaras en pares, lo que supone que este vacío es común en las dos cámaras que pertenecen al mismo módulo. El uso de una bomba de vacío es muy importante cuando se trata de espectrometría  $\alpha$ , ya que, el disponer de vacío en la cámara rodeando al detector y a la muestra permite reducir la absorción de partículas  $\alpha$  antes de llegar al detector. El software MCA Maestro Emulator y Alpha-Vision han sido empleados para la recogida de las señales y el tratamiento de los espectros.

## 5. Diseño del estudio de concentraciones de $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$

En los años previos, la Dirección General de Salud Pública (DGSP) de la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León ha puesto en marcha un programa de caracterización radiológica de las masas de agua subterránea de la comunidad de Castilla y León. Este programa supuso que, con anterioridad a la realización de este trabajo de fin de máster, el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca hubiera llevado a cabo el análisis de más de 600 muestras de aguas de pozos y manantiales, cuyo uso principal es el consumo humano. La localización espacial de estas muestras analizadas se presenta en el mapa que se muestra a continuación.

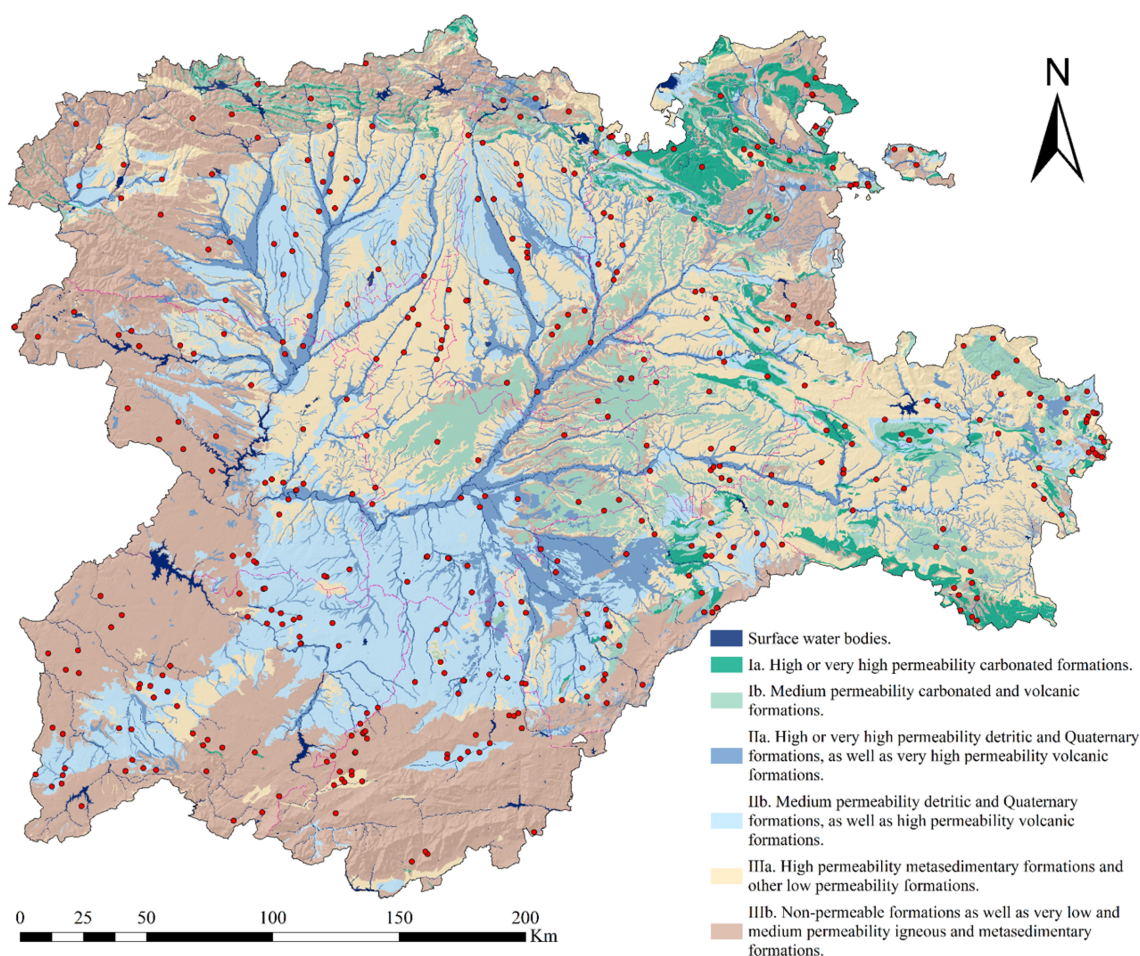


Figura 6: Mapa de los puntos de captación estudiados por el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación en los años previos a la realización de este proyecto. Imagen extraída de [21].

A la vista de los resultados obtenidos en estos estudios realizados con anterioridad y teniendo en cuenta la cercanía de cada una de las masas de agua a disponer de los medios oportunos para realizar el estudio, se han seleccionado las masas de agua de “Salamanca” y “La Fuente de San Esteban”, para poder analizar la evolución temporal de las concentraciones de actividad de  $^{234}\text{U}$  y de  $^{238}\text{U}$  en acuíferos de ambas masas, ya que estas presentan unas de las concentraciones más altas de la región.

Una vez elegidas las dos masas de estudio, el siguiente paso es determinar cuáles son los puntos de muestreo de este proyecto, para ello se ha recurrido a los datos previos registrados, eligiéndose aquellos puntos que resultaban más interesantes debido a la concentración de actividad de uranio total que presentaban,  $a_T$ , y a la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{234}/a_{238}$ . Puesto que el objetivo es estudiar ambas masas de agua de la provincia, se ha decidido que lo más óptimo es que el número de puntos de muestreo se repartan de forma equitativa en ambas masas, de forma que se seleccionan cinco captaciones en cada una de ellas, lo que supone un total de diez puntos de muestreo estudiados.

### 5.1. Selección de los puntos de muestreo

A partir de estos criterios, se eligieron las captaciones que se muestran a continuación en la Tabla 4.

PUNTO DE MUESTREO	MASA AGUA	COORD. UTM X	COORD. UTM Y	CÓDIGO
PARQUE DE LA CRUZ (CABRERIZOS)	S	280658.36	4540055.3	CBR01
CAMINO DE LOS MORISCOS (CABRERIZOS)	S	280839.67	4540194.28	CBR02
RONDA EXTERIOR (CALZADA DE VALDUNCIEL)	S	272913.66	4552160.64	CLZ01
LOS PRADITOS (SAN PELAYO DE GUAREÑA)	S	261187.1	4554904.24	PLY01
CALLE SAN ROQUE (VALDELOSA)	S	266695.99	4562174.18	VLD01
CAPTACION BOADA	F	221264.37	4523345.18	BDA01
FUENTE DE SAN ESTEBAN	F	227934.28	4521134.11	FNT01
POLIGONO INDUSTRIAL MARTIN DE YELTES	F	222628.89	4518747.42	MRT01
LA VEGA	F	231804.5	4515365.58	VGA01

Tabla 3: Puntos de muestreo seleccionados con la masa de agua a la que pertenecen (“S” representa que pertenecen a la masa de agua “Salamanca” y “F” que pertenecen a la de “La Fuente de San Esteban”), sus correspondientes coordenadas geográficas y el código empleado para referirse a dicho punto.

Los cinco puntos situados más al norte pertenecen a la masa de agua de “Salamanca”, mientras que los otros cinco, situados más al suroeste, pertenecen a la masa de agua de “La Fuente de San Esteban”. En la siguiente imagen, Figura 7, se puede visualizar la localización de los diez puntos de muestreo seleccionados, así como las dos masas de agua en las que se sitúan.

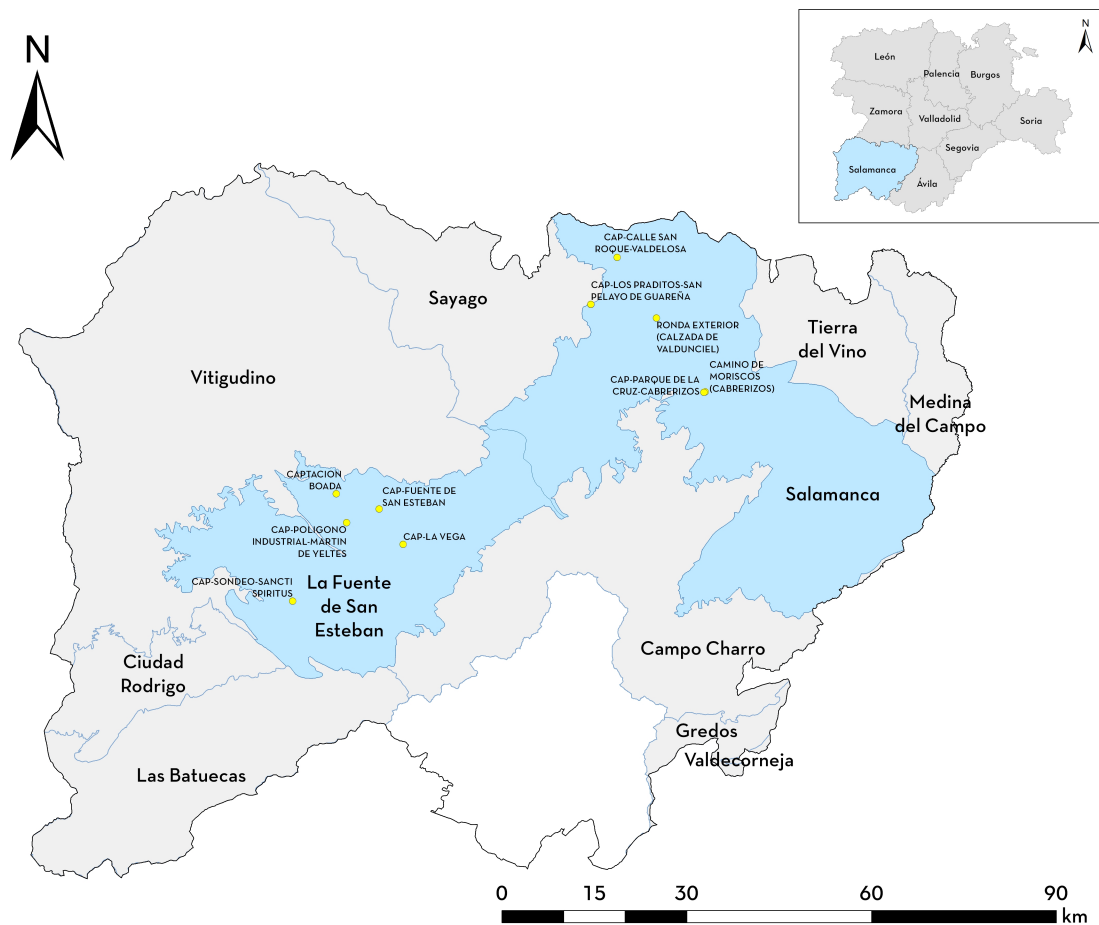


Figura 7: Mapa de los puntos de captación y de las masas de agua subterráneas estudiadas. Este mapa se ha elaborado haciendo uso del software ArcGIS.

El mapa que se muestra en la figura anterior ha sido generado a partir de los estudios realizados en las distintas cuencas del país, tras la implementación de la Directiva Marco del Agua. Estos estudios han permitido elaborar un mapa continuo que representa la distribución de las masas de agua subterránea, identificándose un total de 62 masas de agua en Castilla y León, de las cuales 10 corresponden a la provincia de Salamanca.

Tal y como se ha mencionado previamente, estos puntos se han seleccionado a partir de los valores obtenidos por el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación cuando se llevó a cabo el estudio del agua de dichas captaciones en años previos a la realización de este proyecto, siendo estos valores los que se presentan en la Tabla 4.

Captación	Fecha muestreo	$a_{234}/a_{238}$	$a_T$ [mBq/l]
PLY01	27/04/2017	2.57(13)	559(15)
FNT01	03/10/2017	3.83(52)	82.1(61)
BDA01	26/02/2018	3.83(46)	904(62)
SNC01	01/08/2018	2.59(26)	614(33)
CBR02	11/12/2018	3.77(36)	130.5(68)
CBR01	11/12/2018	3.25(30)	222(11)
PLY01	06/11/2018	3.57(34)	224(12)
CLZ01	06/06/2018	2.21(24)	543(30)
VGA01	19/03/2019	3.35(31)	230(12)
VLD01	02/04/2019	1.79(48)	275(37)
MRT01	09/01/2017	7.5(10)	687(57)

Tabla 4: Datos de concentración de actividad de uranio total,  $a_T$ , relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{234}/a_{238}$ , y fecha de muestreo referentes a las captaciones seleccionadas en los estudios previos realizados por el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y datación. Todos los valores se expresan con una incertidumbre de dos sigmas.

Antes de proseguir, se considera importante explicar la nomenclatura empleada a lo largo del proyecto para identificar cada uno de los puntos de captación y cada una de las muestras. Así, cuando se haga referencia al punto de muestreo, sin referencia temporal, se emplearán los códigos expresados en la Tabla 4. Cuando se hace referencia a una muestra concreta, localizada temporalmente, el código empleado varía respecto al del punto de muestreo, de forma que si nos queremos referir por ejemplo a alguna de las muestras recogidas en Boada, estas se expresarán de la forma BDA01XX24, donde en la parte que figuran las “XX” hará referencia al mes (abril se identifica con 04, por ser el cuarto mes del año, mayo con 05 y así sucesivamente), así, por ejemplo, la muestra de abril de Boada se corresponde con BDA010424, la de mayo con BDA010524, etc.

## 5.2. Contexto hidrogeológico de los puntos de captación

Cuando se habla de los acuíferos desde un punto de vista hidrogeológico, estos se pueden clasificar en seis tipos. La categorización se realiza teniendo en cuenta tanto las distintas unidades litológicas: formaciones detríticas permeables, formaciones carbonatadas y formaciones no permeables; como la permeabilidad. La permeabilidad alude a la capacidad para permitir el paso de fluidos, y permite distinguir entre: formaciones de productividad media o alta, para aquellas permeables, y de baja permeabilidad o impermeables, en el caso de las no permeables.

La zona de estudio se encuentra dentro de la Cuenca Cenozoica del Duero (CCD). Los materiales de relleno de la cuenca están influenciados por las rocas que forman la Zona Central Ibérica (ZCI), caracterizada por la presencia de leucogranitos, granitoides u ortogneises, ricos en uranio [7]. Debido a las características de los materiales sedimentarios de esta zona, principalmente debidas a la porosidad intergranular, se dan lugar a formaciones hidrogeológicas de alta productividad. En la Figura 8, se muestran las diferentes formaciones hidrogeológicas que caracterizan el área de estudio.

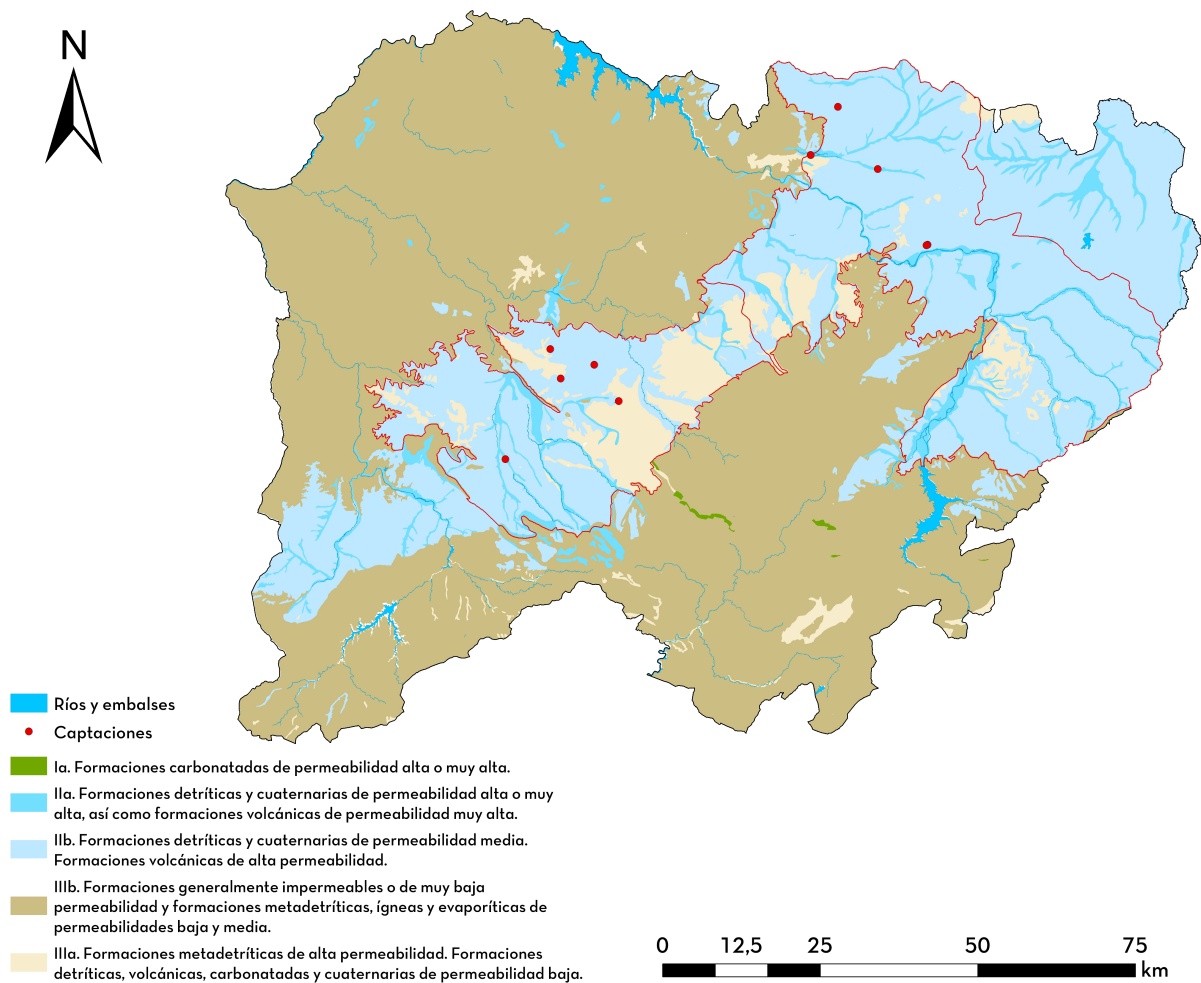


Figura 8: Mapa hidrogeológico de la provincia de Salamanca. El Instituto Geológico y Minero de España (IGME) ha proporcionado la cartografía del mapa hidrogeológico que se muestra en la Figura.

En el mapa anterior se puede observar una banda de alta permeabilidad de dirección noroeste-suroeste de tonalidad azul, que divide a la provincia de Salamanca en dos áreas situadas una al norte y otra al sur de baja a media permeabilidad, representadas en color marrón.

Todos los puntos de muestreo de este estudio se localizan en zonas que poseen rocas detríticas. A pesar de tener ese factor en común, no todos los puntos poseen la misma permeabilidad. Así, los acuíferos de estudio pertenecen a tres formaciones hidrogeológicas diferentes, identificadas como IIa, IIb, IIIa. Aquellas muestras recogidas en las localidades de San Pelayo de la Guareña, Calzada de Valdunciel y Sancti-Spiritus entran enmarcadas dentro de la clasificación IIa, lo que supone una permeabilidad muy alta. Por otro lado, tenemos aquellas que se identifican como IIb, que poseen una permeabilidad media, perteneciendo a este grupo las muestras provenientes de Cabrerizos, Valdelosa, Martín de Yeltes, Cabrillas y La Fuente de San Esteban. La captación de Boada es la única en este estudio perteneciente al tipo IIIa, con una permeabilidad baja.

No obstante, esta clasificación en los tipos IIa, IIb, IIIa es algo general, ya que aunque dos muestras estén enmarcadas en el mismo tipo de formación, no necesariamente poseen exactamente los mismos tipos de roca, sino que pueden presentar variaciones de unas a otras. Por ejemplo, tanto la captación de La Fuente de San Esteban como la de Valdelosa pertenecen al tipo IIb., sin embargo, en la primera, las rocas características son areniscas, limos y conglomerados ocre, mientras que en la segunda, destacan arcosas, conglomerados y arcillas.

El tipo de roca afecta directamente a la permeabilidad y, por tanto, a las condiciones del acuífero. Es por ello que se ha de tener presente este contexto hidrogeológico a la hora de comprender los resultados obtenidos.

