



INNOTEC

ISSN: 1688-3691

ISSN: 1688-6593

innotec@latu.org.uy

Laboratorio Tecnológico del Uruguay
Uruguay

Bañobre, Cristina; Noguera, Ana Lía; Reboulaz,
Rodolfo; Bentos-Pereira, Heinkel; Fornaro, Laura
Metodologías analíticas para la determinación de polonio y uranio en sistemas agrícolas uruguayos
INNOTEC, núm. 25, e634, 2023, Enero-Junio
Laboratorio Tecnológico del Uruguay
Montevideo, Uruguay

DOI: <https://doi.org/10.26461/25.06>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=606174657016>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc
Red de revistas científicas de Acceso Abierto diamante
Infraestructura abierta no comercial propiedad de la academia

Metodologías analíticas para la determinación de polonio y uranio en sistemas agrícolas uruguayos

Analytical methodologies for the determination of polonium and uranium in Uruguayan agricultural systems

Metodologias analíticas para a determinação de polônio e urânio em sistemas agrícolas uruguaios

 **CRISTINA BAÑOBRE** (1)

 **ANA LÍA NOGUERA** (1)

 **RODOLFO REBOULAZ** (1)

 **HEINKEL BENTOS-PEREIRA** (1)

 **LAURA FORNARO** (1)

(1) Departamento de Desarrollo Tecnológico, Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Rocha, Uruguay.

RECIBIDO: 29/3/2023 → APROBADO: 26/5/2023 ✉ crisbmiguel@gmail.com

RESUMEN

La roca fosfórica, materia prima utilizada para producir fertilizantes, puede ser fuente de metales, radionucleidos y otras trazas debido a su composición. La aplicación de fertilizantes fosfatados puede redistribuir y elevar las concentraciones tanto de metales como de radionucleidos en los perfiles del suelo y en aguas, influyendo en su disponibilidad y posterior transferencia a la cadena alimentaria. Conocer la proporción de dicha transferencia es fundamental por las implicaciones que puede tener sobre la salud humana y animal. Este trabajo estudia las condiciones de tratamiento de muestra, separación radioquímica y deposición o electrodeposición para la cuantificación de polonio-210, uranio-238 y uranio-234 por espectrometría alfa para un sistema agrícola uruguayo. Ambos procesos requieren optimización para cada tipo de matriz a fin de evitar el efecto de autoabsorción, así como posibles interferencias de otros radionucleidos presentes en la muestra. El método fue verificado mediante la cuantificación de polonio-210, uranio-238 y uranio-234 en materiales de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA): suelo IAEA-447, fosfoyeso IAEA-434, espinaca IAEA-330. Los radionucleidos fueron cuantificados en matrices ambientales y los resultados se compararon con los obtenidos por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), mostrando resultados comparables e indicando

que la separación radioquímica desarrollada es adecuada para la determinación de los radionucleidos de uranio y polonio por espectrometría alfa en las matrices estudiadas.

Palabras clave: fertilizantes fosfatados, transferencia de radionucleidos naturales, espectrometría alfa.

ABSTRACT

Phosphate rock, raw material used to produce fertilizers, due to its composition can be a source of metals, radionuclides and other traces. The application of phosphate fertilizers can redistribute and increase the concentrations of both metals and radionuclides in soil and water profiles, influencing their availability and subsequent transfer to the food chain. Knowing the proportion of this transfer is essential due to the implications it can have on human and animal health. This work studies the sample treatment, radiochemical separation and deposition/electrodeposition conditions for the quantification of polonium-210, uranium-238 and uranium-234 by alpha spectrometry for a Uruguayan agricultural system. Both processes require optimization for each type of matrix, to avoid the self-absorption effect as well as possible interference from other radionuclides present in the sample. The method was verified by quantifying polonium-210, uranium-238 and uranium-234 in International Atomic Energy Agency (IAEA) reference materials: IAEA-447 soil, IAEA-434 phosphogypsum, IAEA-330 spinach. These radionuclides were quantified in environmental matrices and the results were compared with those obtained by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), showing comparable results and indicating that the developed radiochemical separation is suitable for the determination of uranium and polonium radionuclides by alpha spectrometry in the studied matrices.

Keywords: phosphate fertilizers, natural radionuclides transfer, alpha spectrometry.

RESUMO

A rocha fosfática, matéria-prima utilizada na produção de fertilizantes, pode ser fonte de metais, radionuclídeos e outros vestígios devido a sua composição. A aplicação de fertilizantes fosfatados pode redistribuir e aumentar as concentrações de metais e radionuclídeos nos perfis do solo e da água, influenciando sua disponibilidade e posterior transferência para a cadeia alimentar. Conhecer a proporção dessa transferência é essencial devido às implicações que pode ter na saúde humana e animal. Este trabalho estuda o tratamento de amostras, separação radioquímica e condições de deposição/eletrodeposição para a quantificação de polônio-210, urânio-238 e urânio-234 por espectrometria alfa para um sistema agrícola uruguaio. Ambos os processos requerem otimização para cada tipo de matriz, para evitar o efeito de autoabsorção, bem como possíveis interferências de outros radionuclídeos presentes na amostra. O método foi verificado pela quantificação de polônio-210, urânio-238 e urânio-234 em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA): IAEA-447 solo, IAEA-434 fosfogesso, IAEA-330 espinafre. Esses radionuclídeos foram quantificados em matrizes ambientais e os resultados

foram comparados com os obtidos por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), mostrando resultados comparáveis e indicando que a separação radioquímica desenvolvida é adequada para a determinação dos radionuclídeos de urânio e polônio por espectrometria alfa nas matrizes estudadas.

Palavras-chave: fertilizantes fosfatados, transferência de radionuclídeos naturais, espectrometria alfa.

INTRODUCCIÓN

Actualmente está fuera de discusión la relevancia del análisis de radionucleidos en estudios ambientales, en evaluaciones de dosis tanto de seres humanos como de biota, en el establecimiento de estándares o guías regulatorias y en la toma de decisiones con implicaciones sociales, económicas, legales y sanitarias (Vianna et al., 1995; IAEA, 2017).