### **5.3. Precipitaciones**

Es importante tener presente que la cantidad de uranio en las aguas subterráneas depende de numerosos factores, como por ejemplo la permeabilidad del suelo. Así, cuando llueve, si esta permeabilidad lo permite, así como otros factores, como la evaporación o la absorción del agua por la vegetación, el agua de lluvia podría alcanzar el acuífero y en el camino hasta el mismo podría haber propiciado la disolución y el transporte del uranio presente en las rocas circundantes. Por ello, al tratarse de un estudio en el que se requiere de muestreos periódicos en los mismos puntos siempre, se ha considerado importante tener en cuenta las precipitaciones registradas en las zonas de muestreo, con el objetivo de tener en cuenta más variables a la hora de poder interpretar y comprender los resultados de este estudio.

#### **5.3.1. Estaciones meteorológicas**

Los valores de precipitaciones usados en este proyecto se han obtenido de los registros de precipitaciones de la Agencia Estatal de Meteorología [28], que dispone de 947 estaciones meteorológicas repartidas por toda España. En este estudio se han tenido en cuenta cuatro estaciones meteorológicas, ya que estas son las más cercanas a los puntos de muestreo. Así, para la masa de agua de “Salamanca” las estaciones de las que se han tomado los datos son “Salamanca” y “Peñausende”, mientras que en el caso de la masa de agua “La Fuente de San Esteban” las estaciones empleadas son las de “Fuente de San Esteban” y “El Maíllo”. A la hora de determinar las precipitaciones de cada punto de muestreo, se toma la estación meteorológica más cercana.

Puesto que lo que se estudia es la evolución del uranio total y del coeficiente isotópico a lo largo de los meses, lo que nos interesa conocer son las precipitaciones registradas en el periodo previo al muestreo. Es por ello que en los meses de mayo, junio, julio, agosto y septiembre, para cada uno de los muestreos el periodo que se emplea para conocer las precipitaciones referentes a ese muestreo parte del día en el que se realizó el muestreo inmediatamente anterior y va hasta el día previo a la toma de muestra. Para el mes de abril, al ser el primero en el que se efectúa la recolección de muestras, se emplea el registro de precipitaciones de los 30 días previos a esta toma.

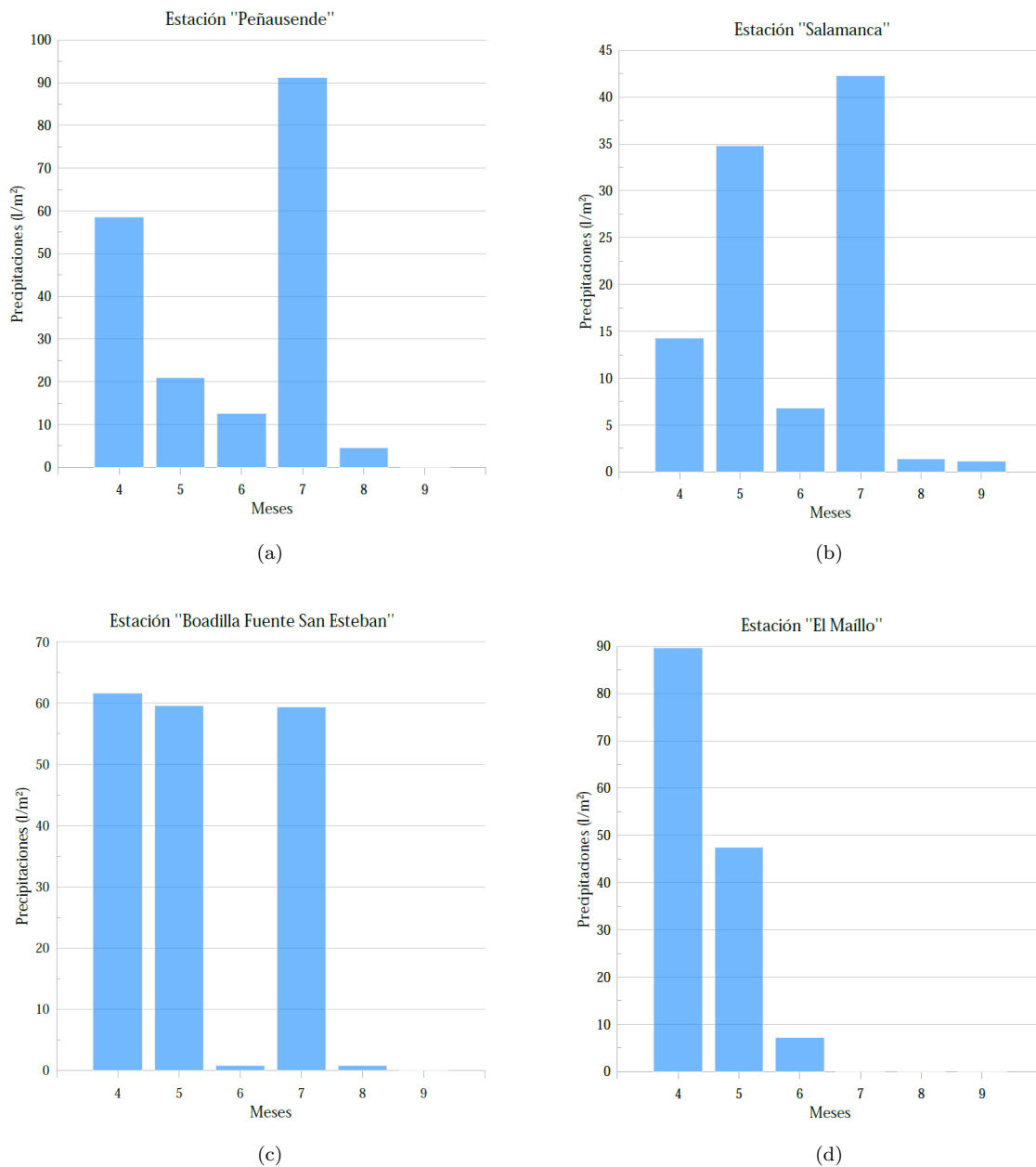


Figura 9: Precipitaciones registradas en las estaciones meteorológicas “Peñausende”, Figura 9a, “Salamanca”, Figura 9b, “La Fuente de San Esteban”, Figura 9c y “El Maíllo”, Figura 9d, durante los meses de muestreo. Datos extraídos de la AEMET [28].

#### 5.4. Caracterización de los puntos de captación

El estudio realizado, pretende relacionar las variaciones del uranio en el agua durante los meses en los que se han recogido muestras con las causas que provocan esta conducta. Esta se ve afectada por muchas variables, por lo que conviene recabar la mayor información posible de cada punto seleccionado para el muestreo.

A continuación se presentan algunas de las características principales de cada uno de los puntos de captación cuya información ha podido ser recabada: profundidad del sondeo, consumo del mismo, estación meteorológica más cercana... En lo referente al consumo, en la mayoría de captaciones no existe un registro numérico del mismo, sin embargo, los alguaciles de cada una de estas localidades han aportado información sobre cuando el consumo es más elevado o cuando se han llevado a cabo extracciones significativas de agua de estos recursos.

#### **5.4.1. Cabrerizos (Parque de la Cruz), CBR01**

Este punto de muestreo se encuentra en la localidad de Cabrerizos y se trata de un sondeo, localizado a 170 metros de profundidad que posee una tubería de 140 m y cuyo uso se destina al consumo humano, aunque posee niveles de arsénico un poco elevados. La toma de muestras no se realiza directamente en el punto localizado sobre el sondeo, sino que esta se lleva a cabo unos 250 metros. En mayo se realizó un importante gasto en los días previos al muestreo.

#### **5.4.2. Cabrerizos(Camino de los Moriscos), CBR02**

En el Camino de los Moriscos del municipio de Cabrerizos, encontramos el punto identificado como CBR02. Se trata de un sondeo situado a 140m, junto al depósito de agua del municipio de Cabrerizos, cuyo recurso se emplea como agua de consumo.

#### **5.4.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01**

En Calzada de Valdunciel, la toma de muestras se realiza de un pozo destinado a actividades de regadío. Cabe destacar que la extracción de agua en este punto no se realiza a través de una bomba de sondeo, sino que se ha llevado a cabo introduciendo directamente la garrafa en la que se toma la muestra en el propio pozo. Es importante recalcar que el agua de este pozo lleva un tiempo sin usarse.

#### **5.4.4. Valdelosa, VLD01**

El punto de toma de muestra de Valdelosa se sitúa a unos 20 metros del sondeo, situado a unos 110 metros de profundidad. El agua procedente de este sondeo es empleada en la piscina del municipio y abastece a parte de las viviendas del mismo.

#### **5.4.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01**

El punto de muestreo de San Pelayo de la Guareña coincide con el punto en el que se localiza el sondeo. Este se sitúa a unos 60 metros de profundidad y su uso se destina al consumo humano y como suministro de algunas granjas de cerdo de la zona. En los meses de verano, aumenta de forma significativa la explotación de este recurso.

#### **5.4.6. Boada, BDA01**

En la localidad de Boada, la toma de muestras se localiza a unos 400 metros del punto en el que se localiza el sondeo, que se encuentra a 120 metros de profundidad, mientras que la bomba está a 100m. El agua procedente de este sondeo se emplea para actividades de riego y como suministro de riego y de agua para la piscina, aumentando el consumo del mismo en los meses de verano. El llenado de la piscina municipal se llevó a cabo la última semana del mes de junio.

#### **5.4.7. La fuente de San Esteban, FNT01**

El sondeo de La Fuente de San Esteban se encuentra a unos 80 metros de profundidad. Su uso se destina al consumo humano. En los meses de julio, agosto y septiembre, su explotación aumenta, siendo el uso que se hace del recurso el doble en agosto que en abril.

#### **5.4.8. Martín de Yeltes, MRT**

El sondeo de la localidad de Martín de Yeltes se sitúa en el polígono, siendo las empresas localizadas en el mismo las que hacen uso del agua de dicho sondeo, que se localiza a 67 metros de profundidad.

#### **5.4.9. Sancti-Spiritus, SNC01**

El punto de muestreo de Sancti-Spiritus, pertenece a un sondeo que únicamente se emplea en aquellos años en los que en el tardío necesitan una fuente adicional de agua. En los últimos años, no ha sido necesario su uso, por lo que lleva dos años sin utilizarse. Este sondeo se localiza a 203 metros de profundidad, mientras que la bomba de agua se encuentra a 130 metros.

#### **5.4.10. Cabrillas(La Vega), VGA01**

En Cabrillas, el sondeo se localiza a 120 metros de profundidad y la bomba a 113 metros. Su uso se destina al consumo humano y a la piscina de la localidad que se llenó en el mes de junio. En los meses de julio y agosto, el gasto de este recurso aumenta considerablemente respecto al resto del año.

### **5.5. Frecuencia y diseño de los muestreos**

En este estudio se pretende estudiar una evolución temporal, por lo que la programación de los muestreos se ha realizado de tal forma que se lleve a cabo un muestreo mensual en cada uno de los puntos durante los meses que dura el estudio: de abril a septiembre, ambos incluidos. Teniendo en cuenta que se disponen de puntos en dos masas de agua distintas con su consiguiente localización espacial, las muestras no se recogen todas el mismo día, sino que se recogen por masas de agua, de forma que por lo general se toman en un mismo día todas las muestras del mismo mes para la masa de agua de “Salamanca” y a las dos semanas se recogen las muestras de la masa de agua de “La Fuente de San Esteban”.

La planificación ha sido la misma en todos los meses con la salvedad del mes de septiembre, en el que los muestreos se realizaron en dos semanas consecutivas. Además, en la localidad de San Pelayo de la Guareña, en el mes de abril la bomba de extracción no funcionaba correctamente por lo que no se pudo muestrear en dicho periodo. Esto supone que en este proyecto se han estudiado un total de 59 muestras.

## 6. Procedimiento experimental

Anteriormente se ha expresado la necesidad de llevar a cabo la preparación de las muestras, con el fin de disponer de un producto final en las condiciones más óptimas posibles, permitiendo así una buena caracterización de las mismas. Con este fin, en todas las muestras recogidas se ha realizado un tratamiento que asegura esta optimización. Así, además del pretratamiento realizado para la correspondiente conservación, se ha procedido a un filtrado, un marcado, una separación radioquímica y una electrodeposición.

A continuación, se recogen cada uno de estos pasos llevados a cabo, con su respectiva explicación, desde la etapa de muestreo hasta la de medida.

### 6.1. Muestreo y pretratamiento

Tal y como se ha mencionado en secciones previas, el estudio se ha realizado a partir de 59 muestras, seleccionadas en diez puntos de la provincia de Salamanca y recogidas durante seis meses mensualmente desde el mes de abril hasta el mes de septiembre. Para ello, previo a cada uno de los muestreos, se lleva a cabo la organización del mismo, de forma que se acuerda, junto con los encargados de proporcionar acceso a la captación de cada una de las localidades, el día y la hora a la que se llevará a cabo la toma de cada una de las muestras. En cada uno de los muestreos se recogen entre cinco y diez litros de agua de dichas captaciones y se guardan en garrafas de polietileno que poseen una tapa con obturador. La toma de muestras requiere que, con anterioridad a la misma, se deje correr el agua durante unos minutos, para posteriormente proceder a la recogida. Una vez recogida en la garrafa de polietileno, esta se identifica con el código de la muestra y con la fecha de muestreo. Inmediatamente posterior a la adquisición de cada una de las muestras, se procede a la medida de su potencial de oxidación-reducción. Es importante destacar que la metodología para llevar a cabo la medida del potencial redox no es la más adecuada, ya que esta se debería realizar directamente en el propio acuífero, puesto que una vez el agua sale a la superficie, se oxigena y este potencial cambia, sin embargo, no se disponían de otros medios que permitieran realizar la medida de una forma más correcta.

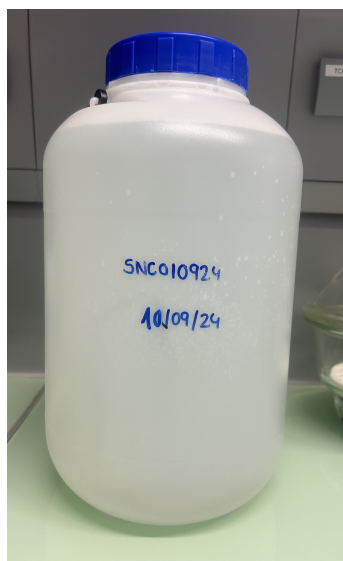


Figura 10: Ejemplo de una de las muestras recogidas.

Posteriormente, una vez las muestras llegan al laboratorio, se lleva a cabo la medida de la conductividad eléctrica, del pH y de la temperatura de las mismas, empleando el equipo multiparámetro HI991300 de HANNA Instruments. Tras estas medidas, con el fin de una buena conservación, se añade a cada muestra 1 mL de ácido nítrico del 69 % por cada litro de la misma, que permite que la flora no proliferen y que el uranio se encuentre disuelto en el agua y no adherido a las paredes de la garrafa.

## 6.2. Separación radioquímica

Cuando se hace uso de la técnica de espectrometría  $\alpha$ , es muy importante que el sustrato que se va a medir del producto final sea lo más fino posible y que se eliminen los elementos cuyas emisiones se puedan solapar con las de los isótopos estudiados. Por todo ello, es fundamental llevar a cabo una separación radioquímica. La Figura 11 muestra un esquema de los pasos llevados a cabo en este procedimiento.

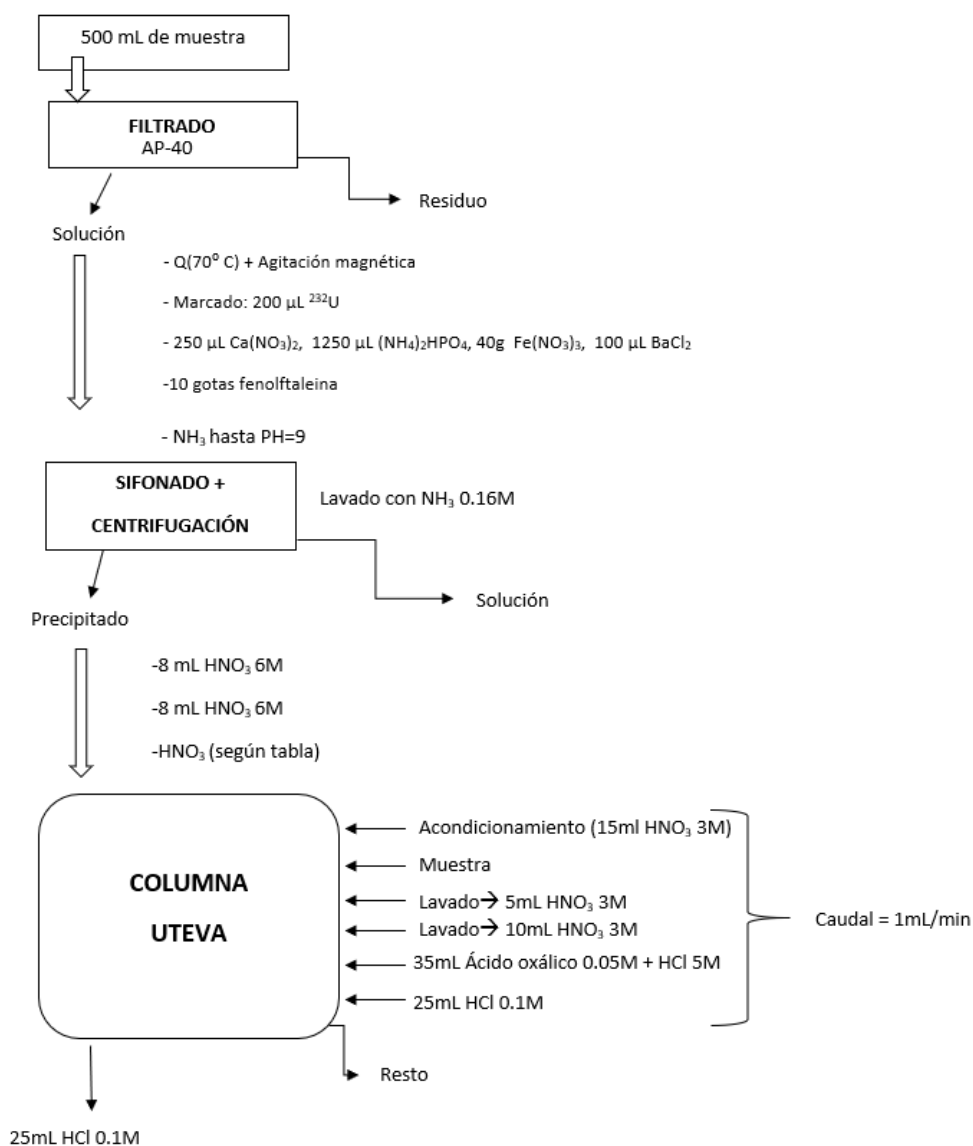


Figura 11: Esquema de los pasos llevados a cabo en la separación radioquímica.

### 6.2.1. Filtración, marcado y precipitación

La determinación de la actividad  $\alpha$  se ha realizado a partir de 500 mL de muestra. Así, que se inicia la preparación filtrando medio litro de cada una de las aguas recogidas, el cuál se vierte en un vaso de precipitado al que posteriormente se le añade un imán y se sitúa en una placa calefactora, con el fin de disponer de una muestra homogénea a partir de la agitación, además, se establece una temperatura de unos 70 °C.

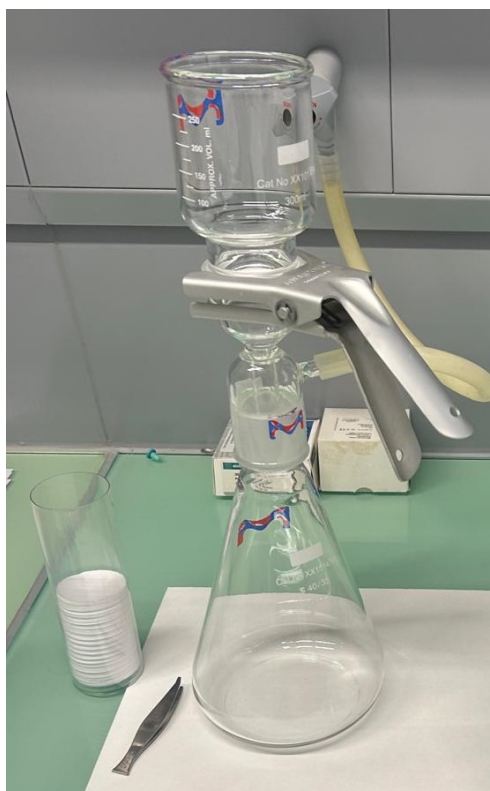


Figura 12: Montaje experimental para llevar a cabo el filtrado

Con el objetivo de caracterizar correctamente el rendimiento químico del proceso, de forma que se pueda determinar correctamente la cantidad de los radionúclidos de estudio presentes en cada una de las muestras se añaden 200.0  $\mu\text{L}$  de una disolución calibrada. Puesto que este proyecto se centra en estudiar el uranio, se emplea en una disolución de  $^{232}\text{U}$ , para la que se ha usado previamente una fuente de referencia P7036/LMRI7RN/5017 proporcionada por el CIEMAT. Se elige este radionúclido como trazador por tratarse de un radiotrazador artificial y por ser un isótopo de uranio. Los isótopos de un mismo elemento presentan todos el mismo comportamiento químico, de forma que, conociendo las pérdidas producidas en la cantidad de portador desde el marcado inicial hasta nuestra muestra final medida, se pueden conocer las pérdidas del resto de los isótopos del elemento, lo que permite cuantificar correctamente las cantidades iniciales de cada uno de los isótopos de uranio presentes en la muestra recogida [8].

El siguiente paso es conseguir que los radionúclidos objeto de estudio precipiten, por lo que se añaden de forma secuencial los siguientes compuestos:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{BaCl}_2$ .

Para que la precipitación del hierro con los actínidos se inicie se necesita que el pH sea aproximadamente de 9, por lo que se vierte amoníaco,  $\text{NH}_3$ , hasta conseguirlo. Con el fin de determinar cuándo la muestra dispone de este valor de pH, antes de añadir el amoníaco se añaden unas gotas de fenolftaleína, que sirve como indicador: este compuesto químico es incoloro en soluciones cuyo pH es inferior a 8.3 y adquiere un tono rosado cuando el pH super a este valor.

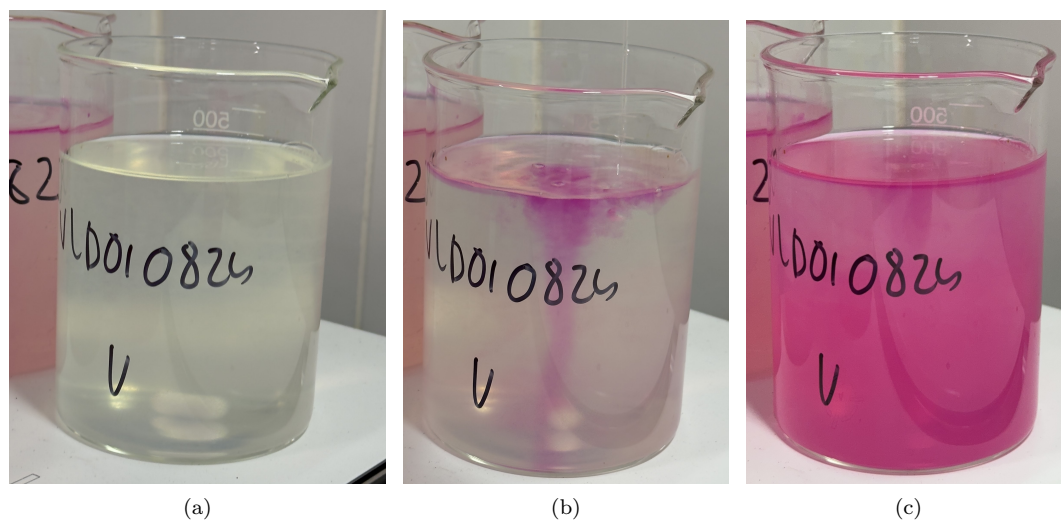


Figura 13: Proceso de viraje de pH en tres momentos distintos.

Una vez conseguido el pH deseado, se retira el calor y la agitación magnética y se dejan los vasos de precipitado reposando durante varias horas para asegurar la correcta decantación del precipitado generado. Tras dejarlo reposar, se procede a sifonar para eliminar el excedente de líquido, y a continuación, se lleva a cabo la centrifugación, de forma que se elimina todo el líquido remanente y se mantiene únicamente el precipitado.

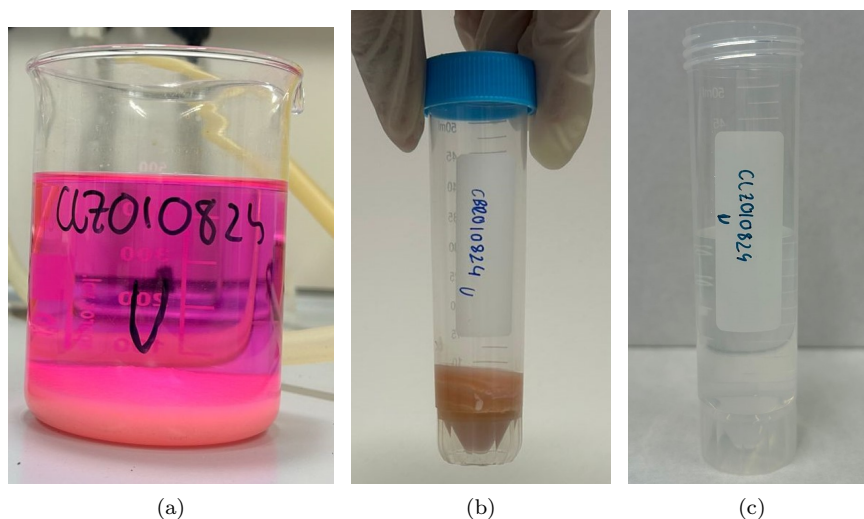


Figura 14: La Figura 14a exhibe el precipitado tras dejar que decante; la Figura 14b muestra el precipitado tras llevarse a cabo la centrifugación y la última, la Figura 14c, presenta el precipitado redisolto.

### 6.2.2. Extracción Cromatográfica

Después de tener aislado el precipitado, el siguiente objetivo es llevar a cabo la extracción cromatográfica, de estado sólido-líquido, que va a permitir separar el uranio del resto de elementos.

Previo a la extracción cromatográfica, es necesario redissolver el precipitado para poder llevar a cabo la extracción. Para lograr esta redisolución, se usa  $\text{HNO}_3$  6M y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . El objetivo es alcanzar una disolución cuya concentración sea 3M, por lo que a partir del volumen que se dispone en este punto, se calcula cuanto  $\text{HNO}_3$  se necesita para alcanzar esta molaridad y se le añade.

Para la extracción cromatográfica, se emplean resinas UTEVA (Uranium und TEtraValents Actinides), ya que el interés se centra en el estudio del uranio y dichas resinas son especialmente útiles para la separación del uranio y actínidos tetravalentes, como el Th, el Pt y el Nb, lo que permite cumplir con el objetivo de esta fase de la separación. En este tipo de resinas, el soporte inerte se encuentra recubierto de dipentilo pentilfosfonato, que actúa como extractante. En la Figura 15, se puede observar el montaje empleado para esta extracción cromatográfica, donde las resinas se corresponden con el objeto que va inmediatamente sobre las llaves de paso. Estas últimas permiten cortar el goteo cuando apenas quedan unas gotas por pasar a través de la resina, asegurando así que esta no se seque, lo que es un punto esencial para la correcta extracción. Cabe destacar que el montaje está conectado a vacío, ya que este permite asegurar y controlar la frecuencia de goteo adecuada para el paso por columna.

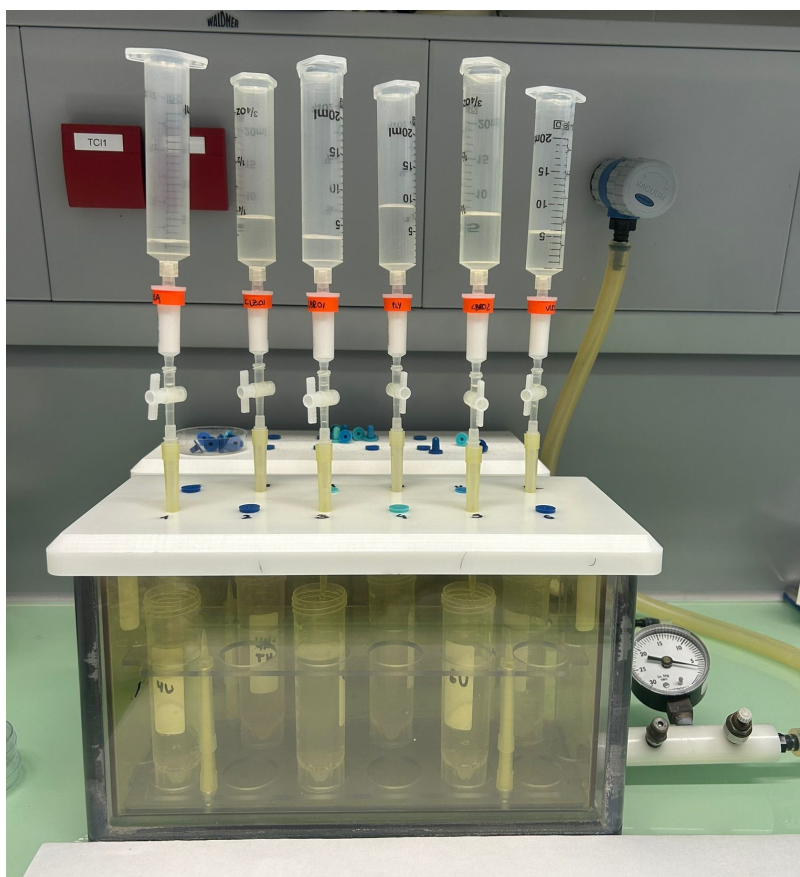


Figura 15: Montaje experimental para llevar la cromatografía de extracción

Previo a llevar a cabo la separación del uranio del resto de elementos, es necesario acondicionar las columnas que se van a emplear, por ello se comienza haciendo que pasen 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3M a través de las mismas con una frecuencia de goteo de 1mL/min. Durante todo el tiempo que dura la extracción es importante controlar que el caudal sea siempre aproximadamente de 1mL/min, ya que este es el más óptimo para llevar a cabo la extracción. Una vez la columna está acondicionada, se hace pasar la muestra a través de esta, con el objetivo de que el uranio quede adherido al soporte inerte de la resina. Para asegurar que se recoge toda la muestra posible, se procede a realizar dos lavados del tubo de centrifugación en el que se encontraba la muestra haciendo uso de 5 mL y de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3M que también se hacen pasar a través de la columna.

En este instante, se tendría fijado en la resina el uranio, pero también es posible que se hubiera quedado adherido el torio. Es por ello que el siguiente paso consiste en extraer el torio de la columna, separándolo así del uranio. Para ello, se hacen pasar a través de la columna 35 mL de ácido oxálico 0.05M + HCl 5M. Finalmente, el siguiente paso es eluir el uranio, que es el objeto de estudio de nuestras muestras. Se emplean en este punto 25 mL de HCl 0.1 M, lo que permite la extracción de este elemento. Una vez recogido, se vierte en un vaso de precipitado al que se le añade 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que ayuda a estabilizar los cationes y es necesario para que el electrolito disponga de las condiciones adecuadas para llevar a cabo la posterior electrodeposición. A continuación, se coloca el vaso de precipitado sobre una placa calefactora y se lleva a sequedad. En este punto, se tiene el vaso de precipitado con un residuo blanco, tal y como se observa en la Figura 16b, siendo este el punto de partida del proceso de electrodeposición.

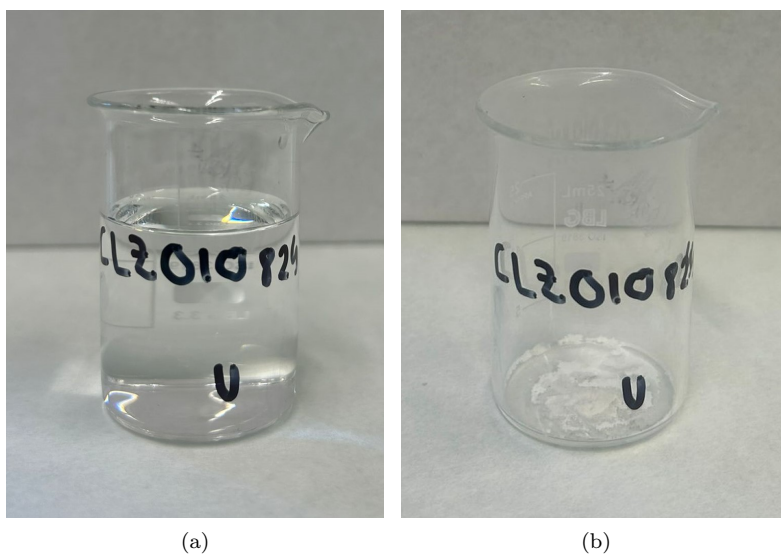


Figura 16: La Figura 16a muestra la solución de uranio recogida tras el proceso de cromatografía de extracción, mientras que la Figura 16b muestra el residuo de dicha solución tras llevarla a sequedad.

### 6.3. Electrodeposición

El siguiente paso a llevar a cabo es la electrodeposición del uranio. Esta es una técnica muy extendida a la hora de preparar muestras que se analizan a través de espectrometría  $\alpha$  y, en este caso, consiste en depositar el material radiactivo, es decir, el uranio, sobre un sustrato metálico, que es el que actúa como cátodo y que en este caso se trata de una plancheta de acero. Lo que ocurre en este proceso es que mediante la aplicación de una corriente eléctrica los cationes metálicos de una solución de tipo acuoso se asientan sobre la plancheta generando una capa [20]. En el *set-up*, el ánodo empleado se corresponde con un electrodo de platino que finaliza en espiral plano y que se coloca aproximadamente a 0.5 cm del cátodo durante todo el proceso de electrodeposición.

Con el objetivo de llevar a cabo la electrodeposición, se procede a montar la celda, en la que se coloca una plancheta de acero, sobre la cual se llevará a cabo la electrodeposición.

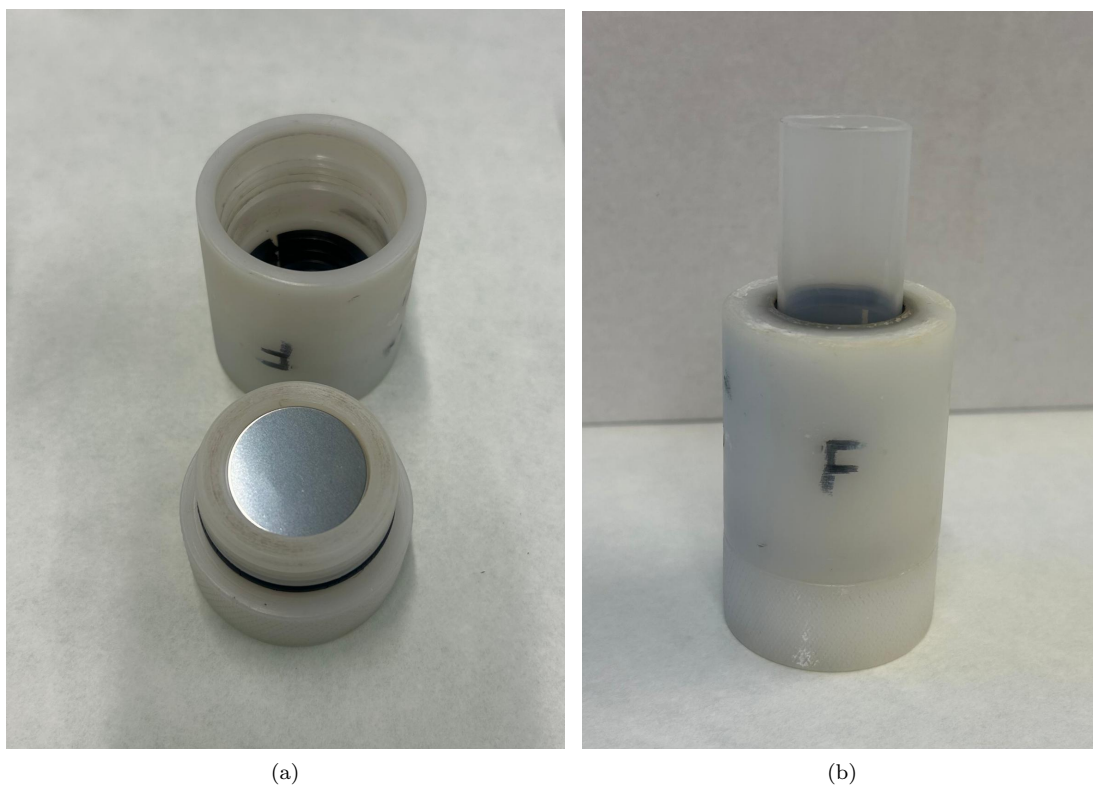


Figura 17: Celda de electrodeposición

La Figura 11 muestra un esquema de los pasos, detallados más adelante, llevados a cabo a la hora de realizar la electrodeposición del uranio.

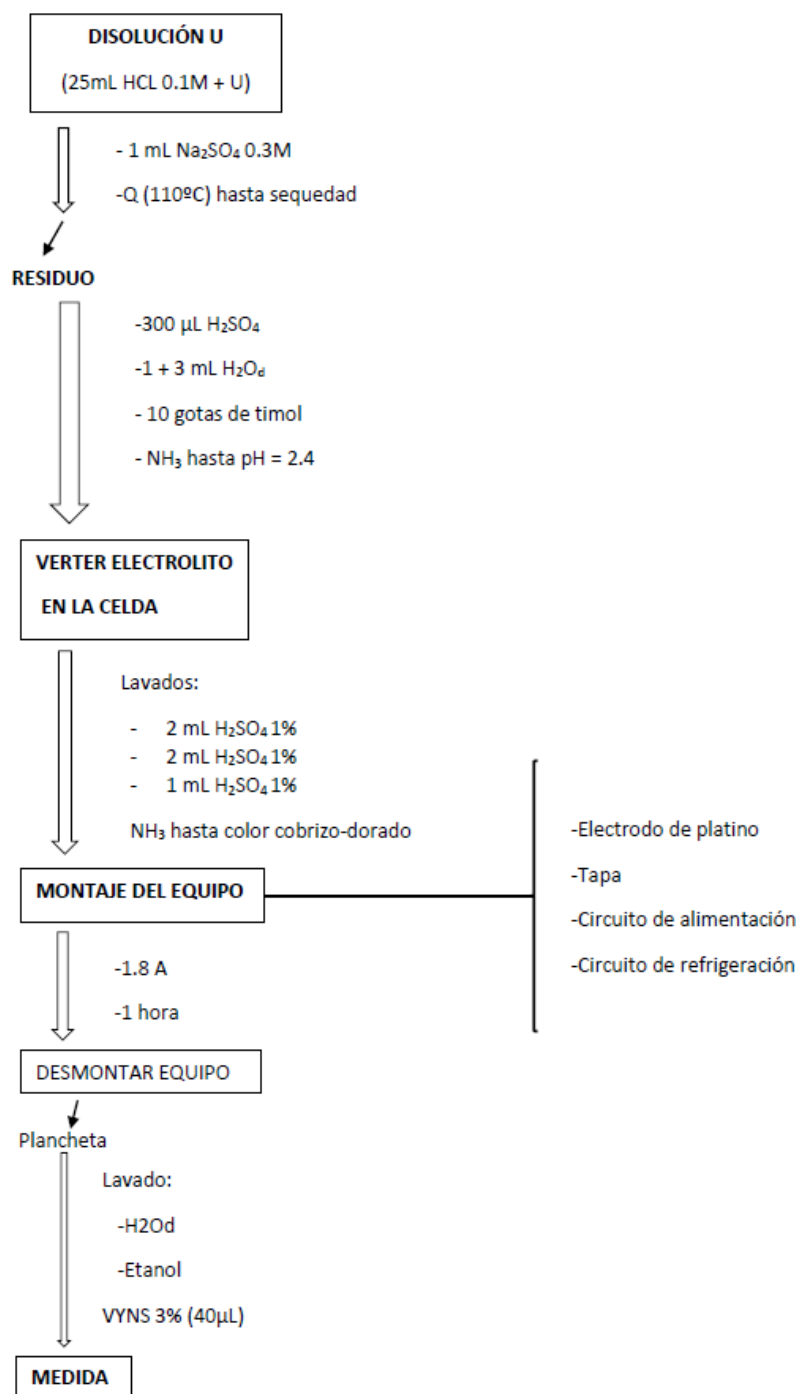


Figura 18: Esquema de los pasos llevados a cabo en la electrodeposición.

Una vez se tiene la celda lista se procede a redissolver el residuo formado tras la fase anterior empleando  $H_2SO_4$  y agua desionizada. Interesa alcanzar un pH en la solución de 2.4-2.8 por lo que se añaden unas gotas de azul de timol a la disolución de forma que este sirva de indicador. Puesto que inicialmente se dispone de una disolución ácida, esta adquiere un tono rosado al verter el indicador. El pH deseado se alcanza cuando la disolución se torna a un color amarillo-naranja por lo que se añade  $NH_3$  hasta lograrlo.