En las últimas décadas, la comunidad científica ha realizado numerosos estudios de distribución de radionucleidos naturales en el ambiente y su incidencia en poblaciones (Nisti et al., 2015; Caridi et al., 2016; IAEA, 2017; Šoštarić et al., 2017; Davies et al., 2018; Ba et al., 2019; Luiz do Carmo Leal et al., 2020). Dentro de los radionucleidos naturales, el ^{210}Po , radionucleido natural perteneciente a la serie radiactiva natural del ^{238}U , ha jugado un papel fundamental por su radiotoxicidad y su comportamiento ambiental como producto de decaimiento del ^{222}Rn (radionucleido gaseoso). Una fracción considerable de estos estudios se centra en la protección radiológica teniendo en cuenta que el ^{210}Po es un emisor alfa puro con una radiotoxicidad muy alta, con gran capacidad de bioacumulación y fuerte afinidad por unirse a ciertos tejidos internos de los organismos (Shaheed et al., 1997; Alam y Mohamed, 2011; Carvalho, 2011, 2018; Fowler, 2011; Díaz-Francés, 2014; Bañobre et al., 2020). Los isótopos de uranio ^{238}U y ^{234}U también han sido objeto de diversas investigaciones en matrices ambientales, aunque con afinidades y distribuciones muy diferentes (Guillén y Gómez, 2020; Galhardi et al., 2020; Kumar et al., 2020; Balaram et al., 2022), con gran impacto en algunos ecosistemas y en materiales naturalmente radiactivos, NORM (naturally occurring radioactive material, por su sigla en inglés) (Tagami y Uchida, 2020; Dinis y Fiúza, 2021).

Dentro de los materiales naturalmente radiactivos se encuentran los fertilizantes fosfatados, los cuales utilizan la roca fosfórica como materia prima para su producción y cuya aplicación puede aportar indirectamente metales (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), metales pesados (Cd, Hg, Pb), radionucleidos de las series radiactivas del ^{238}U y ^{232}Th y sus descendientes, así como otros componentes (Kratz et al., 2011; Smidt, G. A., 2012).

La aplicación prolongada de fertilizantes fosfatados y sus derivados puede redistribuir y elevar las concentraciones de metales pesados y radionucleidos en los perfiles del suelo y en aguas de lixiviado y escorrentía de riego de las tierras fertilizadas. Eso influye en la disponibilidad de estos elementos y radionucleidos, y en su posterior transferencia a la cadena alimentaria humana. Por eso resulta de gran importancia conocer la proporción de dicha transferencia debido a las implicaciones para la salud humana y animal.

Los resultados internacionales muestran una enorme variación de la concentración de actividad de los radionucleidos naturales en los fertilizantes fosfatados, dependiendo de la formulación y del origen del fertilizante, y revelan también un impacto variado en suelos, agricultura y poblaciones. Las variaciones se deben, entre otros factores, al tipo de

suelo y a su manejo (Abbady et al., 2005; Attallah et al., 2019; Boumala et al., 2018; Bramki et al., 2018; Dutra Garcêz et al., 2018).

En Uruguay, los suelos son deficitarios en fósforo, por lo que para obtener rendimientos altos de cualquier cultivo se deben enriquecer con fertilizantes fosfatados. Según datos de la Dirección General de Servicios Agrícolas (DGSA) del Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca (MGAP) y publicados por el Ministerio de Desarrollo Social (MIDES), en 2019 se importaron aproximadamente 97 mil toneladas de fosfato de amonio (DPA), 90 mil toneladas de fosfato monoamónico (MAP), 21 mil toneladas de superfosfato triple, 323 mil toneladas de urea y 605 mil toneladas de otros fertilizantes, totalizando más de un millón de toneladas de fertilizantes (Uruguay. Ministerio de Desarrollo Social, s.d.). Debido al elevado uso de los fertilizantes fosfatados en Uruguay, es necesario estudiar la concentración de radionucleidos naturales, en especial ^{210}Po y uranio (^{238}U y ^{234}U) en los fertilizantes, así como también el posible impacto en sistemas agrícolas. Para ello es imprescindible contar con una técnica analítica confiable en las diferentes matrices. Este trabajo sintetiza la implementación y optimización de la técnica radioquímica para la evaluación de elementos emisores alfa (U y Po) en algunas matrices de sistemas agrícolas nacionales: fertilizantes, suelo, agua de lixiviado y espinaca, por primera vez en un laboratorio de Uruguay.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

El patrón de ^{209}Po se preparó a partir de una disolución certificada de ^{209}Po (National Physical Laboratory, Teddington, UK), de concentración de actividad = $10,49 \pm 0,08$ Bq/g y utilizando ácido clorhídrico (HCl) 2 mol L⁻¹ preparado a partir de HCl 37% v/v (Carlo Erba, Val-de-Reuil, Francia).

El patrón de ^{232}U se preparó a partir de una disolución estándar certificada de ^{232}U (National Physical Laboratory, Teddington, UK), de concentración de actividad = $10,18 \pm 0,08$ Bq/g y utilizando ácido nítrico (HNO₃) 2 mol L⁻¹ preparado a partir de HNO₃ 69,5 % v/v (Carlo Erba, Val-de-Reuil, Francia).

Para la calibración en energías se utilizó una fuente triple certificada de ^{241}Am (100 Bq, $t_{1/2}$: 432,6 años, 5485,7 keV (84,8 %), 5442,8 keV (13,1 %)), ^{237}Np (150 Bq, $t_{1/2}$: $2,14 \times 10^6$ años, 4788,1 keV (47 %), 4771,4 keV (23 %)) y ^{244}Cm (100 Bq, $t_{1/2}$: 18,1 años, 5804,7 keV (76,9 %), 5762,6 keV (23,1 %)). Eckert & Ziegler. Fecha de referencia 21/07/2015.

Se utilizó una disolución de FeCl₃ (5 mg L⁻¹ Fe⁺³) preparada a partir de reactivo de hierro en agua tipo 1, y HCl 1.5 mol L⁻¹ preparado a partir de HCl 37 % v/v (Carlo Erba, Val-de-Reuil, Francia).

Además se emplearon los siguientes reactivos: ácido fluorhídrico (HF, 40 %), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 96 %), ácido L(+) ascórbico y amoníaco (NH₄OH, 30 %), todos de la marca Carlo Erba (Val-de-Reuil, Francia); tributilfosfato (TBP) (Acros Organics, Alemania) y xileno (Sigma Aldrich, St Louis, Estados Unidos).

Se empleó agua ultrapura de resistividad 18,2 MΩcm (ASTM Tipo I), obtenida mediante un purificador Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure.

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica o superior. El material empleado se descontaminó previamente utilizando ácido nítrico 8 mL⁻¹ y luego se enjuagó exhaustivamente con agua ultrapura.