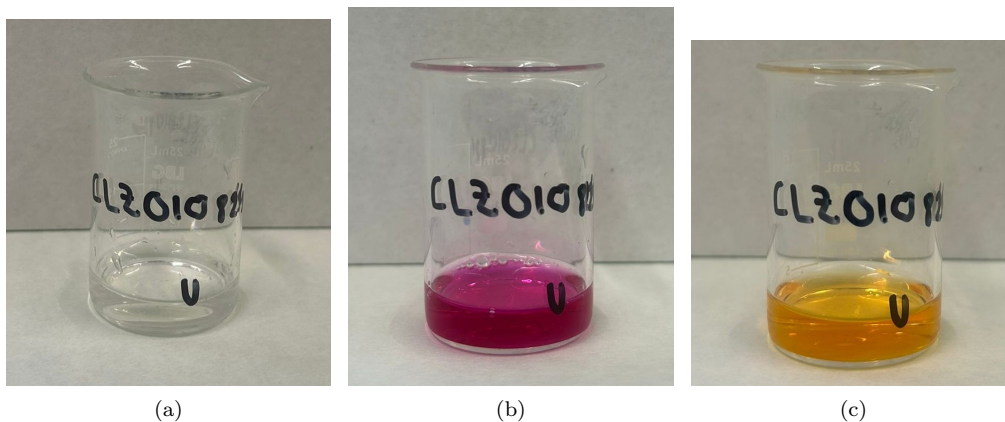


Figura 19: Distintas fases de la solución hasta alcanzar el pH óptimo

En este punto, se vierte la disolución en la celda y se procede a lavar el vaso con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1% tratando de recuperar toda la disolución posible. Esto cambia el pH, por lo que se añade de nuevo  $\text{NH}_3$  hasta alcanzar el pH óptimo para llevar a cabo la electrodeposición. Posteriormente, se introduce el electrodo de platino y se coloca una tapa de plástico en la parte superior de la celda, con el fin de que los vapores no escapen y no se produzca evaporación de la muestra. Una vez la celda está completamente preparada, se conecta el circuito eléctrico, que va a permitir llevar a cabo la electrodeposición, y al circuito de refrigeración, que proporcionará constantemente agua fría a la parte exterior de la celda, de forma que la temperatura de la disolución no aumente hasta valores que pudieran provocar la evaporación y la pérdida de la misma.

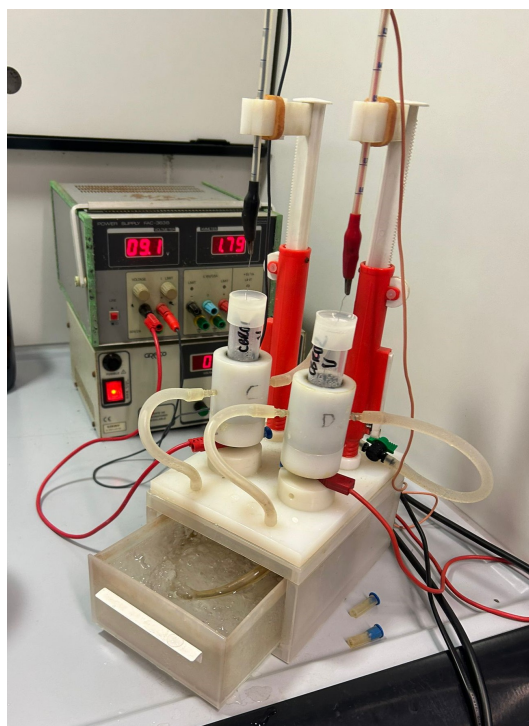


Figura 20: Montaje experimental para llevar a cabo la electrodeposición

Durante la electrodeposición lo que sucede es que el electrodo de platino, es decir, el ánodo, sufre un proceso de reducción, lo que causa que este ceda electrones, mientras que en las proximidades de la plancheta, el cátodo, se produce un proceso de reducción. El ión  $H^+$  se transforma a través de un proceso de reducción en  $H_2$  y se produce una sobreconcentración de  $OH^-$ , iones del agua, en la superficie de la plancheta. Esta sobreconcentración de  $OH^-$  junto con el uranio, provoca que se formen los óxidos que se depositan y penetran en la plancheta.

La electrodeposición tendrá una duración de una hora en el caso del uranio, durante la cual se dispone de la fuente de alimentación a unos 1.8 amperios. En el último minuto de la electrodeposición se añade 1 mL de  $NH_3$ , de modo que se quenchea la reacción. Una vez finalizada la electrodeposición, se desconecta el electrodo de platino y se apaga el circuito de refrigeración y la fuente de alimentación. A continuación, se retira de la celda la plancheta de acero en la que se ha electrodepositado el uranio, y esta se lava con agua desionizada y etanol, para a continuación proceder a identificarla.

### 6.3.1. VYNS

La energía de retroceso mencionada cuando se hablaba del decaimiento  $\alpha$ , Sección 3.3 juega un papel fundamental, ya que en determinadas ocasiones, esta energía es empleada para vencer la energía de ligadura y así escapar de la muestra, por lo que es necesario hacer uso de un apantallamiento con el fin de evitar la contaminación en los detectores debida a este suceso. Es por este motivo, que el paso final de la preparación consiste en recubrir la parte superior de la plancheta con una fina capa de VYNS, una resina copolímera sintética, que consiste en una mezcla de cloruro de polivinilo y de acetato de polivinilo [7]. Una vez la plancheta se ha recubierto con el VYNS, esta estará lista para llevar a cabo las medidas oportunas.



Figura 21: Fuente de medida recubierta con una película de VYNS

## 6.4. Torio

En las primeras tandas de muestras de cada uno de los puntos de muestreo, además de caracterizar la cantidad de uranio presente, se llevó a cabo un procedimiento análogo para la determinación del torio. Con este propósito, al inicio de la preparación experimental, no solo se trazaba con  $^{232}U$ , sino que también se añadía una disolución de  $^{229}Th$ , que funcionaba como radiotrazador para el torio. Además, justo antes de llevar a cabo la extracción por cromatografía sólido líquido, se añadían  $50 \mu L$  de  $Zr^{4+}$  a la muestra, ya que el agua por lo general tiene poca cantidad de torio, quien aporta la masa es el  $^{232}Th$ , que no suele estar

presente en agua y el  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  son solo trazas, lo que supone que sea posible que este no se adhiera a la columna y se pierda. Sin embargo, el  $\text{Zr}^{4+}$  lo que hace es sustituir al  $^{232}\text{Th}$  que se tiene y saturar los puntos activos del soporte, de forma que se consigue que el torio no se pierda y que se fije en la columna.

Puesto que interesaba estudiar el torio, previo al paso a través de la columna de los 35 mL de ácido oxálico 0.05M + HCl 5M, se colocaban unos tubos de centrífuga nuevos en los que se recogía la parte de la muestra correspondiente al torio, para luego verter el líquido extraído en un vaso de precipitado y tal y como se procede para el uranio, añadir 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y llevarlo a sequedad. La parte referente a la electrodeposición también es análoga a la del uranio, con la salvedad de que el tiempo de electrodeposición en el caso del torio es de 1.5h.

Tras la evaluación del torio en todos los puntos de muestreo, se concluyó que en todos ellos, las cantidades de  $^{230}\text{Th}$  y  $^{232}\text{Th}$  eran inferiores a los límites de detección y, por tanto, se tomó la decisión de no continuar con la preparación y el estudio de este elemento en los muestreos posteriores.

## 6.5. Medidas por espectrometría de partículas $\alpha$

Una vez finalizada la preparación de la muestra, el siguiente paso es llevar a cabo la medida de la misma, para lo que se hace uso de los detectores de semiconductor de silicio tipo PIPS (Passivated Planar Silicon), tal y como se mencionó previamente. Se introduce la plancheta en la cámara, así esta queda apoyada sobre una placa metálica, que sirve como soporte, de forma que la muestra siempre se encuentra enfrentada al detector en la misma posición y a la misma distancia del mismo. Una vez colocada la plancheta de acero, se procede a activar el vacío; cuando la cámara alcanza un vacío óptimo, se conecta el potencial y se inicia la medida.

Es importante asegurar una buena estadística, así como tener en cuenta la disponibilidad de estos detectores, por lo que a partir de estos dos condicionantes, se ha decidido que todas las medidas realizadas se efectúen durante 500000 segundos.

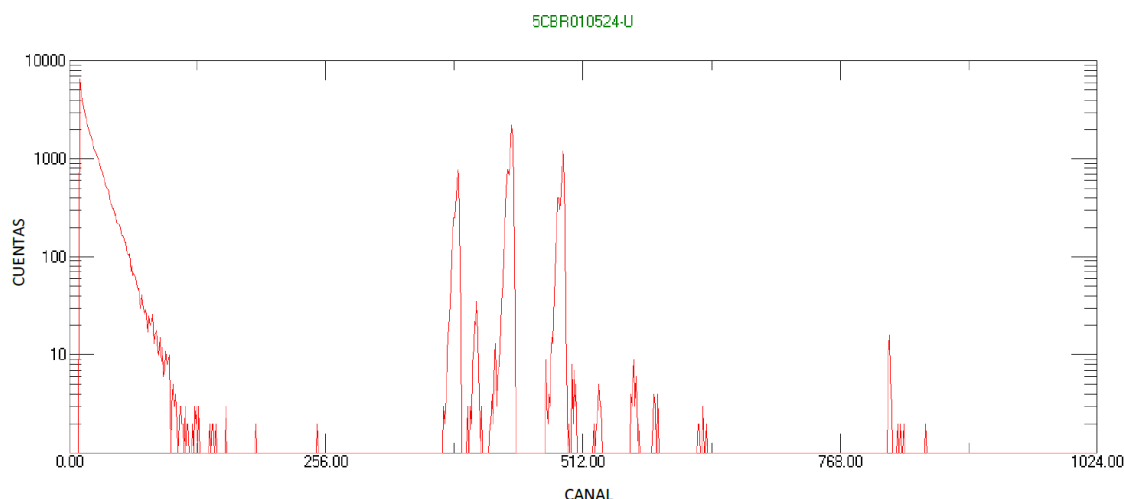


Figura 22: Espectro obtenido a partir de espectrometría de partículas alfa: indica el número de cuentas registradas en cada canal. La imagen se ha obtenido del software MAESTRO. (En particular, este espectro es el de la muestra recogida en mayo del punto de captación CBR01)

Al realizar una medida, se obtiene un documento de salida que expresa el número de cuentas registradas por canal. La imagen anterior, Figura 22 se corresponde con uno de los espectros obtenidos de salida.

Cada vez que se finaliza de medir, se realiza una medida del fondo, ya que, aunque como se ha visto previamente en principio el fondo no influye en las medidas, es importante poder identificar una contaminación en el caso de que sucediera, para poder determinar de forma correcta la actividad de nuestras muestras.

## 6.6. Análisis mediante espectrometría de partículas $\alpha$

Una vez realizadas las medidas oportunas es necesario proceder al análisis de los resultados de las mismas para poder extraer e interpretar los resultados obtenidos.

Estos datos que se obtienen son en esencia el número de cuentas que se han medido en cada uno de los canales. Sin embargo, a la hora de realizar los estudios oportunos, se trabaja con energía y no con canales, ya que lo que se conoce son las energías de emisión de cada uno de los isótopos. Es por ello que uno de los ajustes a realizar es una calibración energía-canal, de forma que a través de un ajuste lineal, se conoce la energía asociada a cada canal.

Esto es:

$$E = a \cdot x + b \quad (20)$$

donde  $a$  y  $b$  son los parámetros de ajuste de la recta, siendo  $a$  la pendiente y  $b$  la ordenada en el origen, y  $x$  hace referencia al canal. Este ajuste se puede llevar a cabo a partir de las emisiones de los distintos isótopos del uranio, ya que se conoce la energía a la que se producen y en los espectros podemos identificar el canal asociado.

Además del ajuste canal energía es necesario realizar un ajuste de los picos, para la correcta determinación del área de cada pico y por consiguiente de la actividad de cada isótopo, para lo cual se hace uso de la función,  $F(x)$ , la función de ajuste de pico, que se corresponde con una combinación de una gaussiana,  $G(x)$  y dos colas,  $C_1(x)$  y  $C_2(x)$ . Así, la función  $F(x)$  adquiere la siguiente forma

$$F(x) = A \cdot ((1 - \mu) \cdot G(x) + \mu \cdot (\eta C_1(x) + (1 - \eta) C_2(x))) \quad (21)$$

donde la función gaussiana exhibe la siguiente estructura

$$G(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{-\left(\frac{x-x_0}{2\sigma^2}\right)^2}$$

y las funciones relativas a la cola son las siguientes

$$C_1(X) = \frac{1}{2\tau_1} e^{\left(\frac{x-x_0}{\tau_1 + \frac{\sigma^2}{2\tau_1}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x-x_0}{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau_1}\right)\right)$$

$$C_2(X) = \frac{1}{2\tau_2} e^{\left(\frac{x-x_0}{\tau_2 + \frac{\sigma^2}{2\tau_2}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x-x_0}{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau_2}\right)\right)$$

donde  $\sigma$  se relaciona con la anchura de la función gaussiana,  $x_0$ , expresa, en canales, la posición del pico,  $\mu$  establece el peso sobre el total que tiene la cola,  $\eta$  determina cómo contribuye la cola más corta en el total de la función de cola y  $\tau_i$  son los parámetros característicos de cada cola.

La idea a seguir para llevar a cabo el ajuste es conseguir la minimización del parámetro  $\chi^2$  reducido a partir del ajuste de:  $\sigma$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\eta$ ,  $\mu$ , las áreas correspondientes a cada emisor y los parámetros de la recta de calibración canal-energía  $a$  y  $b$ .

Con este fin, se comienza usando la herramienta *SOLVER* que se encuentra en el programa Microsoft Excel, la cual nos permite llevar a cabo un primer ajuste y poder visualizar este primer resultado, para ello, es importante seleccionar la región de interés (ROI) sobre la que se quiere realizar el ajuste. Una vez llevado a cabo este ajuste, se toman los valores resultado de la herramienta *SOLVER* como valores de inicio para un programa de FORTRAN 77 [22], que permite realizar el ajuste final proporcionando la incertidumbre asociada a cada valor de los parámetros ajustados.

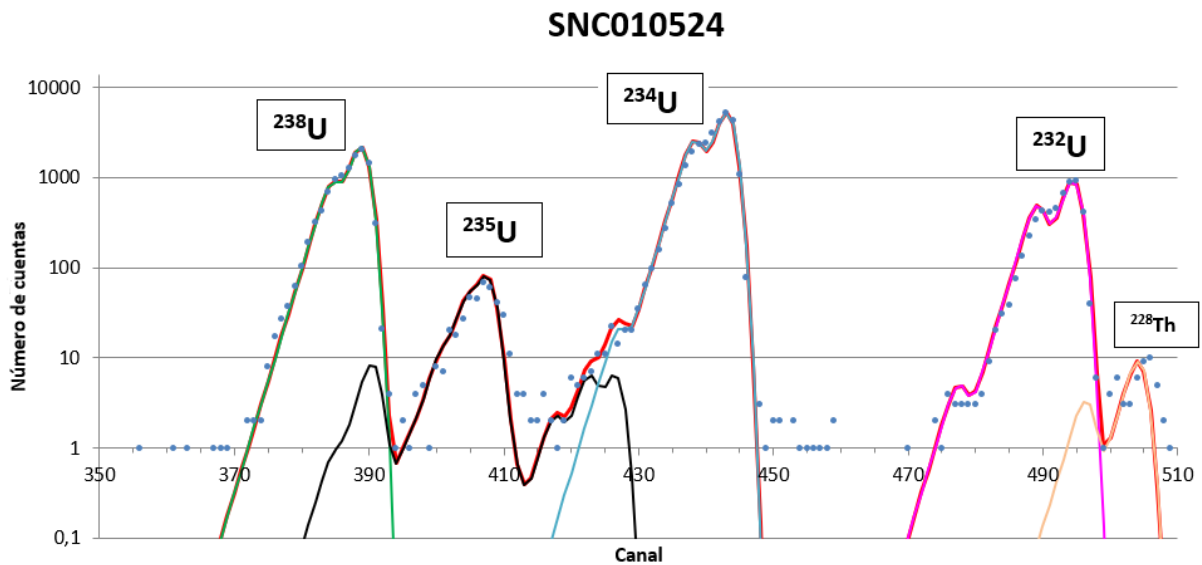


Figura 23: Espectro de partículas alfa ajustado con la herramienta SOLVER de Excel. En concreto se trata del espectro medido para la muestra de mayo de la captación SN01. Se visualizan los picos correspondientes a los tres isótopos naturales del uranio y al  $^{228}\text{Th}$  que se genera a partir del  $^{232}\text{U}$  con el que se ha marcado.

Una vez se tiene el ajuste realizado, interesan sobre todo los valores obtenidos para las áreas de los picos de estudio ( $^{232}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) con sus incertidumbres asociadas y la matriz de covarianza.

Teniendo en cuenta el tiempo de medida, la actividad de la disolución patrón, la cantidad de disolución de  $^{232}\text{U}$  y el número de cuentas asociado al pico de dicho radioisótopo, se determina el rendimiento del proceso, algo que es esencial para la determinación de la actividad de los radioisótopos de estudio. El fundamento de detrás, tal y como se expresó en la sección 6.2.1 cuando se hablaba del marcado, consiste en que a la muestra inicial se le añadió una cantidad determinada de una disolución de  $^{232}\text{U}$ , cuya actividad también es conocida. Si al final de la preparación, nada del uranio de esta disolución se hubiese perdido en el proceso, entonces

la actividad medida para ese isótopo, que se relaciona directamente con el área, sería la misma actividad que disponía cuando se llevó a cabo el marcado, de forma que el rendimiento sería del 100 %. Esto sería un caso ideal, sin embargo, en los procesos de separación radioquímica, este rendimiento nunca es del 100 %, sino que siempre hay alguna pérdida. El  $^{232}\text{U}$  juega el papel dentro de nuestra muestra de cuantificar dicha pérdida, ya que todos los isótopos de un mismo elemento se comportan del mismo modo químicamente, esto implica que la proporción de  $^{232}\text{U}$  perdida en el proceso, es la misma que la pérdida de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y de  $^{238}\text{U}$ .

Una vez conocido el rendimiento y teniendo en cuenta el tiempo de medida, el volumen de muestra empleado, la matriz de covarianza y las áreas correspondientes a los picos de cada uno de los isótopos, se procede a determinar la actividad de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y de  $^{238}\text{U}$  de la muestra.

## 6.7. Prueba t Student

Este estudio se centra en evaluar las concentraciones de actividad de uranio y los ratios de actividad de los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , en varios puntos de muestreo a lo largo del tiempo, lo que implica que para cada una de las muestras se dispone de forma mensual de un valor para la concentración de actividad y de la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , por lo que es importante determinar si los cambios que se producen en estos valores son significativos de un muestreo a otro o si simplemente esta variación forma parte de la propia estadística.

La comprobación de si la variación es o no significativa se realiza a través de la Prueba t Student. Si denotamos los valores de los que queremos comprobar la existencia o inexistencia de una variabilidad significativa como  $x$  e  $y$ , y sus incertidumbres asociadas como  $\sigma_x$  y  $\sigma_y$ , respectivamente, podemos definir el parámetro  $t$  como

$$t = \frac{|x - y|}{\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}} \quad (22)$$

El valor obtenido para este parámetro es el que dictamina si los cambios difieren. Se concluye que la diferencia es lo suficientemente relevante cuando el valor que adopta  $t$  es superior a 1.96.

## 7. Resultados

En esta sección se procede a presentar los resultados obtenidos en este proyecto. Con este fin, se muestran los datos de la concentración de actividad del  $^{234}\text{U}$ ,  $a_{234}$ , del  $^{235}\text{U}$ ,  $a_{235}$ , del  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{238}$  y del uranio total,  $a_T$ , así como la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{234}/a_{238}$ , y la cantidad de uranio en masa por unidad de volumen,  $U_T$ , para cada una de las 59 muestras recogidas en las captaciones. La presentación de los resultados se ha estructurado por masas de agua.

Todos los valores exhibidos en el presente trabajo lo hacen con una incertidumbre de  $2 \cdot \sigma$ , de acuerdo con la última ISO que así lo establece, lo que supone un intervalo de confianza superior al 95 %.

### 7.1. Masa de agua de Salamanca

A continuación se muestran los resultados referentes a las captaciones: CBR01, CBR02, CLZ01, VLD01 y PLY01.

#### 7.1.1. Cabrerizos (Parque de la Cruz), CBR01

En la captación localizada en el Parque de la Cruz de la localidad de Cabrerizos, los valores  $a_{234}/a_{238}$  varían entre 1.675(45) y 3.35(14), mientras que los valores de  $a_T$  se mantienen entre 236(11) y 446(18) mBq/L.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu\text{g/L}$ ]
CBR010424	160.7(92)	269(14)	8.20(94)	438(17)	1.675(45)	13.03(74)
CBR010524	61.5(39)	172.0(98)	2.97(53)	236(11)	2.79(11)	4.98(31)
CBR010624	161.5(93)	277(15)	7.05(91)	446(18)	1.717(36)	13.07(75)
CBR010724	68.5(42)	202(11)	3.21(55)	273(12)	2.94(11)	5.55(34)
CBR010824	56.4(37)	189(11)	2.79(54)	248(11)	3.35(14)	4.57(29)
CBR010924	54.5(36)	182(11)	2.95(56)	240(11)	3.34(14)	4.42(29)

Tabla 5: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación CBR01.