Equipos utilizados

En la etapa de pretratamiento de muestras sólidas se utilizó un molino de bolas (Planetary Ball Mill BM6 Pro) para la molienda, y un horno microondas AnalytikJena TOPWAVE para la digestión ácida de las muestras, provisto con 8 vasos del tipo CX100.

Para la preparación de la fuente de ²¹⁰Po se utilizó el sistema de autodeposición descrito por Díaz-Francés (Díaz-Francés, 2014).

Para la preparación de la fuente de uranio fue necesario implementar el sistema de electrodeposición. Para ello se realizó el diseño y la construcción de las celdas de electrodeposición en base a referencias presentes en la literatura (Hallstadius, 1984; Jobbágy et al., 2012; Díaz-Francés, 2014). En la Figura 1 se muestra el sistema de electrodeposición de forma detallada. El sistema consta de un soporte con contacto eléctrico para las planchetas de acero inoxidable, impreso en 3D en PETG (dicho polímero fue seleccionado debido a su resistencia térmica), conectores a la fuente de voltaje y el vaso o la celda de electrodeposición con la tapa soporte de electrodo, mecanizados en teflón ya que dicho vaso debe ser inerte al ataque de los reactivos utilizados y además el teflón presenta buena resistencia térmica a la temperatura de trabajo. El electrodo es de platino 95 % 22GA (0,635 mm), de aproximadamente 400 mm², el cual se construyó en forma de espiral de 25 mm de diámetro, de acuerdo con lo recomendado en la literatura (Jobbágy et al., 2012).

Para la medida de la actividad radiactiva de uranio y polonio (fuentes) se utilizó un espectrómetro Alpha Duo de Ortec, equipado con detectores de silicio tipo PIPS (área activa de 900 y 450 mm²).

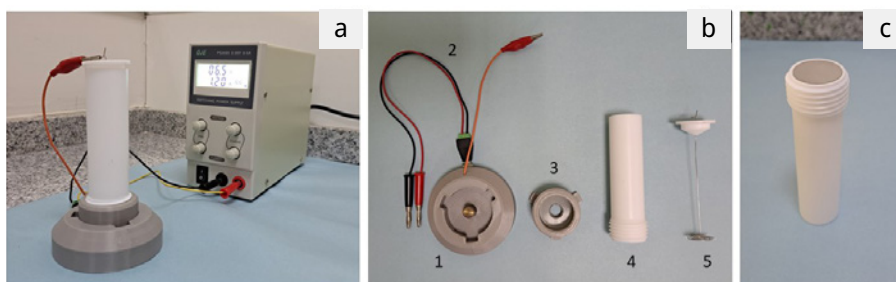


FIGURA 1. Imagen del sistema de electrodeposición, a) sistema de electrodeposición completo formado por la fuente de voltaje y la celda de electrodeposición; b) componentes del sistema de electrodeposición formado por: (1) base con conectores (2), (3) tapa inferior, (4) cuerpo de la celda de electrodeposición, (5) tapa/soporte del electrodo; c) Vista de la plancheta situada en la base de la celda.

Materiales de referencia

El método utilizado en este trabajo fue verificado mediante el análisis de materiales de referencia certificados del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA).

El IAEA-447 es un material de referencia diseñado para la determinación de radionucleidos antropogénicos y naturales en suelo, entre ellos ^{210}Po (valor medio 423 ± 10 Bq/kg), ^{238}U (valor medio $22,2 \pm 0,8$ Bq/kg) y ^{234}U (valor medio $21,8 \pm 0,8$ Bq/kg). El IAEA-330 es un material de referencia certificado para radionucleidos en espinaca en polvo con un valor medio para ^{238}U de $0,95 \pm 0,05$ Bq/kg, y de $1,02 \pm 0,07$ Bq/kg para ^{234}U . Por último, el IAEA-434 es un material de referencia de radionucleidos presentes en fosfoyeso, certificado para ^{210}Pb (con un valor medio de 680 ± 58 Bq/kg), ^{238}U (con un valor medio de 120 ± 11 Bq/kg) y ^{234}U (con un valor medio de 120 ± 9 Bq/kg).

Muestras ambientales de un sistema agrícola

El método optimizado y verificado se aplicó a algunas de las matrices que pueden conformar un sistema agrícola: fertilizantes utilizados en Uruguay, agua gravitacional con lixiviado (o agua de lixiviado), suelo tratado con fertilizante para su posterior cultivo, y cultivos de espinaca.

Se analizaron 8 muestras de fertilizantes disponibles en el mercado con diferentes composiciones químicas: fosforita, fosfato de amonio, NPK y super triple. Las muestras de suelo analizadas, un total de 8, se obtuvieron en 2 zonas con características fisicoquímicas diferentes. El muestreo de una parte de las muestras se realizó en suelos de una zona agrícola (hortofrutícola) de Canelones, mientras que otras muestras de suelo proceden de una zona con poca producción agrícola en el Departamento de Rocha. Para la obtención de las muestras se utilizó un muestreador manual de suelo, con una profundidad de 20 cm.

También se analizaron 8 muestras de agua de lixiviado procedentes de suelos previamente fertilizados y donde se sembró espinaca, que posteriormente fue cosechada.

Las muestras de agua de lixiviado fueron colectadas en bidones de 5 L de polietileno tereftalato (PET), filtradas a través de un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro para eliminar sólidos en suspensión, y acidificadas con ácido clorhídrico (HCl 37 % v/v) hasta obtener un pH entre 1 y 2.

Las muestras de suelo, fertilizantes y espinaca se secaron en estufa a 60°C , hasta obtener una masa constante. Posteriormente, se molieron, tamizaron y guardaron en bolsas herméticas debidamente etiquetadas. La masa de las muestras fue registrada antes y después del secado, para poder calcular el porcentaje de humedad.

Procedimiento analítico

Las concentraciones de actividad de ^{210}Po , ^{234}U y ^{238}U fueron determinadas por espectrometría alfa, y adicionalmente para las muestras de fertilizantes fue realizada la caracterización elemental mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) en un laboratorio externo.

Para la determinación por espectrometría alfa es necesario aplicar un procedimiento radioquímico específico para cada matriz, que permita separar y aislar químicamente

los radionucleidos de interés y depositarlos (en caso del polonio) o electrodepositarlos (para el uranio) en finas capas a fin de evitar la autoabsorción y la interferencia con otros radionucleidos con energías de emisión similares. En general, se puede resumir el procedimiento radioquímico en las siguientes etapas: a) pretratamiento de la muestra, b) separación radioquímica, c) preparación de la fuente alfa de medida, y d) medida de la fuente mediante espectrometría alfa.

Dependiendo del tipo de matriz, la etapa de pretratamiento de la muestra difiere mientras que la separación radioquímica y la preparación de la fuente alfa siguen el mismo método para todas las matrices. A continuación, se detalla cada una de las etapas aplicadas a diferentes matrices:

a) Pretratamiento de la muestra

Esta etapa tiene como objetivo la concentración (en caso de muestras líquidas) o disolución (para muestras sólidas) de los radionucleidos de interés, que suelen ir acompañados de otros radionucleidos que posteriormente serán eliminados.

Además, en esta primera etapa se añade una actividad conocida de ^{232}U y ^{209}Po , que son los trazadores internos de los isótopos de uranio y polonio respectivamente, y permiten calcular el rendimiento químico del proceso.

En las muestras de agua se tomó un volumen entre 0,5 y 1 L, se añadió una cantidad conocida de los trazadores ^{232}U y ^{209}Po , y se llevó a cabo la coprecipitación de los actínidos (U, Th) y Po con hidróxido de hierro en medio básico (Holm y Fukai, 1977; Bolivar, 1995). El precipitado se separó de la fase acuosa mediante centrifugación.

En el caso de las muestras de agua de lixiviado, fue necesario optimizar esta etapa debido al elevado contenido de materia orgánica ya que genera interferencias y reduce el rendimiento químico del proceso. Una vez añadidos los trazadores, las muestras se concentraron mediante evaporación en plancha a 80 °C, y se digirieron utilizando H_2O_2 (200 vol). Una vez eliminada la materia orgánica, se añadieron 4 mL de FeCl_3 (5 mg L^{-1} Fe^{+3}) y se ajustó el pH entre 8-9 mediante la adición de amoníaco concentrado (NH_4OH , 30 %), produciéndose la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la coprecipitación de polonio y actínidos.

En el caso de las muestras sólidas, se llevó a cabo una digestión ácida asistida por microondas utilizando un equipo digestor AnalytikJena TOPWAVE. Se pesaron 0,5 g de muestra (fertilizante, suelo o espinaca) en los vasos de reacción del equipo de microondas y se agregaron 5 mL HCl (37 %), 2 mL de HNO_3 y 1 mL de HF (40 %). La digestión total de las muestras se realizó aplicando programas específicos para cada matriz. Después de la digestión, la solución obtenida se llevó casi a sequedad y finalmente se diluyó con agua tipo 1, realizando la coprecipitación de los actínidos y polonio con hidróxido de hierro en medio básico. Esta última etapa es similar a la realizada en las muestras de agua de lixiviado.

En las muestras de suelo con alto contenido en materia orgánica y en las muestras de fertilizante fue necesario añadir H_2O_2 (200 % vol) antes de llevar a cabo la coprecipitación de U y Po.

b) Separación radioquímica

La separación y el aislamiento de los radionucleidos presentes en las muestras se realizó mediante la técnica de extracción líquido-líquido (Vera et al., 2002), empleando diferentes solventes como tributilfosfato (TBP), xileno + ácido clorhídrico (HCl, 37 % v/v) y agua tipo 1, para conseguir la separación secuencial de polonio, torio y uranio respectivamente (Holm y Fukai, 1977). En la Figura 2 se muestra un esquema del método de separación secuencial aplicado. La fracción de torio, a pesar de no ser de interés en este trabajo, debió ser separada porque algunas zonas de su espectro alfa podían solaparse al espectro alfa del uranio.

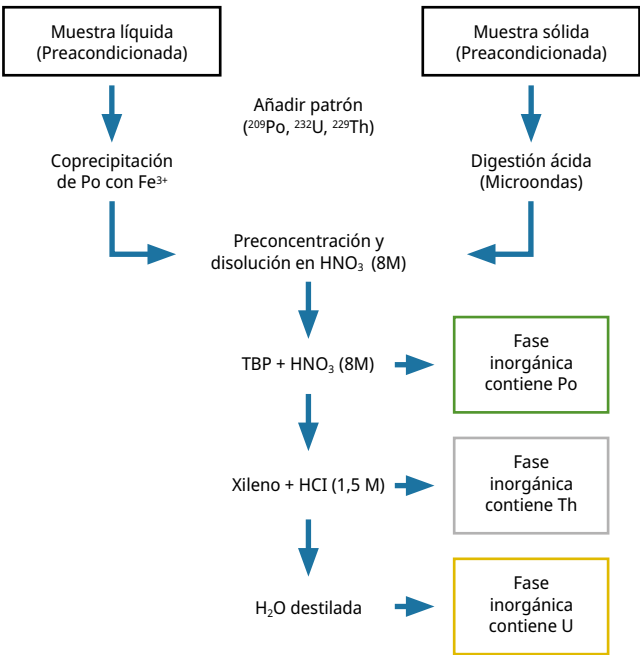


FIGURA 2. Esquema de la separación secuencial de Po, Th y U en diferentes matrices.

c) Preparación de la fuente alfa

La fracción que contiene polonio se evaporó hasta sequedad y el residuo obtenido se disolvió en 5 mL de HCl (37 %) para pasar a medio clorhídrico. Este paso de evaporación se repitió dos veces más y el residuo final se redisolvió en 50 mL de HCl 1,5 M (preparado a partir del HCl concentrado 37 % v/v). Se añadió 0,1 g de ácido ascórbico para la reducción de Fe⁺³ y Cr⁺⁶, evitando así posibles interferencias.

Se utilizaron planchetas de plata para la autodeposición de polonio durante 4 horas en HCl 1,5 M, y a una temperatura máxima de 80 °C siguiendo la técnica de Flynn (Flynn, 1968). La adición de ácido ascórbico evita el recubrimiento de hierro sobre la hoja de plata. Además, el proceso de autodeposición también aísla el polonio de otras interferencias potenciales y lo prepara para ser medido mediante espectrometría de partículas alfa.

La fracción de uranio, una vez aislada, se llevó a residuo seco y se redisolvió en H₂SO₄ (96 %) para su electrodeposición en planchetas de acero inoxidable siguiendo

el método de García-Tenorio y Hallstadius (Hallstadius, 1984; García-Tenorio, 1986). La electrodeposición se basa en la deposición forzada de uranio gracias a la electrólisis sobre una plancheta de acero inoxidable.