#### 7.1.2. Cabrerizos (Sondeo junto a depósito), CBR02

En esta captación los valores de  $a_T$  se mantienen entre unos valores de 162.9(78) y 178.6(87) mBq/L. En mayo se alcanza el valor de  $a_{234}/a_{238}$  más alto, 4.08(22), mientras que en el resto de meses esta  $a_{234}/a_{238}$  se mantiene entre 3.23(17) y 3.42(18).

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
CBR020424	38.0(27)	130,0(77)	1.67(42)	169.7(81)	3.42(18)	3.08(22)
CBR020524	34.9(25)	142.2(84)	1.54(41)	178.6(87)	4.08(22)	2.82(20)
CBR020624	39.3(28)	126.9(76)	1.45(44)	167.7(81)	3.23(17)	3.18(22)
CBR020724	36.4(26)	124.3(74)	2.20(49)	162.9(78)	3.42(18)	2.95(21)
CBR020824	39.8(28)	132.3(79)	1.92(46)	174.0(84)	3.33(17)	3.22(23)
CBR020924	39.7(27)	129.1(76)	1.88(44)	170.1(81)	3.26(16)	3.21(22)

Tabla 6: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación CBR02.

### 7.1.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01

En esta captación la  $a_T$  se mantiene entre los valores 381(15) y 432(17) mBq/L y  $a_{234}/a_{238}$  entre 1.139(30) y 1.179(33).

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
CLZ010424	189(11)	221(12)	8.51(99)	419(17)	1.167(31)	15.33(87)
CLZ010524	186(11)	216(12)	8.63(98)	411(16)	1.165(32)	15.06(86)
CLZ010624	194(11)	228(13)	9.9(11)	432(17)	1.169(32)	15.78(91)
CLZ010724	187(11)	213(12)	8.68(99)	409(16)	1.139(30)	15.15(87)
CLZ010824	174(10)	205(12)	7.62(93)	387(15)	1.175(33)	14.12(81)
CLZ010924	171.3(98)	202(12)	7.80(93)	381(15)	1.179(33)	13.87(79)

Tabla 7: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación CLZ01.

### 7.1.4. Valdelosa, VLD01

La captación de Valdelosa presenta unos valores  $a_{234}/a_{238}$  sin cambios significativos: siempre se encuentra entre 4.62(15) y 4.76(17). Sin embargo, los valores para  $a_T$  presentan una mayor variación. El mínimo se ha determinado en el mes de mayo, 389(18) mBq/L y el valor máximo se ha alcanzado en el mes de junio, 536(24) mBq/L.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
VLD010424	76.6(49)	364(20)	4.40(70)	445(21)	4.76(17)	6.21(39)
VLD010524	68.4(73)	318(17)	3.31(58)	389(18)	4.64(17)	5.54(34)
VLD010624	94.0(55)	438(23)	4.09(64)	536(24)	4.66(17)	7.61(45)
VLD010724	92.6(55)	428(23)	4.30(66)	525(24)	4.62(15)	7.50(45)
VLD010824	89.8(53)	417(22)	3.98(67)	511(22)	4.65(15)	7.27(43)
VLD010924	84.5(51)	396(21)	4.10(66)	485(22)	4.69(16)	6.85(41)

Tabla 8: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para VLD01

### 7.1.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01

La  $a_T$  en esta captación presenta un valor máximo de 719(30) mBq/L en el mes de mayo y un mínimo en el mes de agosto, 571(24) mBq/L. Esta concentración cae desde mayo a agosto, aumentando de nuevo ligeramente en septiembre, hasta alcanzar un valor de 613(26) mBq/L.  $a_{234}/a_{238}$  se mantiene en los cinco meses de muestreo entre 2.576(59), correspondiente a mayo, y 2.669(56), determinado en junio.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
PLY010524	199(11)	513(28)	8.1(10)	719(30)	2.576(59)	16.11(92)
PLY010624	163.0(95)	435(24)	7.38(90)	605(26)	2.669(56)	13.19(76)
PLY010724	161.2(93)	419(23)	7.77(92)	588(25)	2.598(65)	13.06(75)
PLY010824	156.9(93)	407(22)	6.59(87)	571(24)	2.593(61)	12.70(75)
PLY010924	167.5(97)	439(24)	6.38(88)	613(26)	2.620(66)	13.55(78)

Tabla 9: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación PLY01.

## 7.2. Masa de agua La Fuente de San Esteban

Se presentan los resultados para las captaciones: BDA01, FNT01, MRT01, SNC01, VGA01.

### 7.2.1. Boada, BDA01

En la captación de la localidad de Boada, los resultados presentan dos tramos bastante diferenciados: uno correspondiente a los meses de abril, mayo y junio y un segundo correspondiente a julio, agosto y septiembre.  $a_{234}/a_{238}$  es mayor en el mes de septiembre, con un valor de 2.744(84) y menor en el mes de junio, 2.047(84), mientras que los valores de concentración de uranio total oscilan entre 139.7(64) y 437(19) mBq/L.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
BDA010424	60.2(38)	130.9(76)	2.30(50)	193.5(85)	2.173(90)	4.87(61)
BDA010525	64.1(40)	131.2(76)	2.32(51)	197.5(86)	2.047(84)	5.18(65)
BDA010626	44.4(29)	93.3(56)	2.05(48)	139.7(64)	2.10(10)	3.59(48)
BDA010727	100.0(61)	266(15)	4.68(70)	371(16)	2.660(85)	8.10(97)
BDA010828	117.4(69)	311(18)	4.50(72)	432(19)	2.646(84)	9.5(11)
BDA010929	115.4(69)	317(18)	5.14(74)	437(19)	2.744(84)	9.3(11)

Tabla 10: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación BDA01.

### 7.2.2. La Fuente de San Esteban, FNT01

Las muestras recogidas en el municipio de La Fuente de San Esteban presentan unos valores de  $a_T$  que se mantienen entre 86.5(45) y 100.3(53)mBq/L y unos valores de  $a_{234}/a_{238}$  entre 3.36(23) y 3.82(28).

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
FNT010424	18.1(15)	69.0(44)	0.62(31)	87.7(46)	3.82(28)	1.46(25)
FNT010524	21.1(17)	78.3(50)	0.91(36)	100.3(53)	3.72(26)	1.70(28)
FNT010624	20.9(17)	70.0(44)	0.79(31)	91.7(47)	3.36(23)	1.69(27)
FNT010724	19.4(16)	67.7(43)	0.54(27)	87.5(45)	3.50(24)	1.57(25)
FNT010824	18.0(15)	67.7(42)	0.80(29)	86.5(45)	3.77(27)	1.45(24)
FNT010924	19.0(16)	70.2(45)	0.86(34)	90.0(48)	3.70(27)	1.54(26)

Tabla 11: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación FNT01.

### 7.2.3. Martín de Yeltes, MRT01

La captación perteneciente a Martín de Yeltes presenta un  $a_{234}/a_{238}$  muy superior al del resto de captaciones de estudio. Este  $a_{234}/a_{238}$  es más bajo en el mes de abril 6.50(21) y va aumentando hasta alcanzar su máximo en el mes de agosto, 8.08(29), tras el que vuelve a caer ligeramente hasta un valor de 7.81(30).

En cuanto a la concentración de actividad de uranio total, esta varía entre 550(27) mBq/L y los 643(31) mBq/L, coincidiendo este punto con mayor concentración de actividad con el momento en el que hay un menor  $a_{234}/a_{238}$ .

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
MRT010424	85.3(52)	555(30)	2.84(71)	643(31)	6.50(21)	6.90(84)
MRT010524	64.6(41)	483(26)	2.85(58)	550(27)	7.48(27)	5.23(66)
MRT010624	63.2(40)	484(26)	2.68(52)	550(27)	7.67(28)	5.11(64)
MRT010724	66.5(42)	513(28)	3.31(56)	582(29)	7.71(27)	5.39(68)
MRT010824	64.0(41)	517(28)	2.96(56)	584(29)	8.08(29)	5.18(66)
MRT010924	68.3(45)	541(31)	3.00(67)	612(31)	7.81(30)	5.53(72)

Tabla 12: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación MRT01.

### 7.2.4. Sancti-Spiritus, SNC01

En la captación de Sancti-Spiritus, las aguas subterráneas presentan un  $a_{234}/a_{238}$  sin variaciones significativas, cuyos niveles varían entre 2.459(55) y 2.631(50). En cuanto a  $a_T$ , en los primeros cuatro meses de estudio presenta una variabilidad muy baja, y unos valores comprendidos entre los 646(27) mBq/L y los 720(31) mBq/L; sin embargo, se aprecia una subida drástica de julio a agosto, alcanzando un valor de 944(40) mBq/L que aumentó hasta los 994(42) mBq/L en el mes de septiembre.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
SNC010424	196(11)	497(27)	7.92(98)	700(30)	2.538(59)	15.8(18)
SNC010524	199(11)	513(28)	8.0(10)	720(31)	2.575(58)	16.1(18)
SNC010624	184(10)	453(25)	8.39(99)	646(27)	2.459(55)	14.9(17)
SNC010724	179(10)	461(25)	6.96(93)	647(28)	2.573(59)	14.5(17)
SNC010824	257(14)	677(37)	10.4(11)	944(40)	2.631(50)	20.8(23)
SNC010924	271(15)	711(39)	11.6(12)	994(42)	2.621(47)	22.0(24)

Tabla 13: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación SNC01.

### 7.2.5. Cabrillas (La Vega), VGA01

Las muestras pertenecientes a la captación VGA01 presentan valores para  $a_{234}/a_{238}$  comprendidos entre 2.323(74), correspondiente a la medida de julio, y 3.458(15) correspondiente a la de junio, y unas  $a_T$  que presentan su mínimo en julio, 244(11) mBq/L y su máximo en junio 357(15) mBq/L.

	$a_{238}$ [mBq/L]	$a_{234}$ [mBq/L]	$a_{235}$ [mBq/L]	$a_T$ [mBq/L]	$a_{234}/a_{238}$	$U_T$ [ $\mu$ g/L]
VGA010424	68.1(42)	188(11)	3.11(58)	260(11)	2.77(10)	5.51(68)
VGA010524	74.7(47)	202(11)	3.46(62)	280(12)	2.699(99)	6.04(75)
VGA010624	105.9(63)	246(14)	4.74(74)	357(15)	2.323(74)	8.6(10)
VGA010724	54.1(36)	187(11)	3.09(57)	244(11)	3.458(15)	4.39(57)
VGA010824	92.3(57)	241(14)	4.55(72)	337(15)	2.604(88)	7.48(91)
VGA010924	83.6(52)	228(13)	4.18(68)	316(14)	2.728(99)	6.78(84)

Tabla 14: Datos de  $a_{238}$ ,  $a_{234}$ ,  $a_{235}$ ,  $a_T$ ,  $a_{234}/a_{238}$  y  $U_T$ , obtenidos a partir de espectrometría de partículas  $\alpha$  para la captación VGA01.



## 8. Discusión

De acuerdo con los resultados mostrados en la sección anterior, a continuación se analizará la variabilidad a lo largo del tiempo de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio y de la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ . Este análisis se llevará a cabo en varias etapas: primero, teniendo en cuenta las características de cada captación, como precipitaciones, usos del agua, características hidrogeológicas..., en segundo lugar, evaluando algunos resultados obtenidos al representar conjuntamente los puntos pertenecientes a la misma masa de agua. Esta última etapa tiene como objetivo estudiar estas masas de manera global y discutir la viabilidad de realizar la caracterización de los puntos de forma conjunta, por masa de agua. Finalmente, se discutirá lo que sucede en puntos pertenecientes a la misma formación con el fin de determinar si es posible realizar una caracterización global en el caso de formaciones hidrogeológicas.

La existencia o inexistencia de cambios significativos de las variables de estudio entre dos meses consecutivos se ha llevado a cabo a través de la prueba de *t Student*, por lo que a partir de ahora, cuando se indica que no hay cambios significativos, lo que se expresa es que, estadísticamente, se ha determinado que los valores comparados no difieren.

### 8.1. Puntos de captación de la masa “Salamanca”

Se comenzará analizando de forma individual, los resultados correspondientes a las captaciones: CBR01, CBR02, CLZ01, PLY01 y VLD01.

#### 8.1.1. Cabrerizos (Parque de la cruz), CBR01

Los resultados obtenidos para esta captación reflejan el uso que se ha hecho del agua en este punto, ya que en el mes de mayo, unos días previos al muestreo realizado, se extrajo una cantidad significativa de agua del acuífero, lo que se refleja en una caída notable en las concentraciones de los distintos isótopos de uranio, así como una subida de  $a_{234}/a_{238}$ . El hecho de que este uso fuese puntual, explicaría también que en junio se recuperasen los valores del mes de abril. El aumento en el uso del agua de este recurso durante los meses de verano sería el responsable de los cambios significativos que se producen en los valores estudiados en estos meses del año, se aprecia cómo de junio a julio las concentraciones de actividad de los isótopos disminuyen y de nuevo, tal y como sucedía en mayo, aumenta  $a_{234}/a_{238}$ , de forma que esta vez la tendencia perdura en el tiempo puesto que el gasto no es puntual, sino prolongado.

La Figura 24 permite visualizar mejor este comportamiento a partir de la representación de la concentración de actividad de uranio total,  $a_T$ , de los isótopos  $^{234}\text{U}$ ,  $a_{234}$ , y  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{238}$  y de  $a_{234}/a_{238}$  en función del tiempo.

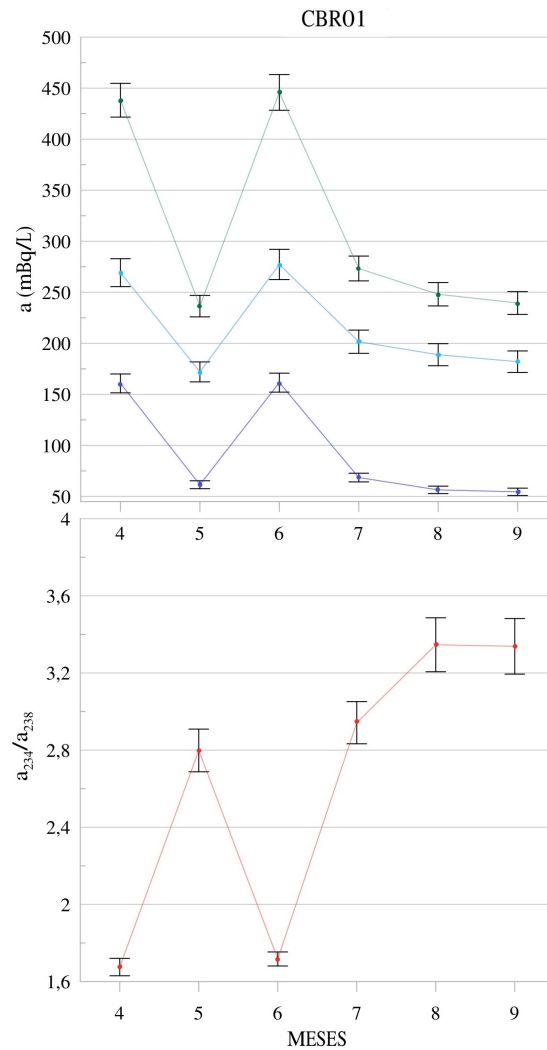


Figura 24: Representación para la captación de CBR01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

La Figura anterior muestra como ambos isótopos se comportan de manera análoga entre sí en todos los meses en los que se ha llevado a cabo el estudio, lo que refleja el hecho de que se comporten igual químicamente [46]: cuando tenemos condiciones que favorecen la solubilidad del uranio, la concentración de ambos isótopos aumenta, tal y como sucede en abril y junio, mientras que en condiciones en las que se favorece la precipitación, la concentración de ambos disminuye. Sin embargo, tal y como refleja la segunda gráfica de esta captación, la forma en la que evoluciona el  $a_{234}/a_{238}$  en función del tiempo es completamente la opuesta a la de la concentración de actividad: vemos que cuando aumenta  $a_T$  disminuye  $a_{234}/a_{238}$  y viceversa. Esto es consecuencia de las propiedades físicas de ambos isótopos. Así, por ejemplo, cuando las condiciones son reductoras y por tanto promueven la precipitación del uranio, la concentración de actividad de ambos disminuye; sin embargo, aunque en esta situación se desfavorece en la misma proporción la presencia de ambos desde un punto de vista químico, esto no sucede de igual forma desde el punto de vista físico, ya

que, como se mencionó cuando se introdujo al uranio, el retroceso alfa y los daños cristalográficos favorecen la presencia del  $^{234}\text{U}$  físicamente [34].

### 8.1.2. Cabrerizos (Sondeo junto a depósito), CBR02

En esta captación, los valores de  $a_T$  no presentan cambios significativos de un mes a otro.

Los datos obtenidos respecto a la concentración de actividad del uranio reflejan que a pesar del uso que se hace de este recurso, este se encuentra bajo unas condiciones estables, de manera que los procesos de lixiviación del uranio, que son el principal mecanismo por el que los isótopos de uranio pasan al agua [6], compensen este consumo, de forma que la concentración de uranio permanece esencialmente constante.

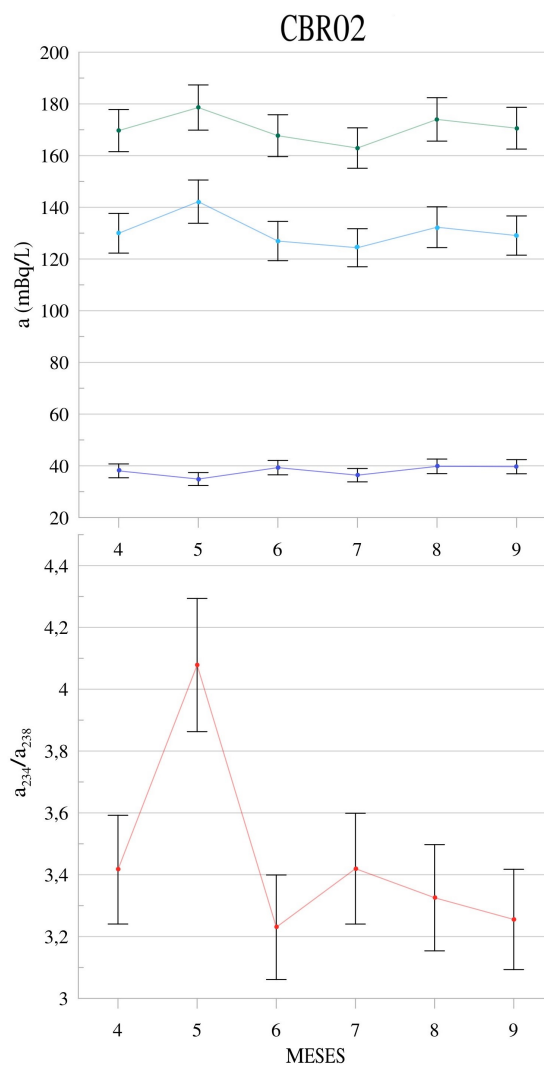


Figura 25: Representación para la captación de CBR02 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

La figura anterior muestra de forma gráfica los datos de concentraciones de actividad y de  $a_{234}/a_{238}$  de la Tabla 6.

### 8.1.3. Calzada de Valdunciel, CLZ01

De acuerdo con los datos que se han recabado, se conoce que no se hace uso de esta captación. En la Tabla 7, representada en la Figura 26, se muestra que ni la  $a_T$ , ni  $a_{234}/a_{238}$  varían de forma significativa en el tiempo.