La electrólisis se realizó en medio sulfúrico añadiendo 1 mL de sulfato sódico para evitar la adsorción de los actínidos en las paredes de la celda de electrodeposición. La inducción de corriente por la disolución se produce creando una diferencia de potencial entre la plancheta metálica (cátodo) donde se depositan los radionucleidos que se van a medir y un alambre de platino (ánodo) que se sitúa a una distancia de aproximadamente 5 mm de la plancheta. La corriente provoca la deposición de los radionucleidos de interés sobre la superficie de la plancheta que queda expuesta a la disolución (electrolito) en la celda de electrodeposición (Díaz-Francés, 2014).

Las condiciones optimizadas para la electrodeposición del uranio fueron las siguientes: voltaje 7 V, intensidad 1,2 A y 5 mm de separación entre la plancheta y el alambre de platino. La electrodeposición se llevó a cabo durante 1 hora.

d) Medidas de las fuentes de polonio y uranio

Se definieron los siguientes parámetros para el correcto funcionamiento del espectrómetro alfa Alpha Duo, Ortec: voltaje aplicado de 50 V, vacío generado en la cámara de 500 mTorr, rango de energía empleado aproximado de 3 a 8 MeV.

Para determinar la actividad mediante espectrometría alfa fue necesario realizar una calibración del sistema en energía y eficiencia. Para la calibración en energía se utilizó una fuente triple certificada de ^{241}Am , ^{237}Np y ^{244}Cm , cuyas energías están en el rango de interés de los isótopos de uranio y polonio estudiados. Para la calibración en eficiencia de cada detector se preparó una fuente de ^{209}Po con la misma geometría que las muestras a medir, depositando 200 μL de ^{209}Po (concentración de actividad = $10,49 \pm 0,08$ Bq/g) en una plancheta de plata y dejando evaporar a temperatura ambiente.

Las fuentes preparadas se midieron en el espectrómetro alfa ente 3 y 5 días, dependiendo de la actividad de las muestras, hasta obtener un error relativo menor al 10 %.

La actividad mínima detectable (MDA) para una medida realizada por espectrometría alfa se calcula a partir del límite de detección en cuentas (L_D), la eficiencia de recuento de detección (ϵ), el tiempo de conteo por muestra (t) y el rendimiento químico (R_Q), siguiendo la expresión (Mantero, 2013):

$$MDA = \frac{L_D}{I \cdot \epsilon \cdot t \cdot R_Q}$$

Suponiendo una recuperación química media del 50 %, la actividad mínima detectable (MDA) con un nivel de confianza del 95 % fue alrededor de 0,5 mBq/kg para los diferentes radionucleidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización del método

Para comprobar la idoneidad del método se evaluó el rendimiento químico en cada muestra mediante la técnica de dilución isotópica, determinando la recuperación del trazador añadido al comienzo del procedimiento. La Figura 3 refleja la frecuencia (número de muestras) frente al rendimiento químico (agrupado en incrementos del 10 %) para el polonio y uranio en las muestras analizadas.

Los promedios del rendimiento químico fueron de $69 \pm 7 \%$ para el análisis de polonio y $46 \pm 10 \%$ para el uranio, obteniendo el mejor desempeño para la determinación de polonio. Los resultados obtenidos son similares a los reportados en la bibliografía (Hurtado-Bermúdez, et al., 2017; Mantero et al., 2019).

Podemos confirmar que las modificaciones realizadas en la etapa de pretratamiento de muestras permiten aplicar el método en muestras complejas. Sin estas modificaciones, el alto contenido en materia orgánica dificulta la separación de los radionucleidos, obteniéndose rendimientos químicos muy bajos.

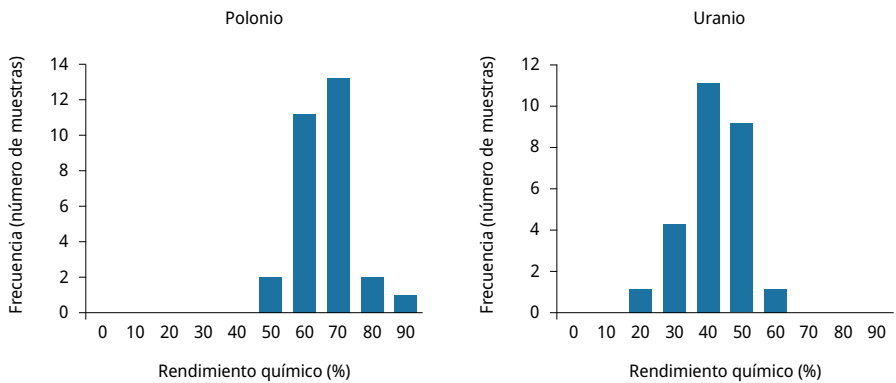


FIGURA 3. Histograma con rendimientos químicos (%) para los elementos Po (izquierda) y U (derecha) en muestras pertenecientes a un sistema agrícola.

Verificación del método

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de materiales de referencia certificados de la IAEA, permitiendo la verificación del método. Los resultados están de acuerdo con los certificados dentro de la incertidumbre calculada.

TABLA 1. Resultados obtenidos al analizar tres materiales de referencia de la IAEA, siendo “A Lab” los valores de concentración de actividad (Bq/kg) obtenidos en el laboratorio al aplicar el método verificado y “A Referencia”, los valores de concentración de actividad (Bq/kg) reportados en el material de certificado.

Material de referencia	Matriz	Radionucleido	A Lab (Bq/kg)	A Referencia (Bq/kg)
IAEA-447	Suelo	²¹⁰ Po	285,1 ± 7,3	289 ± 20
		²³⁸ U	21,7 ± 1,1	22,2 ± 0,8
		²³⁴ U	20,6 ± 1,1	21,8 ± 0,8
IAEA- 434	Fosfoyeso	²¹⁰ Po	611,7 ± 18,1	680 ± 58
		²³⁸ U	116,9 ± 4,5	120 ± 11
		²³⁴ U	117,3 ± 4,6	120 ± 9
IAEA - 330	Espinaca	²³⁸ U	0,98 ± 0,09	0,95 ± 0,05
		²³⁴ U	1,05 ± 0,11	1,02 ± 0,07

Determinación de polonio y uranio en muestras de un sistema agrícola

Después de la verificación del procedimiento, el método de separación secuencial de radionucleidos que se describe en este trabajo fue aplicado a diferentes matrices de un sistema agrícola: fertilizantes, suelos de cultivo, agua gravitacional con lixiviado y espinacas.

En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de actividad de polonio y uranio obtenidas en 8 muestras de fertilizantes utilizados en Uruguay. Los resultados obtenidos se encuentran por encima de la MDA para los tres radionucleidos de interés, y la amplitud del rango depende principalmente del tipo y origen del fertilizante. Los valores encontrados son del mismo orden que los reportados en la bibliografía (Plaza et al., 2006).

TABLA 2. Concentración de actividad de ²¹⁰Po (Bq/kg), ²³⁸U (Bq/kg) y ²³⁴U (Bq/kg) en muestras de fertilizantes comercializados en Uruguay, en peso seco.

Fertilizante	²¹⁰ Po (Bq/kg)	²³⁸ U (Bq/kg)	²³⁴ U (Bq/kg)
Fert-1	332,5 ± 11,3	555,6 ± 20,7	593,9 ± 22,0
Fert-2	425,2 ± 10,2	1922,9 ± 45,5	1938,9 ± 45,9
Fert-3	152,6 ± 4,2	662,4 ± 18,0	686,1 ± 18,6
Fert-4	37,3 ± 1,9	80,0 ± 2,5	84,7 ± 2,7
Fert-5	7,8 ± 0,9	732,6 ± 19,4	748,2 ± 19,8
Fert-6	11,8 ± 0,9	195,0 ± 5,6	212,5 ± 6,0
Fert-7	434,4 ± 10,0	646,8 ± 16,8	650,3 ± 16,9
Fert-8	368,5 ± 8,9	489,4 ± 11,4	482,8 ± 11,3

Los resultados de ^{238}U (Bq/kg) obtenidos en fertilizantes por espectrometría alfa fueron comparados con los valores de U en ppm obtenidos por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Estos valores se pueden comparar ya que, dada la abundancia isotópica del uranio natural, casi el 100 % del uranio reportado por la técnica de ICP-MS es de hecho ^{238}U , pudiendo convertir los ppm de uranio a Bq/kg.

La Figura 4 muestra esta comparación en un conjunto de 8 fertilizantes, mostrando una buena concordancia entre técnicas (con $r^2 = 0,9982$), aunque es evidente que para asegurar esta correlación se necesita una muestra de mayor número de fertilizantes y un más profundo tratamiento estadístico.

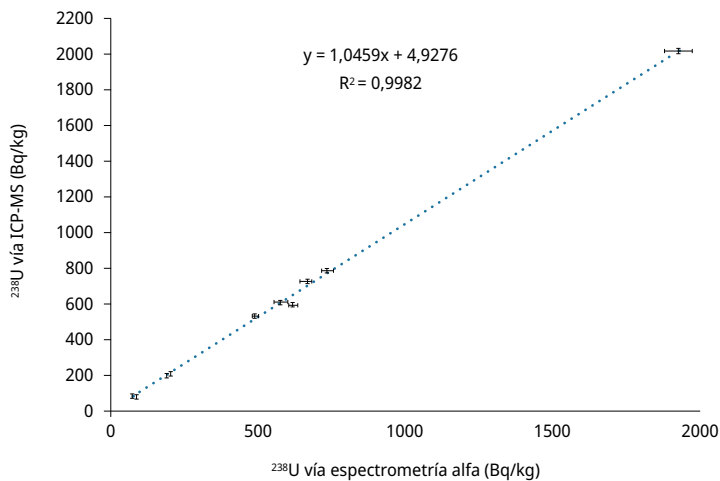


FIGURA 4. Comparación de la actividad de ^{238}U determinada mediante espectrometría alfa y con ICP-MS en muestras de fertilizantes.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de agua de lixiviado, suelos y espinacas.

Los valores más bajos de concentración de actividad se obtuvieron en las muestras de agua, con rangos desde $0,68 \pm 0,10$ a $11,3 \pm 0,5$ mBq/kg para el ^{210}Po , $0,94 \pm 0,15$ a $29,7 \pm 4,3$ para el ^{238}U y entre $1,2 \pm 0,2$ y $36,7 \pm 5,1$ mBq/kg para el ^{234}U , encontrándose un desequilibrio entre el ^{234}U y ^{238}U , lo que suele reportarse en la literatura (Ivanovich y Harmon, 1992; Mantero et al., 2019).

Los valores de concentración de actividad obtenidos en las muestras de suelo en peso seco oscilaron entre $33,2 \pm 3,8$ y 214 ± 14 Bq/kg para el ^{210}Po , $9,5 \pm 1,1$ y $14,6 \pm 1,1$ Bq/kg para el ^{238}U y $11,3 \pm 1,0$ y $14,9 \pm 1,3$ Bq/kg para el ^{234}U , dependiendo del tipo de suelo y la concentración y el fertilizante aplicado, siendo del mismo orden que los reportados por Al-Masri et al. (2008).

En el caso de las hojas de espinaca, los valores de ^{210}Po variaron entre $11,4 \pm 0,8$ y $17,1 \pm 0,8$ Bq/kg de peso seco. Para el uranio, las concentraciones oscilaron entre $0,3 \pm 0,1$ y $0,4 \pm 0,1$ Bq/kg de peso seco de ^{238}U y $0,4 \pm 0,1$ y $0,6 \pm 0,1$ Bq/kg de peso seco de ^{234}U . En todos los casos, los valores obtenidos son superiores al MDA y coinciden con otros estudios publicados en espinaca (Díaz-Francés, 2014). En este caso, el aumento de las concentraciones de ^{210}Po se debió al hecho de que la principal fuente de ^{210}Po

es atmosférica como fruto de la descomposición del gas radón y de sus productos de descomposición como ^{210}Po y ^{210}Pb (Al-Masri et al., 2008; IAEA, 2017).

TABLA 3. Concentración de actividad de ^{210}Po , ^{238}U y ^{234}U en muestras de agua de lixiviado (mBq/kg), suelo (Bq/kg, peso seco) y espinaca (Bq/kg, peso seco).