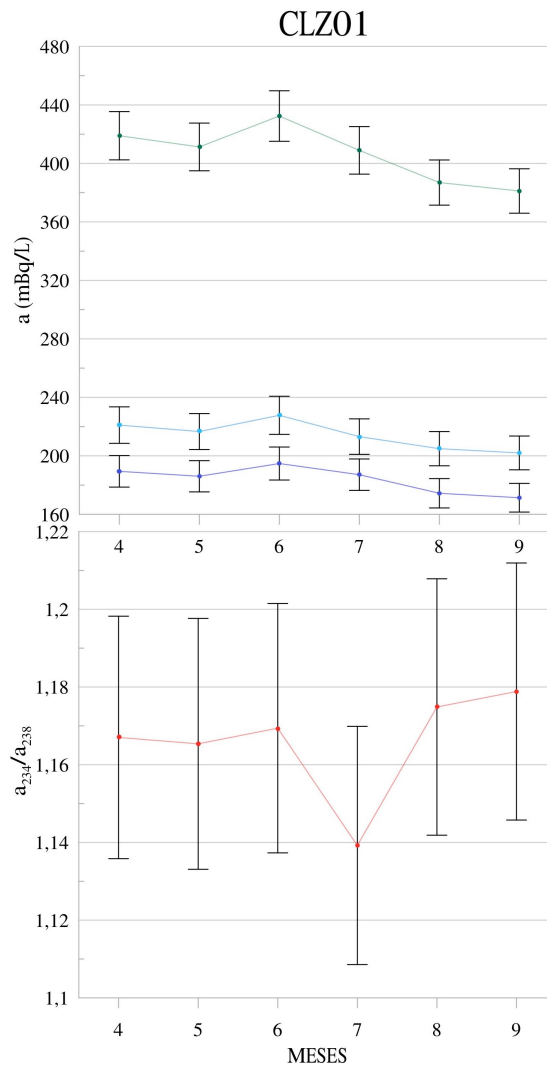


Figura 26: Representación para la captación de CLZ01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

Así, esta inexistencia de variación entre valores, sumado al hecho de que la relación de actividad  $a_{234}/a_{238}$  se mantenga en niveles cercanos a la unidad, sugiere que las condiciones en las que se encuentran las aguas se corresponden con unas condiciones de estabilidad. Esta idea se ve reforzada al prestar atención a los niveles de uranio en masa por unidad de volumen,  $U_T$ , respecto a la relación de concentraciones  $a_{234}/a_{238}$ , ya que tal y como muestra Milena-Perez en su estudio [39], estos valores se corresponden con los de una zona de acumulación estable.

#### 8.1.4. Valdelosa, VLD01

La Figura 27 representa los valores obtenidos en los muestreos realizados en la captación de Valdelosa.

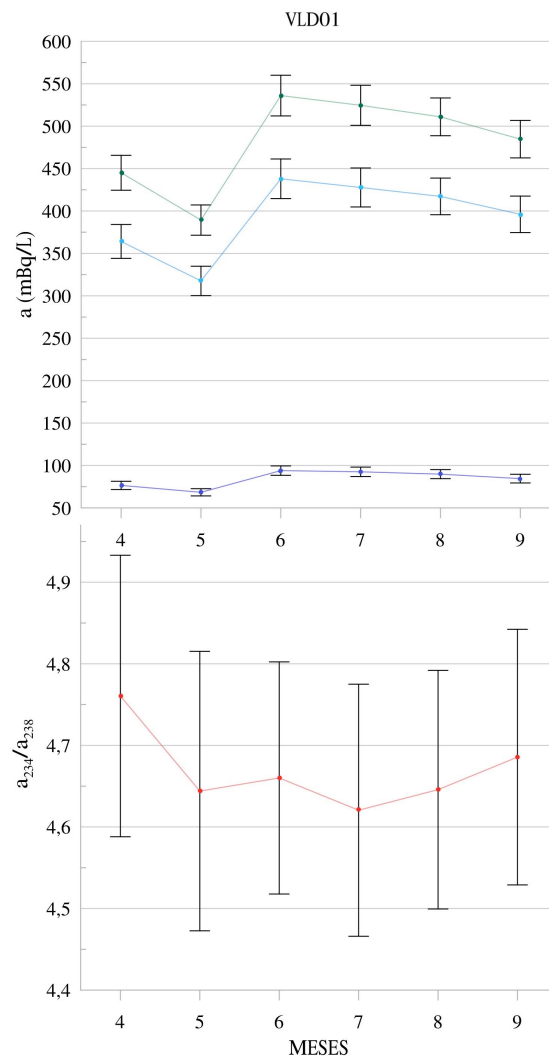


Figura 27: Representación para la captación de VLD01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

El hecho de que la concentración de uranio total aumente de forma significativa de mayo a junio, y que la tendencia de la concentración de ambos isótopos sea la misma, refleja que el acuífero en ese periodo ha sufrido una recarga. Uno de los orígenes del agua que se filtra en el suelo durante este tipo de procesos es el agua de lluvia [40]. Si se presta atención a las precipitaciones registradas en la estación meteorológica de “Peñausende”, Figura 9a, se puede ver cómo en abril se registran 58.5 l/m<sup>2</sup>. Si bien es cierto que a priori uno se fijaría en que en el mes de mayo, las precipitaciones se redujeron respecto a las de abril, se ha de tener en cuenta que el efecto de las precipitaciones en el acuífero no es necesariamente inmediato, por lo que las precipitaciones de la zona en abril podrían ser las causantes de la recarga del acuífero y de su posterior efecto en la concentración de la actividad en el intervalo entre mayo y junio. Esto además explicaría el hecho de que a pesar de que aumenta la concentración de actividad, el  $a_{234}/a_{238}$  se mantenga constante: durante la recarga, debido a que, por lo general el agua de lluvia presenta un carácter oxidante [41], las condiciones del acuífero son más oxidativas, por lo que se favorece la solubilidad del uranio [5] y no se favorece de manera significativa a ninguno de los dos isótopos, ya que los procesos químicos dominan ante los físicos, y químicamente ambos se comportan de la misma manera.

#### 8.1.5. San Pelayo de la Guareña, PLY01

La concentración de uranio en el sondeo de San Pelayo presenta los valores más elevados de la masa de “Salamanca”. Si se presta atención al mapa de la Figura 8, se puede ver que esta captación se localizaba en lo que se identifica como IIa., que se corresponde con “Formaciones detríticas y cuaternarias de permeabilidad muy alta”, y cuyas rocas son gravas, arenas y limos. Teniendo en cuenta que en esta masa, solamente los puntos de CLZ01 y PLZ01 pertenecen a lo que se identifica como región IIa., y que el punto de CLZ01 presenta unas condiciones más concretas de estabilidad, se podría relacionar el hecho de que la concentración de actividad alcance el máximo en el punto de muestreo de PLY01, con la alta permeabilidad de la zona.

Como se mencionó en el contexto hidrogeológico, todos los puntos analizados se encuentran en la Cuenca Cenozoica del Duero (CCD), la cual está influenciada por la Zona Central Ibérica (ZCI) [56], que posee rocas ricas en uranio [7]. En particular, las formaciones de alta permeabilidad estudiadas están compuestas por gravas, arenas y limos, resultando en una gran capacidad para almacenar y transmitir agua. Este hecho puede derivar en ocasiones en concentraciones de uranio más altas, ya que una permeabilidad muy alta facilita una mayor movilización del uranio desde los granos minerales al agua, dado que la permeabilidad es la capacidad del suelo para permitir el paso del agua a través de él [55], de forma que promueven la infiltración de aguas superficiales, que por lo general están oxigenadas, al acuífero. Además, el flujo de agua proveniente de la ZCI, puede alcanzar la CCD, lo que podría aumentar las concentraciones de uranio como consecuencia de una mayor lixiviación de uranio en las zonas de origen de estas aguas. Todo esto explicaría los resultados obtenidos en este punto.

Se representan los resultados de la captación de la localidad de San Pelayo de la Guareña en la siguiente figura.

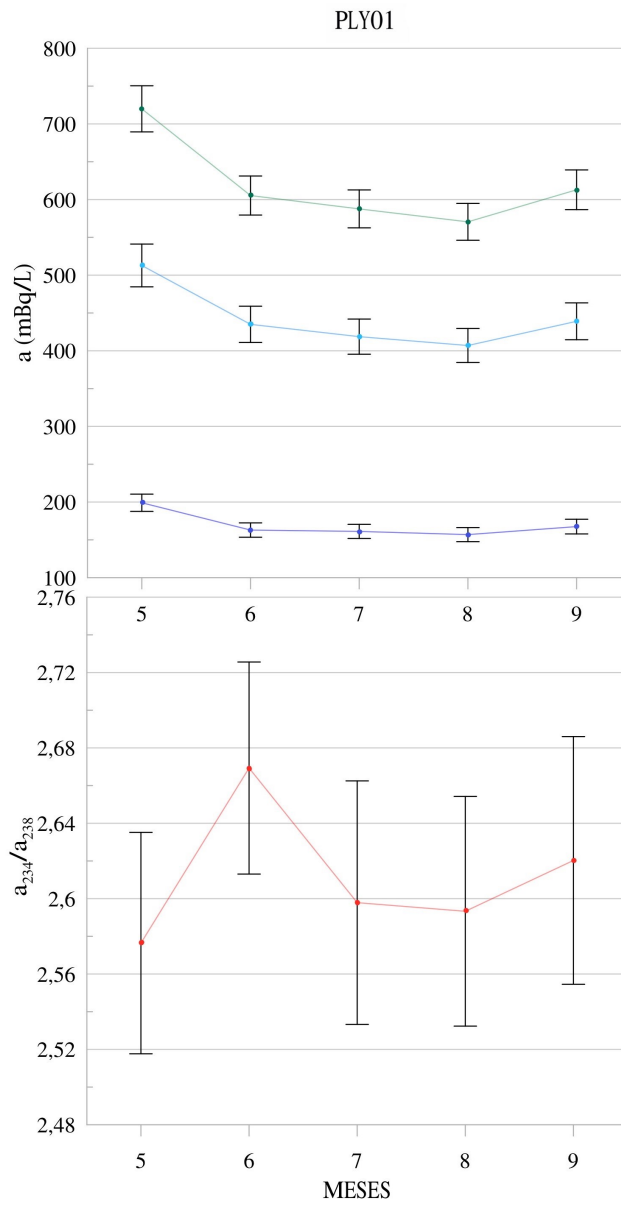


Figura 28: Representación para la captación de PLY01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

## 8.2. Puntos de captación de la masa “La Fuente de San Esteban”

Se analizan a continuación, de forma individual los resultados correspondientes a las captaciones: CBR01, CBR02, CLZ01, PLY01 y VLD01.

### 8.2.1. Boada, BDA01

Los registros de la captación situada en la localidad de Boada presentan dos tramos de comportamiento muy diferenciado. Por un lado, se tienen los valores registrados en los meses de abril, mayo y junio: en los que la concentración de uranio total se mantiene entre los 139.7(64) y los 193.5(85) mBq/L, mientras que  $a_{234}/a_{238}$  se encuentra en valores entre 2.047(84) y 2.173(90). Por otro lado, se observa que a partir del mes de julio, la concentración de uranio total se dispara, alcanzando una concentración en este mes de 371(16)mBq/L que continúa subiendo en los meses posteriores; además,  $a_{234}/a_{238}$  es mayor en estos meses, alcanzando un valor máximo de 2.744(84) en el mes de septiembre.

El uso de agua de este recurso aumentó de forma significativa en el mes de junio, ya que en la semana posterior a la toma de muestra en junio, se llevó a cabo el llenado de la piscina de la localidad, para la cual parte del agua empleada proviene del sondeo que se ha estudiado. Este aumento en el consumo podría implicar una bajada en el nivel de agua del acuífero, lo que explicaría el aumento de  $a_{234}/a_{238}$  en el mes de julio, ya que la profundidad afecta directamente a las condiciones reductoras-oxidativas, siendo estas más reductoras cuanto mayor es la profundidad [5]. La variabilidad de la concentración de uranio de junio a julio podría explicarse con un cambio en el tipo de roca presente en el nivel superior del agua del acuífero: esto es que, en los tres primeros meses de estudio, las rocas que se localizan en el nivel freático posean una cantidad de uranio notoriamente menor que las que se encuentran situadas a una profundidad mayor. Así, cuando el nivel baja, las rocas con las que interacciona el agua del acuífero poseen cantidades de uranio más altas y por tanto aumenta su concentración en el agua.

Es importante destacar que los valores registrados en abril, mayo y junio salen de la tendencia que tienen el resto de muestras tomadas de la masa de agua de la “Fuente de San Esteban” lo que muestra una localización en las condiciones hidrogeológicas de este punto de captación en la parte más superficial del acuífero.

En la siguiente Figura se representan los datos obtenidos para las muestras de esta captación a lo largo de los meses, lo que permite visualizar mejor lo que se acaba de comentar.

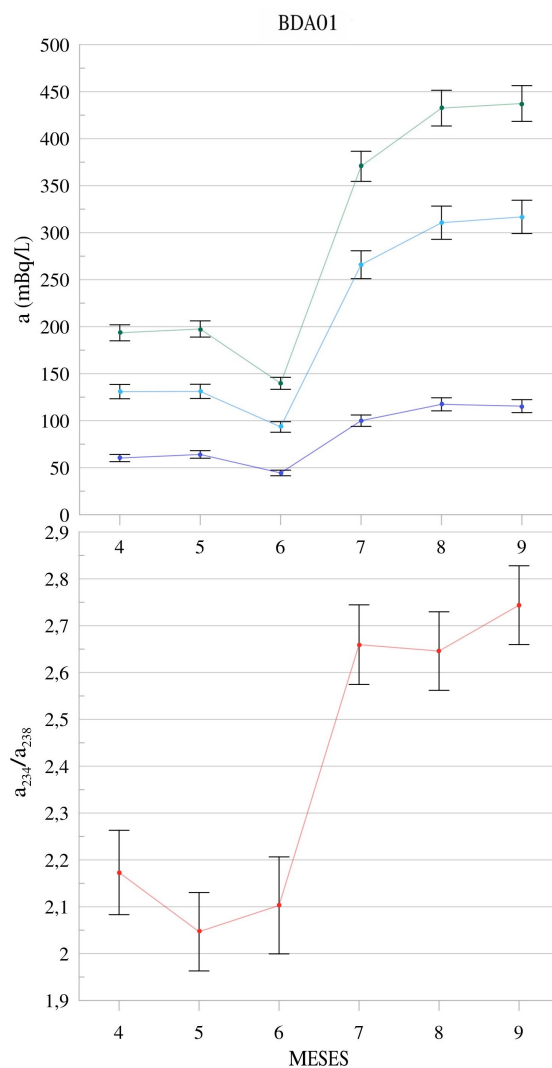


Figura 29: Representación para la captación de BDA01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

Es bien sabido, como ya se ha mencionado en numerosas ocasiones a lo largo de este manuscrito, que las condiciones reductoras-oxidativas tienen un impacto directo en las concentraciones de los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Si bien es cierto que la metodología para llevar a cabo la medida del potencial redox no es la más adecuada, ya que esta se debería realizar directamente en el propio acuífero, ya que una vez el agua sale a la superficie y se oxigena, este potencial varía. Se puede observar a partir de los datos de la siguiente tabla, como en mayo, que es cuando tenemos una  $a_{234}/a_{238}$  menor, es cuando mayor potencial redox se ha medido, mientras que en septiembre, que es cuando el desequilibrio es mayor, tenemos una medida de potencial más oxidativa, lo que corrobora lo que cabría esperar. Sería interesante, para futuros estudios, medir el potencial redox en el propio acuífero, con el fin de estudiar mejor esta dependencia entre el potencial y las concentraciones de actividad de uranio en el agua.

Muestra	Potencial redox [mV]
BDA010424	235
BDA010525	290
BDA010626	247
BDA010727	211
BDA010828	203
BDA010929	198

Tabla 15: Potencial redox medido en las muestras de la captación BDA01

### 8.2.2. La Fuente de San Esteban, FNT01

Las muestras recogidas en el municipio de La Fuente de San Esteban no presentan variabilidad en  $a_T$  ni en  $a_{234}/a_{238}$ .

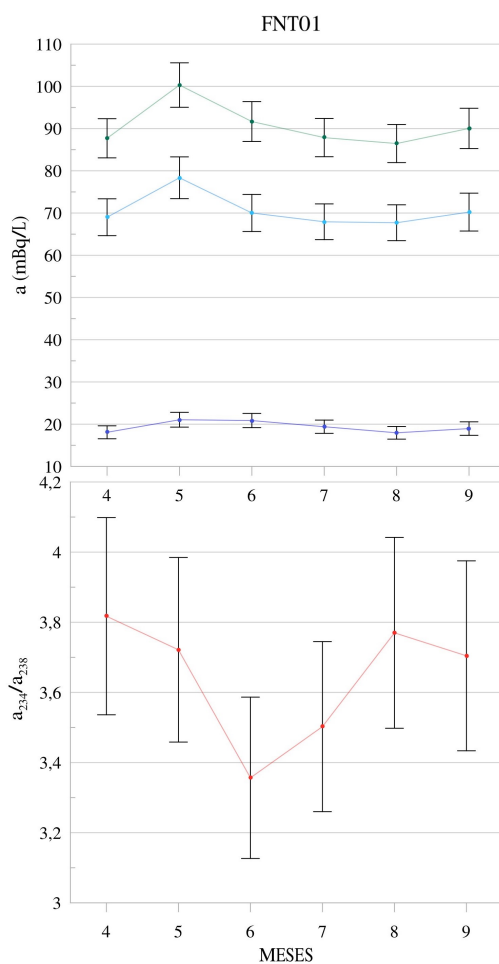


Figura 30: Representación para la captación de FNT01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

En la figura anterior se puede ver cómo la concentración de uranio permanece muy estable.

La falta de variabilidad en los parámetros estudiados podría deberse a una recarga continua del acuífero, ya que se observa que, a pesar de que las precipitaciones de la zona y el consumo difieren de unos meses a otros, siendo, por ejemplo, el gasto de agua el doble en agosto que en abril, esto no se ve reflejado en las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio del acuífero.

Si comparamos las concentraciones de uranio de este punto con las del resto de puntos estudiados, se puede comprobar que presenta unas concentraciones de uranio significativamente inferiores a las del resto de puntos muestreados, lo que podría estar vinculado a una menor concentración de uranio en las rocas que forman el acuífero.

### 8.2.3. Martín de Yeltes, MRT01

Al estudiar los resultados de la captación perteneciente a Martín de Yeltes destacan los valores obtenidos para el  $a_{234}/a_{238}$ , ya que son muy superiores a los del resto de puntos analizados.

Teniendo en cuenta que los valores de  $a_{234}/a_{238}$  de las muestras referentes a este sondeo es muy alto,  $a_T$  viene determinada de una forma muy mayoritaria por el  $^{234}\text{U}$ . Puesto que es sabido que los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  se comportan igual químicamente, la diferencia viene del comportamiento físico. Un  $a_{234}/a_{238}$  tan elevado se comprendería como consecuencia de unas condiciones muy reductoras, que favorezcan mucho al  $^{234}\text{U}$ . Se aprecia una bajada en  $a_T$  y una subida de  $a_{234}/a_{238}$  de abril a mayo, lo que indica unas condiciones más reductoras en mayo, que podrían estar asociadas a un aumento en el uso del recurso. Sin embargo, no hay datos del mismo.

Llama la atención el hecho de que, *a priori*, por la zona en la que se encuentra, las rocas que forman el acuífero son del mismo tipo que las que se encuentran, por ejemplo en la captación de la Fuente de San Esteban, FNT01, o en la captación VGA01 que se analizará a continuación: rocas detríticas con una permeabilidad media que son mayoritariamente areniscas, limos y conglomerados ocreos. Así, cabría esperar que los resultados de las tres guardasen algún tipo de relación por pertenecer a la misma zona, IIb. Sin embargo, tras extraer los datos del estudio, se puede ver como la captación de MRT01 posee unos niveles de concentración de actividad de uranio muy elevados teniendo en cuenta el  $a_{234}/a_{238}$ , que muestra unas condiciones en las que el uranio tiende a precipitar y por tanto a disminuir su concentración. Esto sugiere que las rocas que forman este acuífero difieren de forma significativa de las del resto y que por tanto en este punto se aprecia un localismo muy marcado, que sería interesante estudiar de cara al futuro.

La presencia de una relación de concentraciones tan elevada podría explicarse, como se sugiere en el estudio de Chkir, N. [2], por una interacción prolongada, en una gran superficie, entre un agua de baja solubilidad de uranio y una roca que posee una concentración de uranio significativamente alta. Estas cantidades elevadas de uranio en la roca, harían que, como consecuencia del retroceso alfa, mucho  $^{234}\text{U}$  quedase atrapado en áreas cristalográficas dañadas, que a través de procesos de lixiviación se moviliza hacia las aguas subterráneas, resultando en un  $a_{234}/a_{238}$  tan elevado.

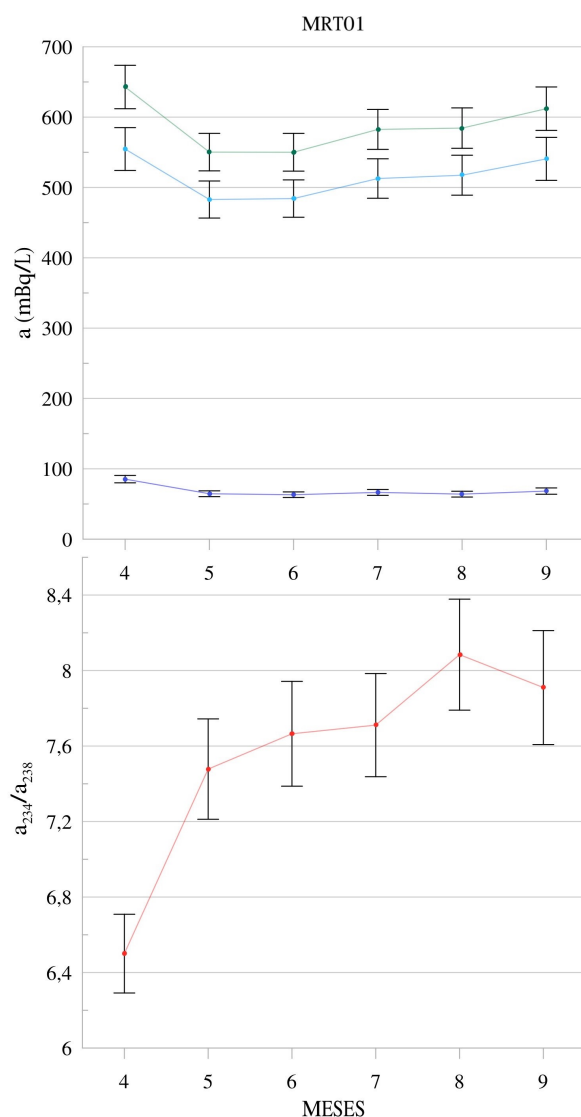


Figura 31: Representación para la captación de MRT01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

Además de que la relación entre  $a_{234}/a_{238}$  y las concentraciones de actividad del uranio sean particulares en esta zona, cabe destacar que en este punto es donde se ha medido un potencial redox muy superior al del resto de puntos de muestreo: en los demás puntos el potencial redox varía entre 170 mV y 302 mV, mientras que en esta captación los valores se sitúan entre 493 mV y 589 mV. Es importante recalcar de nuevo que la medida de este potencial no se ha realizado en las condiciones óptimas, sin embargo, destaca el hecho de que se midan las condiciones a priori más oxidativas en el punto donde el desequilibrio mostraría que son las más reductoras.

### 8.2.4. Sancti-Spiritus, SNC01

En la siguiente figura se representan gráficamente los resultados obtenidos para las muestras tomadas en la localidad de Sancti-Spiritus.

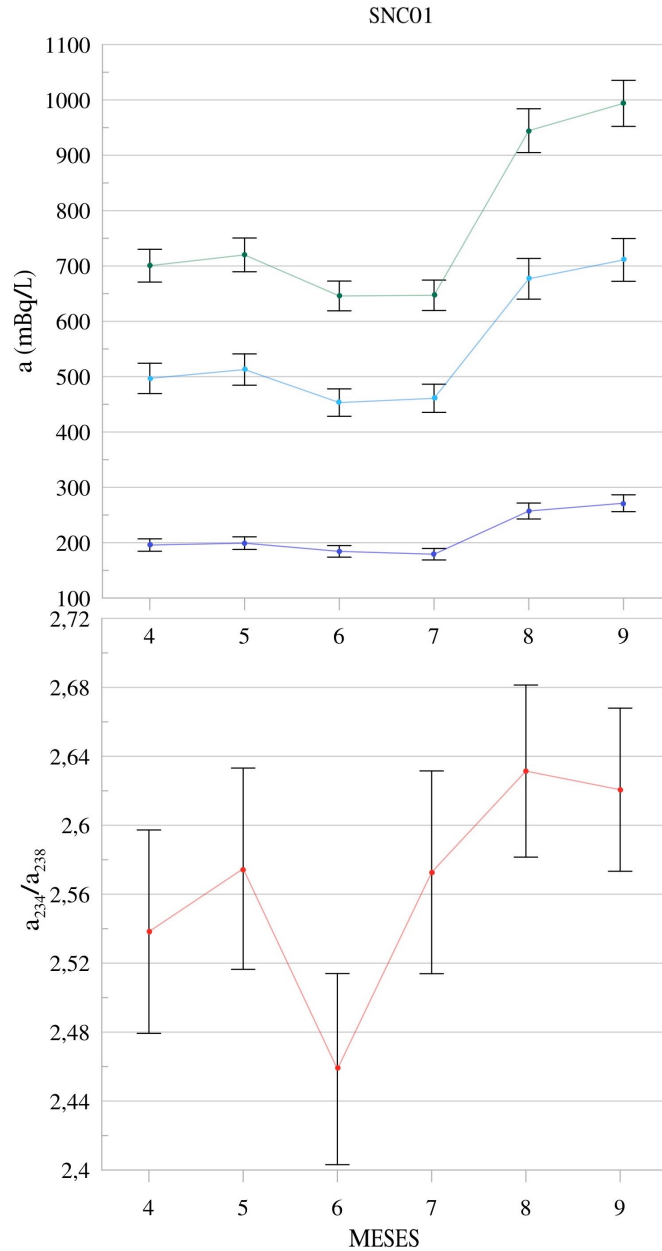


Figura 32: Representación para la captación de SNC01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

El uso del agua del punto de captación situado en Sancti-Spiritus lleva dos años siendo nulo, esto se vería reflejado en el hecho de que tanto la concentración de actividad del uranio total en los primeros meses como  $a_{234}/a_{238}$  se mantenga sin cambios. Sin embargo, se observa como en los meses de agosto y septiembre, la concentración de uranio ha aumentado. Este comportamiento se basaría en unas condiciones más oxidativas y que, por tanto, favorezcan la disolución del uranio; sin embargo, a partir de los datos que disponemos de este punto de muestreo no se puede determinar la causa de este cambio. Sería interesante en un futuro, continuar estudiando este punto de captación, con el fin de poder determinar a qué se deben los cambios producidos.

Este punto de la masa de agua de “La Fuente de San Esteban” es el que posee unas concentraciones de uranio más altas y, de nuevo, tal y como sucedía en la masa de “Salamanca” es un punto cuya roca es detrítica de alta permeabilidad, zona II.a. Por lo que la justificación para explicar este suceso es la misma que en el caso de PLY01.

#### **8.2.5. Cabrillas (La Vega), VGA01**

Si se estudia lo que sucede de mayo a junio, podemos ver que tanto  $a_T$  como  $a_{234}/a_{238}$ , varían de forma significativa y de acuerdo a lo que cabría esperar cuando tenemos unas condiciones más oxidativas, por lo que a la vista de los datos el acuífero ha sufrido una recarga, que puede deberse a la filtración del agua proveniente de las precipitaciones de los meses previos. En julio, sucede lo contrario, se pasa a un  $a_{234}/a_{238}$  mayor y a una  $a_T$  menor. Esto puede estar relacionado con el hecho de que en el mes de junio se haya llenado la piscina municipal, de forma que el nivel freático puede haber bajado, lo que supone unas condiciones más reductoras, ya que a mayor profundidad tenemos un sistema menos oxidativo [5], y, por tanto, este comportamiento de los isótopos de uranio en el agua. Con el paso del tiempo, y teniendo en cuenta que un gasto tan grande solo se ha realizado de forma puntual, se atenuaría este efecto con la recarga del acuífero, de forma que  $a_{234}/a_{238}$  de nuevo disminuye y aumenta la concentración de uranio de nuevo.

La Figura 33 supone una representación de los datos obtenidos para la captación de la localidad de Cabrillas.

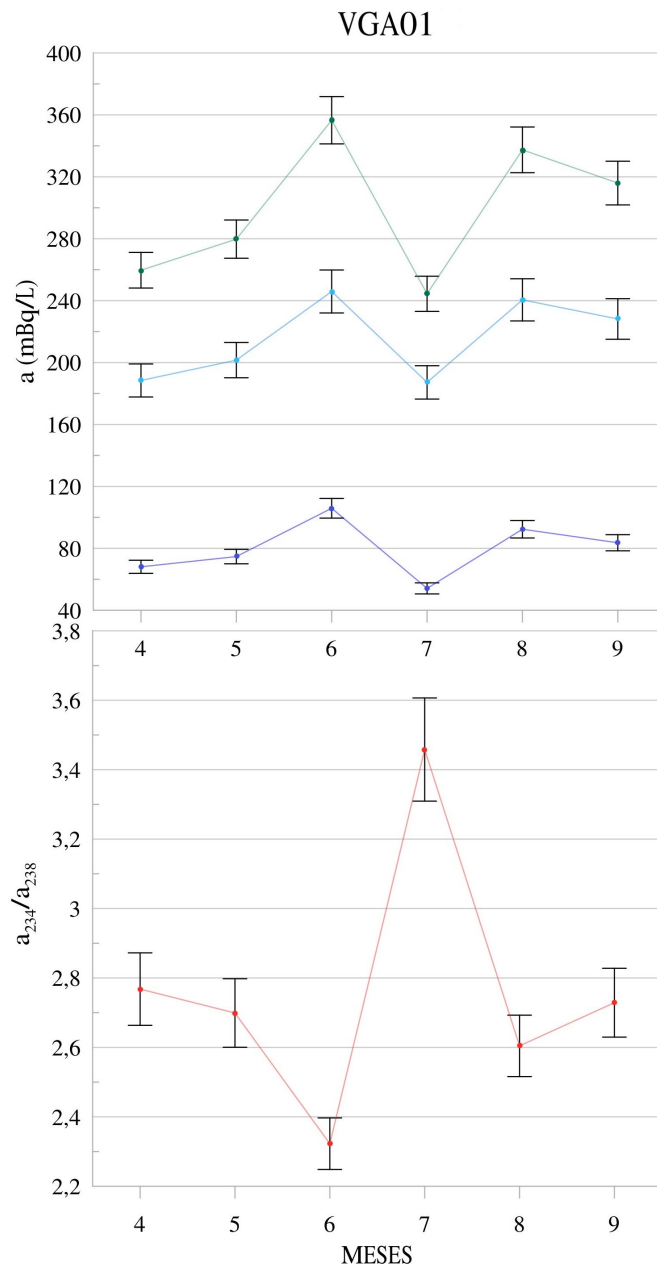


Figura 33: Representación para la captación de VGA01 de las concentraciones de actividad en función del tiempo, y del cociente de las concentraciones de actividad del  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , en función del tiempo. Se presentan con puntos verdes los valores obtenidos para  $a_T$ , en azul claro los de  $a_{234}$ , en azul intenso los de  $a_{238}$  y en rojo los de  $a_{234}/a_{238}$ . Las líneas de estos mismos colores simulan el comportamiento entre meses si este fuera lineal, con el fin de una mejor visualización. Todas las concentraciones de actividad se presentan en mBq/L.

### 8.3. Masas de agua

A partir de los resultados adquiridos y analizados para cada una de las captaciones estudiadas, se puede concluir que, incluso dentro de lo que administrativamente se considera una misma masa de agua, las concentraciones de actividad de los isótopos estudiados varían de manera significativa entre ellas. En teoría, al tratarse de puntos ubicados dentro de una misma masa y con un contexto similar, todos pertenecientes a localidades de la provincia de Salamanca, llenando las piscinas al inicio del verano y experimentando un aumento considerable de su población en los meses estivales, se esperaría que la evolución del uranio fuera homogénea en todos estos puntos. Sin embargo, como se ha demostrado, los datos obtenidos en este proyecto indican que esto no es así. La evolución temporal de las concentraciones de los isótopos estudiados presenta variaciones significativas entre los puntos, lo que sumado a las diferencias entre las concentraciones de actividad determinadas sugiere que no es posible caracterizar los puntos de muestreo únicamente en función de la masa de agua a la que pertenecen y que han de caracterizarse de forma individual. Además, se evidencia que existen diversos factores que influyen en la evolución de la concentración de uranio en el agua a lo largo del tiempo, y que su impacto no es el mismo siempre: En algunos casos, es la recarga del acuífero la que predomina, en otros, el consumo del agua, mientras que en ciertos puntos, el factor dominante puede ser el tipo de roca presente.

Además del análisis individual de cada uno de los puntos de muestreo, esta información también puede ser observada al analizar conjuntamente las masas de agua, considerando la cantidad de uranio en masa por unidad de volumen,  $U_T$ , en función de la relación entre las actividades del  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ ,  $a_{234}/a_{238}$ , lo cual proporciona valiosa información sobre las condiciones del acuífero. En el artículo titulado *The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology* [24], se definen seis zonas dentro de esta representación, cada una de las cuales corresponde a un estado específico del acuífero. Estas zonas son: I - Acumulación Estable, II - Oxidación Normal, III - Acumulación en Formación, IV - Reducción Normal, V - Zona Bajo la Acumulación en Formación y VI - Acumulación en Dispersión.

Así, se muestran a continuación, dichas representaciones, correspondientes a las dos masas de agua.

### 8.3.1. Masa de agua “Salamanca”

La representación de estas variables para la masa de agua “Salamanca” se muestra en la Figura 34.

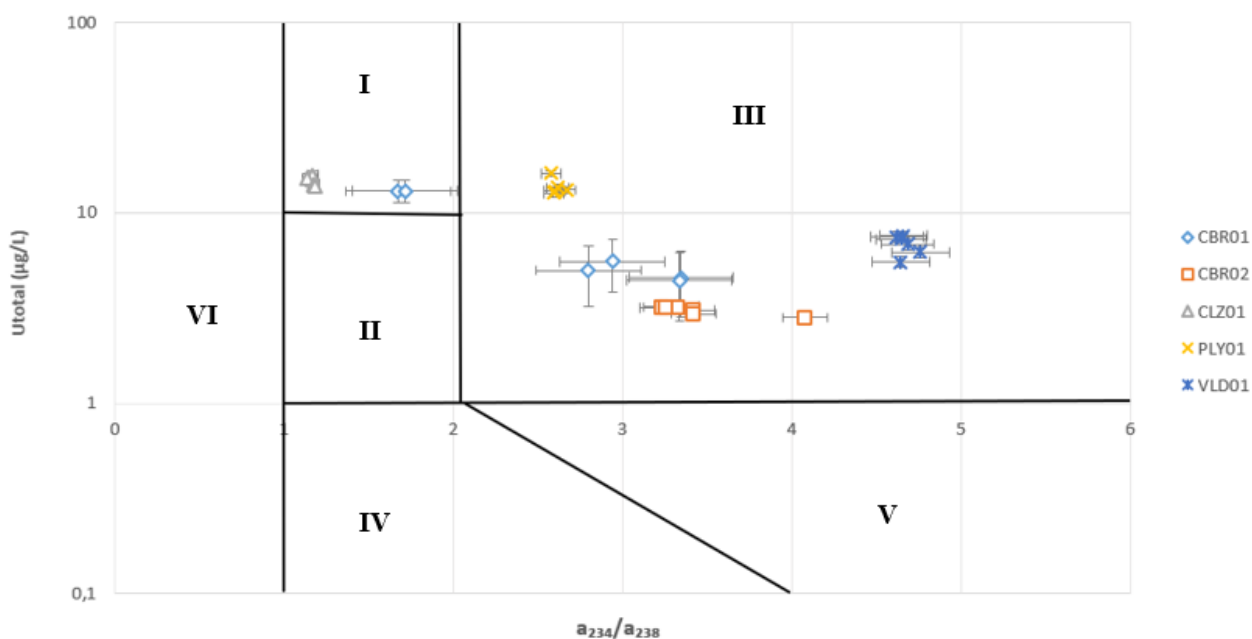


Figura 34: Representación de la cantidad de uranio total en  $\mu\text{L/g}$  en función de  $a_{234}/a_{238}$ , para las captaciones de la masa de agua “Salamanca”. Se representan los valores divididos en zonas, de acuerdo con lo establecido en [24]. Los símbolos adoptados para cada una de las captaciones aparecen representados en la leyenda de la gráfica.

Se observa como los puntos de esta región pertenecen a dos zonas: la zona I y la zona III. De acuerdo a lo establecido por Milena-Perez, A., [24], la zona I hace referencia a una acumulación estable: en esta región, nos encontramos en una situación de equilibrio (o muy cercana al equilibrio) entre los dos isótopos, reflejando una estabilidad en el uranio, que no se moviliza de forma activa, lo que pone de manifiesto que el acuífero se ha encontrado bajo situaciones estables durante un periodo de tiempo prolongado. Todas las muestras que se han tomado en Calzada de Valdunciel, muestran que el acuífero se encuentra en acumulación estable. Por otro lado, la zona III hace referencia a un estado de acumulación en formación: en este tipo de acumulaciones, la forma en la que evoluciona la concentración de uranio, se relaciona con las condiciones redox. Tenemos un desequilibrio superior a 2, lo que muestra procesos de acumulación de uranio.

La captación de CBR01, es la única que presenta variabilidad de zonas durante el periodo de muestreo: concretamente entre la zona I y la zona III. El acuífero parte de una situación inicial de acumulación estable en abril, que pasa a ser de acumulación en formación en mayo, volviendo a las condiciones de estabilidad en junio. Este comportamiento refleja el uso que se ha hecho del agua en este punto: en el mes de mayo se tomaron grandes cantidades en días previos al muestreo realizado, lo que explicaría la aparente transición de la zona de estabilidad a la de acumulación en formación. El hecho de que este uso fuese puntual, explicaría también que en junio se recuperasen las condiciones de estabilidad.

Se puede apreciar a partir de la misma figura, como a pesar de encontrarse en la misma masa de agua, las distintas captaciones presentan valores diversos para ambas variables.  $a_{234}/a_{238}$  es menor en la localidad de Calzada, donde el valor mínimo alcanzado es de 1.139(30), mientras que el sondeo de Valdelosa presenta el máximo desequilibrio de la masa en el mes de abril, con un valor de 4.76(17). Por otro lado, la cantidad de uranio total varía entre 2.82(20)  $\mu\text{g/L}$ , CBR020524 y 16.11(92), PLY010524. Además, se observa como las captaciones que mantienen en el tiempo niveles de  $U_{total}$  más altos, son aquellas situadas en puntos con una permeabilidad muy alta: PLY01 y CLZ01. Destaca también el hecho de que todos los puntos de la zona III, presenten valores  $U_{total}$  más bajos a medida que aumenta el  $a_{234}/a_{238}$ , a excepción de los de VLD01, lo que refleja unas condiciones locales que difieren de los demás puntos.

### 8.3.2. Masa de agua “Fuente de San Esteban”

Si se lleva a cabo la misma representación que para la masa “Salamanca” pero en este caso para la masa de agua de “La Fuente de San Esteban”, es decir, para las captaciones de BDA01, FNT01, MRT01, SNC01 y VGA01, se obtiene la siguiente figura.

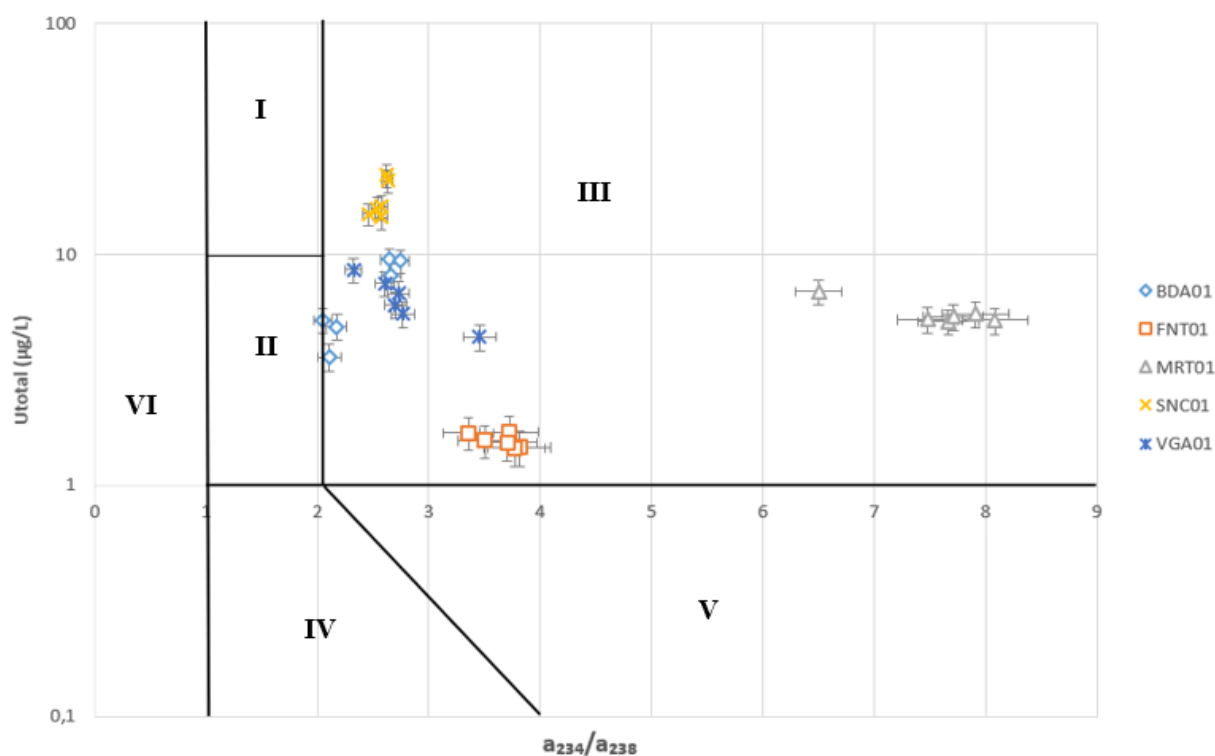


Figura 35: Representación de la cantidad de uranio total en  $\mu\text{L/g}$  en función de  $a_{234}/a_{238}$ , para las captaciones de la masa de agua “La Fuente de San Esteban”. Se representan los valores divididos en zonas, de acuerdo con lo establecido en [24]. Los símbolos adoptados para cada una de las captaciones aparecen representados en la leyenda de la gráfica.