Matriz	^{210}Po (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)
Agua de lixiviado (mBq/kg)	$2,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$
	$3,1 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$
	$11,3 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$
	$4,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
	$0,7 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,5$
	$5,2 \pm 0,3$	$29,7 \pm 4,3$	$36,7 \pm 5,1$
	$1,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,6$
	$5,9 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,3$
Suelo (Bq/kg)	$33,3 \pm 1,6$	$9,5 \pm 1,1$	$12,3 \pm 1,2$
	$214,0 \pm 6,0$	$11,2 \pm 0,9$	$13,9 \pm 1,1$
	$35,9 \pm 2,1$	$11,7 \pm 1,0$	$11,3 \pm 1,0$
	$39,6 \pm 1,9$	$12,1 \pm 1,1$	$11,9 \pm 1,1$
	$38,3 \pm 1,4$	$12,8 \pm 1,2$	$14,9 \pm 1,3$
	$37,7 \pm 2,3$	$14,6 \pm 1,1$	$14,0 \pm 1,0$
	$33,2 \pm 3,8$	$13,2 \pm 0,9$	$11,4 \pm 0,9$
	$40,7 \pm 1,9$	$16,7 \pm 1,3$	$11,9 \pm 1,2$
Espinaca (Bq/kg)	$11,4 \pm 0,8$	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	$17,1 \pm 0,8$	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	$12,4 \pm 1,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$

CONCLUSIONES

Se optimizó e implementó la separación radioquímica de radionucleidos en matrices complejas.

Los resultados obtenidos en los patrones certificados de la IAEA son comparables con los valores certificados, indicando que la separación radioquímica desarrollada es adecuada para la determinación de los radionucleidos de uranio y polonio por espectrometría alfa en las matrices estudiadas. Como trabajo futuro se espera aplicar estas metodologías a otras matrices de interés.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación del Proyecto CSIC I+D 217: "Impacto radiológico del uso de fertilizantes fosfatados en Uruguay".

REFERENCIAS

- Abbady, A. G. E.; Uosif M. A. M. y El-Taher, A., 2005. Natural radioactivity and dose assessment for phosphate rocks from Wadi El-Mashash and El-Mahamid Mines, Egypt. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 84, pp. 65–78.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.04.003>
- Al-Masri, M. S.; Al-Akel, B.; Nashawani, A.; Amin, Y.; Khalifa, K. H. y Al-Ain, F., 2008. Transfer of 40K, 238U, 210Pb, y 210Po from soil to plant in various locations in south of Syria. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2), pp. 322–331.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.08.021>
- Alam, L. y Mohamed, C. A. R., 2011. A mini review on bioaccumulation of 210Po by marine organisms. En: *International Food Research Journal*, 18(1), pp. 1–10.
- Attallah, M. F.; Metwally, S. S.; Moussaa, S. I. y Solimanb, M. A., 2019. Environmental impact assessment of phosphate fertilizers and phosphogypsum waste: Elemental and radiological effects. En: *Microchemical Journal*, 146, pp. 789–797.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.001>
- Ba, V. N.; Van Thang, N.; Dao, N. Q.; Thu, H. N. P. y Loan, T. T. H., 2019. Study on the characteristics of natural radionuclides in surface soil in Ho Chi Minh City, Vietnam and radiological health hazard. En: *Environmental Earth Sciences*, 78(1).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-018-8026-x>
- Balaram, V.; Rani, A. y Rathore, D. P. S., 2022. Uranium in groundwater in parts of India and world: A comprehensive review of sources, impact to the environment and human health, analytical techniques, and mitigation technologies. En: *Geosystems and Geoenvironment*, 1(2). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2022.100043>
- Bañobre, C.; Diaz-Francés, I.; Scarabino, F.; Fornaro, L. y García-Tenorio, R., 2020. 210Po levels and distribution in different environmental compartments from a coastal lagoon. The case of Briozzo lagoon, Uruguay. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 222, 106352. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106352>
- Bolívar, J. P., 1995. *Aplicaciones de la espectrometría gamma y alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares*. Sevilla: Universidad de Sevilla. (Tesis de Doctorado).
- Boumala, D.; Mavon, C.; Belafrites, A.; Tedjani, A. y Groetz, J. E., 2018. Evaluation of radionuclide concentrations and external gamma radiation levels in phosphate ores and fertilizers commonly used in Algeria. En: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317, pp. 501–510. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5871-8>
- Bramki, A.; Randhane, M. y Benrachi, F., 2018. Natural radioelement concentrations in fertilizers and the soil of the Mila region of Algeria. En: *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 11(1), pp. 49–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.08.002>

- Caridi, F.; Marguccio, S.; Belvedere, A.; Belmusto, G.; Marcianò, G.; Sabatino, G. y Mottese, A., 2016. Natural radioactivity and elemental composition of beach sands in the Calabria region, south of Italy. En: *Environmental Earth Sciences*, 75(7).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5393-z>
- Carvalho, F. P., 2018. Radionuclide concentration processes in marine organisms: A comprehensive review. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 186, pp. 124–130.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.11.002>
- Carvalho, F. P., 2011. Polonium (210Po) and lead (210Pb) in marine organisms and their transfer in marine food chains. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(5), pp. 462–472. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.10.011>
- Davies, H. S.; Rosas-Moreno, J.; Cox, F.; Lythgoe, P.; Bewsher, A.; Livens, F. R.; Robinson, C. H., y Pittman, J. K., 2018. Multiple environmental factors influence 238U, 232Th and 226Ra bioaccumulation in arbuscular mycorrhizal-associated plants. En: *Science of the Total Environment*, 640–641, pp. 921–934.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.370>
- Díaz-Francés, I., 2014. *El 210Po en la cadena alimenticia humana*. Sevilla: Universidad de Sevilla. (Tesis de Doctorado).
- Dinis, M. de L. y Fiúza, A., 2021. Mitigation of uranium mining impacts. A review on groundwater remediation technologies. En: *Geosciences*, 11(6).
DOI: <https://doi.org/10.3390/geosciences11060250>
- Dutra Garcêz, R. W.; Marques Lopes, J.; Frota Lima, M. A. y Xavier da Silva, A., 2018. Determination of Ra-226, Ra-228 and K-40 specific activities in samples of mineral fertilizers marketed in the city of Rio de Janeiro, Brazil. En: *Applied Radiation and Isotopes*, 141, pp. 199–202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.013>
- Flynn, W., 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. En: *Analytica Chimica Acta*, 43(2), pp. 221–227.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)89210-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)89210-7)
- Fowler, S. W., 2011. 210Po in the marine environment with emphasis on its behaviour within the biosphere. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(5), pp. 448–461.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.10.008>
- Galhardi, J. A.; Bonotto, D. M.; Eismann, C. E.; Jacques, Y.; Da Silva, A. B.; Balaram, V.; Rani, A., y Rathore, D. P. S., 2020. Uranium in Plants and the Environment. En: *Geosystems and Geoenvironment*, 1(2), pp. 91–111. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-14961-1>
- García-Tenorio, R., 1986. *Estudios sobre el método de fechado por 210Pb y su aplicación a sedimentos*. Sevilla: Universidad de Sevilla. (Tesis de Doctorado).
- Guillén, J. y Gómez-Polo F. M., 2020. Factors influencing the soil to plant transfer of uranium. En: Gupta, D., Walther, C., eds. *Uranium in plants and the environment. Radionuclides and heavy metals in the environment*. pp. 137–147. Berlín: Springer. ISBN: 978-3-030-14960-4. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-14961-1_6
- Hallstadius, L., 1984. A method for the electrodeposition of actinides. En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223(2–3), pp. 266–267.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(84\)90659-8](https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90659-8)
- Holm, E. y Fukai, R., 1977. Method for multi-element alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies. En: *Talanta*, 24(11), pp. 659–664.