A partir de la gráfica anterior, se puede concluir que todos los acuíferos estudiados en esta masa de agua se encuentran en la zona III, es decir, en el estado conocido como “acumulación en formación”. Sin embargo, se observa que la concentración de uranio en el agua de cada acuífero y  $a_{234}/a_{238}$  varían significativamente entre los distintos puntos de muestreo. La muestra BDA010525 presenta el menor  $a_{234}/a_{238}$ , con un valor de 2.047(84), mientras que MRT010824 muestra el mayor valor detectado en todo el estudio, 8.08(29). Por otro lado, la concentración de uranio en el agua de los puntos de muestreo de esta masa varía desde 1.45(24)  $\mu\text{g/L}$  en FNT010824 hasta 22.0(24)  $\mu\text{g/L}$  en SNC010924.

Se puede identificar una tendencia general en la mayoría de las muestras de la zona: a medida que aumenta  $a_{234}/a_{238}$ , disminuye la concentración de uranio en el agua. No obstante, esta tendencia presenta dos excepciones. En primer lugar, las tres primeras muestras tomadas en la localidad de Boada, como se observó previamente al estudiar este punto de captación. En segundo lugar, los resultados obtenidos de las muestras tomadas en Martín de Yeltes, los cuales se apartan considerablemente de los valores registrados en el resto de los puntos de muestreo de la masa de agua. Esto sugiere que existen condiciones locales que difieren significativamente de las de los demás puntos.

Estas representaciones de todos los puntos de captación por masa, sumado al análisis que se ha realizado con anterioridad de la evolución de las concentraciones de los isótopos de uranio de cada una de las muestras, permiten demostrar que los puntos de muestreo presentan una gran variabilidad a pesar de encontrarse en la misma masa. Esto pone de manifiesto la necesidad de estudiar cada punto de forma individual, dado que existen particularidades locales que no pueden ser generalizadas. Esta conclusión contrasta con la gestión actual, que considera que con analizar las muestras de agua de tres puntos de captación diferentes es suficiente para caracterizar una masa de agua.

#### 8.4. Formaciones hidrogeológicas

En cuanto a las distintas formaciones hidrogeológicas, previo al análisis se esperaba que aquellos puntos que se localizan en el mismo tipo de formación, presentasen unos niveles de uranio similares y comportamientos análogos; sin embargo, a la vista de los resultados, se concluye que en los puntos estudiados pertenecientes a las mismas formaciones se aprecian diferencias significativas entre sí; por ejemplo, en los puntos pertenecientes a las formaciones del tipo II.b, formaciones detríticas de permeabilidad media, se han obtenido valores para la concentración de uranio entre 86.5(45) y 643(31)  $\text{mBq/L}$  y unas relaciones de actividad que abarcan desde 1.675(45) hasta 8.08(29). Esta variabilidad deriva en el hecho de que no se pueda establecer una relación clara, lo que de nuevo pone de manifiesto el hecho de que la presencia de uranio en el agua sea consecuencia de unas características locales.



## 9. Conclusiones

El análisis llevado a cabo en este proyecto de la variabilidad de los niveles de concentración de uranio, especialmente de sus isótopos el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , entre los meses de abril y septiembre en las aguas subterráneas de los diez puntos estudiados, ha permitido extraer una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

- Las variaciones de la relación de actividad entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ , junto con la concentración de uranio total, pueden emplearse como un indicador indirecto de las condiciones de reducción/oxidación de las aguas subterráneas. De este modo, esta información puede convertirse en una herramienta clave para optimizar la gestión del recurso.
- Las variaciones que se producen a lo largo del tiempo en factores que afectan a la carga y descarga del acuífero, como son las precipitaciones o el uso del recurso, pueden tener un efecto directo en las condiciones del acuífero y, por consiguiente, en los niveles de uranio de las aguas subterráneas. Esto se aprecia, por ejemplo, durante el verano, cuando la demanda de agua aumenta y el uso del recurso incrementa de manera drástica. Este aumento en la extracción de agua en muchos puntos, junto con una disminución en los aportes de “agua fresca”, puede afectar a la oxigenación del agua, favoreciendo unas condiciones más reductoras, que afectan a la química del uranio, limitando su movilidad y pudiendo propiciar su precipitación. Teniendo en cuenta que el uso de los recursos de agua subterránea es esencial ante la creciente demanda, es crucial garantizar la calidad y la disponibilidad de este recurso, por lo que es importante tener en cuenta las variaciones que se producen ante estos factores para garantizar un uso sostenible del recurso que asegure la calidad del agua.
- El estudio de las dos masas de agua ha revelado la presencia de variabilidades locales que afectan de manera particular a ciertas áreas, observándose que, captaciones dentro de una misma masa, pueden presentar valores significativamente distintos para los parámetros analizados, lo que pone de manifiesto la heterogeneidad hidrogeológica de la zona. Así, aunque una masa de agua se define como una unidad básica de gestión, compuesta por un volumen de aguas subterráneas claramente diferenciado, se concluye que el análisis de un número reducido de puntos no es suficiente para caracterizarla adecuadamente, dada la notable variabilidad en los resultados obtenidos. Se ha visto como factores como la hidrogeología y el uso del recurso influyen directamente en la concentración de uranio en el agua, lo que subraya la necesidad de realizar una caracterización detallada de cada punto de forma individual.
- Las captaciones que están en desuso o cuyo uso tiene un carácter extraordinario, por lo general, presentan concentraciones de uranio que no varían en el tiempo. No obstante, sería importante continuar estudiando lo que sucede en meses posteriores en la captación de SNC01 con el fin de comprender las variaciones en la concentración de actividad de uranio en los últimos meses de verano.

- La capacidad hidráulica de la formación, caracterizada por la porosidad y la permeabilidad, es un factor determinante en las concentraciones de uranio de las aguas subterráneas. Esto se refleja en que en ambas masas de agua, el punto que presenta niveles de uranio más altos se encuentra en una formación de permeabilidad muy alta. En estas formaciones, las rocas sedimentarias que las componen son gravas, arenas y limos con influencia mineralógica de la ZCI, lo que le otorga a la formación una gran capacidad para almacenar y transmitir agua. Así, dado que el uranio en el agua proviene de las rocas, que una mayor permeabilidad deriva en una mayor capacidad de infiltración de aguas superficiales al acuífero, dando lugar a un ambiente más oxidativo, y que estos puntos presentan unas características que podrían derivar en una mayor movilización de las aguas provenientes de la ZCI, con más uranio, se concluye que las formaciones de mayor permeabilidad de esta región pueden favorecer la presencia de concentraciones de uranio mayores en el agua.
  
- En estudios posteriores, sería importante llevar a cabo la medida del potencial redox directamente en el acuífero. Esto permitiría obtener datos representativos y cuantitativos sobre la relación entre el potencial redox y el comportamiento de los isótopos de uranio ante las diferentes condiciones del acuífero, lo que ayudaría a validar de manera clara el uso de la concentración de uranio total junto con la relación de actividad  $a_{234}/a_{238}$  como herramienta para estudiar las variaciones en las condiciones redox.

## Referencias

- [1] IVANOVICH, M. , ALEXANDER, J., 1987. *Application of uranium-series disequilibrium to studies of groundwater mixing in the Harwell region, U.K.*. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 66: 279-291.
- [2] CHKIR, N. , GUENDOUZ, A., ZOUARI, K., HADJ AMMAR, F., MOULLA, A.S., 2009. *Uranium isotopes in groundwater from the continental intercalaire aquifer in Algerian Tunisian Sahara (Northern Africa)*. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.05.009
- [3] BANNING, A. , DEMMEL, T., RÜDE, T.R., WROBEL, M., 2013. *Groundwater Uranium Origin and Fate Control in a River Valley Aquifer*. Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 1394113948, dx.doi.org/10.1021/es304609e
- [4] LANGMUIR, D., 1978. *Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits*. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol 42, pp. 547 to 569. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7)
- [5] COYTE, R. M., JAIN, R. C., SRIVASTAVA, S.K., SHARMA, K.C., KHALIL, A., MA, L. VENGOSH, A. , 2018. *Large-Scale Uranium Contamination of Groundwater Resources in India*. Environ. Sci. Technol. Lett. 2018, 5, 341347 DOI: 10.1021/acs.estlett.8b00215.
- [6] SUKSI, J. RASILAINEN, K. PITKÄNEN, P. , 2006. *Variations in  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in groundwater—A key to flow system characterisation?*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.pce.2006.04.007
- [7] BORREGO-ALONSO, D. QUINTANA-ARNÉS, B. LOZANO, J.C., 2023. *Natural radionuclides behaviour in drinking groundwaters from Castilla y León (Spain); radiological implications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120616>
- [8] MAMANI, E., MARTÍNEZ, J., MAGUIÑA, J. , CONDORI, J., MAGHELLA, G., 2010. *Determinación de isótopos de uranio por espectrometría alfa*. <https://hdl.handle.net/20.500.13054/640>
- [9] <https://en.wikipedia.org/wiki/Decaychain>
- [10] AWAAD, E. AHMED, A. S. I., EL-SHABASY, A. M. ABDEL-SALAM, F.H., DIAB, H.M., 2022. *Determination of Uranium Isotopes in Environmental Samples Using Different Analytical Techniques: A Comparison*. Egypt. J. Chem. Vol. 65, No. SI:13B pp. 779-787
- [11] EDWARDS, K.W. , 1968. *Isotopic Analysis of Uranium in Natural Waters by Alpha Spectrometry*. UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, WASHINGTON : 1968.
- [12] LALLENA ROJO, A.M. , 2023. *Apuntes Estructura Nuclear: propiedades y modelos*. Universidad de Sevilla.
- [13] CASACUBERTA, N., LEHRITANI, M., MANTERO, J., MASQUÉ, P., GARCIA-ORELLANA, J., GARCIA-TENORIO, R., 2011. *Determination of U and Th  $\alpha$ -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins* doi:10.1016/j.apradiso.2011.11.063
- [14] <https://physicsopenlab.org/2016/02/07/energy-resolution-in-gamma-spectrometry/>
- [15] DAVAMANI, V., JOHN, J.E., POORNACHANDHRA, C., GOPALAKRISHNAN, B., ARULMANI, S., PARAMESWARI, E., SANTHOSH, A., SRINIVASULU, A. , LAL, A., NAIDU, R., 2024. *A Critical Review of Climate Change Impacts on Groundwater Resources: A Focus on the Current Status, Future Possibilities, and Role of Simulation Models* <https://doi.org/10.3390/atmos15010122>
- [16] DAO, P.U., HEUZARD, A.G., HOA LE, T.H., ZHAO, J., YIN, R., SHANG, C., FAN, C., 2023. *The impacts of climate change on groundwater quality: A review* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169241>

- [17] RD 3/2023, 2023 *Real Decreto 3/2023*, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro. BOE-A-2023-628
- [18] PETIT, J.C., LANGEVIN, Y., DRAN, J.C., 1985  *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in nature : theoretical reassessment of the various proposed models*, Bull. Minéral. (1985), 108, 745-753
- [19] EQUILLOR, H.E., CAMPOS, J.M. *DETERMINACIÓN DE URANIO MÁS PLUTONIO POR ESPECTROMETRÍA ALFA EN VARIAS MATRICES*, Autoridad Regulatoria Nuclear Argentina
- [20] DUMITRU, O.A., BEGY, R.Cs., NITA, D.C., BOBOS, L.D., COSMO, C., 2013 *Uranium electrodeposition for alpha spectrometric source preparation*, J Radioanal Nucl Chem (2013) 298:1335–1339 DOI 10.1007/s10967-013-2584-x Argentina
- [21] BORREGO ALONSO, D. *Caracterización de la concentración de los radionucleidos naturales de interés en salud pública en las aguas subterráneas de Castilla y León: optimización de los procedimientos radiométricos y uso de herramientas geoestadísticas para el diseño de las estrategias de control*, 2023.
- [22] LOZANO, J.C., FERNÁNDEZ, F., 1998. *ALFIT: a code for the analysis of low statistic alpha-particle spectra from silicon semiconductor detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 413(2-3), 357–366. doi:10.1016/s0168-9002(98)00100-4
- [23] *Radiological and Chemical Properties of Uranium* Oak Ridge Institute for Science and Education, ORISE.
- [24] OSMOND, J.K., COWART, J.B., 1974. *The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology*, Department of Geology, Florida State University Tallahassee, Florida, United States of America. ATOMIC ENERGY REVIEW 14 4 (1976)
- [25] GRABOWSKI, P., BEM, H., 2011. *Uranium isotopes as a tracer of groundwater transport studies*. J Radioanal Nucl Chem (2012) 292:1043–1048 DOI 10.1007/s10967-011-1558-0
- [26] VARGA, Z., NICHOLL, A., WALLENIUS, M., MAYER, K., 2016. *Remeasurement of  $^{234}\text{U}$  Half-Life*. Analytical Chemistry 88(5) DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04370
- [27] HAZEN, R.M., 2010. *How Old is Earth, and How Do We Know?* Springer Science+Business Media, LLC 2010. *Evo Edu Outreach* (2010) 3:198–205 DOI 10.1007/s12052-010-0226-0
- [28] <https://www.aemet.es/>
- [29] KNOLL, G. F., 2000. *Radiation Detectibn and Measurement 2000* John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-07338-5
- [30] KARPAS, Z., LORBER, A., SELA, H., PAZ-TAL, O., HAGAG, Y., KURTTIO, P., SALONEN, L.. *MEASUREMENT OF THE  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  RATIO BY MC-ICPMS IN DRINKING WATER, HAIR, NAILS, AND URINE AS AN INDICATOR OF URANIUM EXPOSURE SOURCE* Health Physics, 89(4), 315–321. doi:10.1097/01.hp.0000165450.76676.10
- [31] EL-AASSY, E.I., EL-FEKY, M. G., ISSA, F.A., IBRAHIM, N.M., DESOUKY, O.A., KHATTAB, M.R., 2014. *Uranium and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios in some groundwaterwells at Southwestern Sinai, Egypt* Akade miai Kiado Budapest, Hungary 2014.
- [32] TRIPATHI, R.M., SAHOO, S. K., MOHAPATRA, S., LENKA, P., DUBEY, J.S., PURANIK, V.D., 2012. *Study of uranium isotopic composition in groundwater and deviation from secular equilibrium condition* Akade miai Kiado, Budapest, Hungary 2012
- [33] IVANOVICH, M., 1994 *Uranium Series Disequilibrium: Concepts and Applications* Radiochimica Acta 64, 81-94 (1994) R. Oldenbourg Verlag, München 1994 - 0033-8230/94

- [34] VON OERTZEN, G., 2015 *Using Alpha Recoil as a Tool for Contamination Control in the Khan River Aquifer*
- [35] [https://en.wikipedia.org/wiki/Decay\\_chain](https://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain)
- [36] <https://www.liceoagb.es/quimigen/nuc5.html>
- [37] <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
- [38] <https://www.arpansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/radioactivity>
- [39] MILENA-PÉREZ, A., PIÑERO-GARCÍA, F., BENAVENTE, J., EXPÓSITO-SUAREZ, V.M., VACAS-ARQUERO, P., FERRERO-GARCÍA, M.A., 2020. *Uranium content and uranium isotopic disequilibria as a tool to identify hydrogeochemical processes* <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106503> R
- [40] <https://www.normalil.gov/>
- [41] <https://web.igme.es>
- [42] <https://www.csn.es/proteccion-radiologica>
- [43] GINDER-VOGEL, M., FENDORF, S., 2008 *Biogeochemical Uranium Redox Transformations: Potential Oxidants of Uraninite* Developments in Earth Environmental Sciences, 7, Elsevier B.V. DOI 10.1016/S1571-9197(07)07011-5
- [44] *A BASIC TOXICITY CLASSIFICATION OF RADIONUCLIDES*, 1963. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
- [45] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ionizing-radiation-and-health-effects>
- [46] DESCHAMPS, P., HILLAIRE-MARCEL, C. MICHELOT, J.-L. DOUCELANCE, R. GHALEB, B., 2004  *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  Disequilibrium along stylolitic discontinuities in deep Mesozoic limestone formations of the Eastern Paris basin: evidence for discrete uranium mobility over the last 1–2 million years.* Hydrology and Earth System Sciences Discussions, 2004, 8 (1), pp.35-46. hal-00330850
- [47] PARADIS, CJ, HOSS, KN, MEURER, CE, HATAMI, JL, DANGELMAYR, MA, TIGAR, AD, JOHNSON, RH. *Elucidating mobilization mechanisms of uranium during recharge of river water to contaminated groundwater* doi: 10.1016/j.jconhyd.2022.104076. Epub 2022 Sep 14. PMID: 36148719.
- [48] <https://hispagua.cedex.es/datos/hidrogeologia>
- [49] *Chapter 6 Radionuclides in water and river sediments* European Atlas of Natural Radiation
- [50] <http://www.lnhb.fr/Laraweb/>
- [51] RD 3/2023, 2023 *Real Decreto Legislativo 1/2001* de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. BOE-A-2001-14276
- [52] <https://www.iagua.es>
- [53] <https://www.miteco.gob.es>
- [54] EL-SHARKAWY, A.M., 2018.  *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in groundwaters from two aquifers in Saudi Arabia, and correlation with water chemistry* Nuclear and Radiological Regulatory Authority, Cairo, 11762, P.O.Box 7551, Eglyp <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2018.07.005>
- [55] [www.abgltd.com](http://www.abgltd.com) *BG Soil Properties - Permeability TECH NOTE - Rev 1.00*
- [56] BLANCO RODRÍGUEZ, P., VERA TOMÉ, F., LOZANO, J.C., PÉREZ-FERNÁNDEZ, 2008. *Influence of soil texture on the distribution and availability of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ , and  $^{226}\text{Ra}$  in soils* Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.03.004



## Anexos

A continuación se muestran los valores de precipitaciones durante los diversos meses de muestreo del año 2024, en las cuatro estaciones meteorológicas de las que se han obtenido los datos.

ESTACIÓN “SALAMANCA”		
MES	PERIODO DE PRECIP.	PRECIP. [l/m <sup>2</sup> ]
ABRIL	10/03/2024-08/04/2024	14.3
MAYO	09/04/2024-05/05/2024	34.8
JUNIO	06/05/2024-04/06/2024	6.8
JULIO	05/06/2024-30/06/2024	42.3
AGOSTO	01/07/2024-04/08/2024	1.4
SEPTIEMBRE	05/08/2024-01/09/2024	1.1

Tabla 16: Datos de precipitaciones de la estación meteorológica de “Salamanca” extraídos de la AEMET [28].

ESTACIÓN “PEÑAUSENDE”		
MES	PERIODO DE PRECIP.	PRECIP. [l/m <sup>2</sup> ]
ABRIL	10/03/2024-08/04/2024	58.5
MAYO	09/04/2024-05/05/2024	21.0
JUNIO	06/05/2024-04/06/2024	12.5
JULIO	05/06/2024-30/06/2024	91.3
AGOSTO	01/07/2024-04/08/2024	4.6
SEPTIEMBRE	05/08/2024-01/09/2024	0.0

Tabla 17: Datos de precipitaciones de la estación meteorológica de “Peñausende” extraídos de la AEMET [28].

ESTACIÓN “EL MAÍLLO”		
MES	PERIODO DE PRECIP.	PRECIP. [l/m <sup>2</sup> ]
ABRIL	23/03/2024-21/04/2024	89.6
MAYO	22/04/2024-20/05/2024	47.4
JUNIO	21/05/2024-16/06/2024	7.2
JULIO	17/06/2024-14/07/2024	0.0
AGOSTO	15/07/2024-18/08/2024	0.0
SEPTIEMBRE	19/08/2024-9/09/2024	0.0

Tabla 18: Datos de precipitaciones de la estación meteorológica de “El Maíllo” extraídos de la AEMET [28].

ESTACIÓN "BOADILLA FUENTE DE SAN ESTEBAN"		
MES	PERIODO DE PRECIP.	PRECIP. [l/m <sup>2</sup> ]
ABRIL	23/03/2024-21/04/2024	61.6
MAYO	22/04/2024-20/05/2024	59.6
JUNIO	21/05/2024-16/06/2024	0.8
JULIO	17/06/2024-14/07/2024	59.4
AGOSTO	15/07/2024-18/08/2024	0.8
SEPTIEMBRE	19/08/2024-9/09/2024	0.0

Tabla 19: Datos de precipitaciones de la estación meteorológica de "Boadilla Fuente de San Esteban" extraídos de la AEMET [28].