- Hurtado-Bermúdez, S.; Mas, J. L. y Villa-Alfageme, M., 2017. A sequential determination of ^{90}Sr and ^{210}Po in food samples. En: *Food Chemistry*, 229, pp. 159–164.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.077>
- IAEA, 2017. *The environmental behaviour of polonium* [En línea]. Vienna: IAEA. (Technical Reports Series, 484). [Consulta: 24 de mayo de 2023]. Disponible en: <https://www.iaea.org/publications/10845/the-environmental-behaviour-of-polonium>
- Ivanovich, M. y Harmon, R. S., eds., 1992. *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences*. 2a ed. Oxford: Clarendon Press.
- Jobbágy, V.; Ammel, R. V. y Marouli, M., 2012. *Electrodeposition source preparation for U-238 alpha source: parameter settings*. Geel: European Commission.
DOI: <https://doi.org/10.2787/61226>
- Kratz, S.; Godlinski, F. y Schnug, E., 2011. Heavy metal loads to agricultural soils in Germany from the application of commercial phosphorus fertilizers and their contribution to background concentration in soils. En: Merkel, B. y Schipek, M., eds. *The new uranium mining boom*. Berlin: Springer. pp. 755–762.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-22122-4_86
- Kumar, D.; Singh, A.; Kumar, P.; Jha, R. K.; Sahoo, S. K. y Jha, V., 2020. Sobol sensitivity analysis for risk assessment of uranium in groundwater. En: *Environmental Geochemistry and Health*, 42(6), pp. 1789–1801.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00522-5>
- Luiz do Carmo Leal, A.; da Costa Lauria, D.; Ribeiro, F. C. A.; Viglio, E. P.; Franzen, M. y de Albuquerque Medeiros Lima, E., 2020. Spatial distributions of natural radionuclides in soils of the state of Pernambuco, Brazil: Influence of bedrocks, soils types and climates. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 211, 106046.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106046>
- Mantero, J., 2013. *Avances en espectrometría alfa y gamma para su aplicación en la evaluación del impacto radiactivo de una industria NORM*. Sevilla: Universidad de Sevilla. (Tesis de Doctorado).
- Mantero, J.; Thomas, R.; Isaksson, M.; Forssell-Aronsson, E.; Holm, E., y García-Tenorio, R., 2019. Quality assurance via internal tests in a newly setup laboratory for environmental radioactivity. En: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 322(2), pp. 891–900. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06769-2>
- Nisti, M. B.; Saueia, C. R.; Malheiro, L. H.; Groppo, G. H. y Mazzilli, B. P., 2015. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. En: *Journal of Environmental Radioactivity*, 144, pp. 120–126.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.013>
- Plaza, S.; Moyano, A.; Charro, E. y Ciria, P., 2006. Estudio de los contenidos en Po-210 y otros radionúclidos en fertilizantes químicos y ecológicos [En línea]. En: SEAE. *Actas del VII Congreso de SEAE: Agricultura y Alimentación Ecológica*. Zaragoza: SEAE. ISBN: 978-84-942437-2-0. [Consulta: 24 de mayo de 2023]. Disponible en: <https://www.agroecologia.net/recursos/publicaciones/publicaciones-online/2006/CD%20Congreso%20Zaragoza/Ponencias/69%20Plaza%20Com-%20Estudio.pdf>
- Shaheed, K.; Somasundaram, S. S. N.; Hameed, P. S. y Iyengar, M. A. R., 1997. A study of polonium-210 distribution aspects in the riverine ecosystem of Kaveri, Tiruchirappalli,

- India. En: *Environmental Pollution*, 95(3), pp. 371–377.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00131-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00131-5)
- Smidt, G. A., 2012. *Mobility of fertiliser-derived uranium in arable soils and its contribution to uranium concentrations in groundwater and tap water*. Bremen: Universidad Jacobs de Bremen. (Tesis de Doctorado).
- Šoštarić, M.; Zgorelec, Ž.; Babić, D.; Šestak, I.; Kisić, I.; Mesić, M. y Perčin, A., 2017. Radioactivity of selected agricultural soils in Croatia: effects of soil properties, soil management, and geological parameters. En: *Water, Air and Soil Pollution*, 228(6).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3398-1>
- Tagami, K. y Uchida, S., 2020. Soil-to-crop transfer factor: consideration on excess uranium from phosphate fertilizer. En: Gupta, D., Walther, C., eds. *Uranium in Plants and the environment. Radionuclides and heavy metals in the environment*. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-030-14960-4. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-14961-1_8
- Uruguay. Ministerio de Desarrollo Social, s.d. *Importaciones de fertilizantes. Total país* [En línea]. Montevideo: MIDES. [Consulta: 24 de mayo de 2023].
Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-desarrollo-social/indicador/importaciones-fertilizantes-total-pais>
- Vera Tomé, F.; Blanco Rodríguez, M. P. y Lozano, J. C., 2002. Study of the representativity of uranium and thorium assays in soil and sediment samples by alpha spectrometry. En: *Appl. Radiat. Isot.*, 56, pp. 393–398.
- Vianna, M. E.; Tauhata, L.; Oliveira, J. P.; Oliveira, A. E.; Garcia, L. C.; da Conceição, C. S., y Clai, A. F., 1995. Quality of radionuclide analysis in environmental samples. En: *Science of the Total Environment*, 173–174, pp. 15–18.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04745-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04745-X)