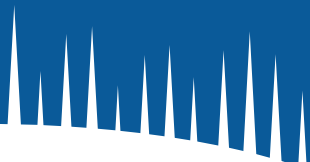


XII JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL

Palma, 4-7 de junio de 2024



**XII JORNADAS SOBRE LA
CALIDAD EN EL CONTROL DE
LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL**
Palma, 4-7 de junio de 2024



**XII JORNADAS
SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL
DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL**

Palma, 4-7 de junio de 2024

Colección: Coediciones

Referencia: COE-04.11

© Copyright 2025

Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:

Servicio de Publicaciones

Consejo de Seguridad Nuclear

Pedro Justo Dorado Dellmans, 11

28040 Madrid. España

peticiones@csn.es

www.csn.es

Depósito legal: M-12739-2025



Prólogo

Estimados compañeros:

Es un placer para mí escribir el prólogo correspondiente a las exitosas XII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, celebradas por primera vez fuera de la península, concretamente en Palma de Mallorca del 4 al 7 de junio del 2024.

Con un clima tanto meteorológico como humano magnífico, celebramos nuestra reunión bianual con un programa científico que se cumplió en su totalidad, destacando la cada vez mayor interacción de la audiencia al finalizar cada exposición, así como la siempre refrescante e ilusionante sesión dedicada a los jóvenes investigadores. No entraré en detalle a comentar cada una de las exposiciones realizadas durante las Jornadas, aunque si remarcaré su alto nivel de excelencia. Basta leer los resúmenes que acompañan a este prólogo para llegar a esa conclusión. Muchas gracias a todos los ponentes por el trabajo realizado en beneficio de las Jornadas.

Es absolutamente necesario también destacar que estas Jornadas se celebraron bajo el paraguas de una excelente organización. La comunidad científica trabajando en el campo de la Radiactividad Ambiental agradece el esfuerzo enorme del comité organizador liderado por la Profesora Laura Ferrer y el Dr. Toni Borrás. Imposible, aunque lo buscáramos, encontrar un fallo o deficiencia en la organización. Gracias, muchas gracias.

Las Jornadas comenzaron, como se está institucionalizando, con una conferencia inaugural impartida en estas Jornadas por el Profesor Fernando Legarda, y que versó sobre la historia de estas Jornadas desde que se celebró la primera, tiempo ha, en Bilbao. Esta amena conferencia permitió a una gran mayoría de la audiencia conocer en detalle la evolución de las Jornadas y de nuestro campo de trabajo en los últimos 25-30 años.

Nuestro amigo Fernando nos impartió esta charla tras su reciente y merecida jubilación, lo que nos permitió realizarle un modesto pero muy sentido homenaje por su gran contribución en el campo de la Radiactividad Ambiental en nuestro país

y en el impulso y consolidación de estas Jornadas. Fernando ha sido “alma ma-ter” de las Jornadas desde sus comienzos, presidiendo el Comité de Seguimiento, contribuyendo a su éxito y consolidación. Con su alma y mente de ingeniero, ha sabido dirigirnos y guiarnos a profesionales de diversas titulaciones, pero con un objetivo común. Gracias Fernando por todo tu trabajo y esfuerzo. Estas Jornadas siempre tendrán en mente tu contribución esencial para su consolidación. Nos encontraremos a partir de ahora en alguna Jornada... gastronómica.

Me gustaría finalizar el prólogo, al hilo de la jubilación de nuestro amigo y maestro Fernando Legarda, indicando un hecho evidente: la generación que contribuyó enormemente a la creación y consolidación del plan REVIRA y a la consolidación del campo de la Radiactividad Ambiental en España, prácticamente se encuentra ya jubilada o con la jubilación muy cercana. Ello no nos debe preocupar porque la generación posterior está muy bien preparada y se tiene la seguridad de que continuará el camino abierto por sus predecesores. Es la hora de que esa generación simplemente sea totalmente consciente de que el futuro de las Jornadas está en sus manos. Con su formación, conocimiento y entusiasmo, estoy seguro de que harán que estas Jornadas continúen cada vez con mayor éxito. Los “vestigios” que quedamos de la generación previa os ayudaremos

Sevilla, 10 de marzo de 2025

Rafael García-Tenorio

Presidente Comité de Seguimiento de las Jornadas

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 8 |
| 2. PONENCIAS | 10 |
| MEDIDA DE ISÓTOPOS DE RADIO EN EL MEDIO AMBIENTE | 11 |
| COMPRA Y SUMINISTRADORES DE FUENTES PATRÓN A ESCALA NACIONAL E INTERNACIONAL | 29 |
| ACTUALIZACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS DE MUESTREO | 38 |
| DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE ACTUACIÓN DE LOS LABORATORIOS DE LA RED DE VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL DEL CSN EN SITUACIONES ESPECIALES | 50 |
| VALIDACIÓN DE MÉTODOS EN MATRICES COMPLEJAS (NORM, DESMANTELAMIENTO DE CC. NN.) | 60 |
| 3. PONENCIAS DE JÓVENES INVESTIGADORES | 72 |
| “RULES” PARA EL ANÁLISIS DE LAS SERIES RADIATIVAS Y LA REALIZACIÓN DE CÁLCULOS DE DATACIÓN | 73 |
| DETERMINACIÓN DE URANIO Y TORIO EN FILTROS DE AIRE Y SU COMPARACIÓN CON LAS ACTIVIDADES OBTENIDAS EN LAS MATERIAS PRIMAS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA | 81 |
| ACTUACIONES EN EL MARCO DEL PROGRAMA DE EMERGENCIAS RADIOLÓGICAS DE LA COMUNITAT VALENCIANA | 89 |
| EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE ¹³⁷ CS EN LA ATMÓSFERA SUPERFICIAL DEL ÁRTICO SUECO | 94 |
| ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA A ORGANISMOS INDICADORES EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS EN CLIMA MEDITERRÁNEO | 103 |
| PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE DATACIÓN DE SEDIMENTOS ANTÁRTICOS POR C-14 EN LA INSTALACIÓN “CARBONUS” DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA | 111 |
| ANÁLISIS DE MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS RADIOLÓGICOS | 117 |
| DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ROBUSTA Y PRECISA PARA LA MEDIDA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DEL RADÓN EN DIVERSOS TIPOS DE MATERIALES | 124 |
| ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL FONDO DE MEDIDA CON UN DETECTOR MULTISEGMENTADO DE HPGE FRENTE AL SISTEMA DE DETECCIÓN MAZINGER | 132 |
| COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN CAUCES AFECTADOS POR DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN LA PROVINCIA DE HUELVA | 140 |
| DETERMINACIÓN DE LOS ÍNDICE ALFA Y BETA TOTALES MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO EN MUESTRAS DE INTERÉS PARA LA VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL. TÉCNICA ALTERNATIVA A LA MEDIDA POR DETECTOR DE GAS PROPORCIONAL | 147 |
| CARACTERIZACIÓN RADIATIVA Y FISICOQUÍMICA DE RESIDUOS MINEROS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA | 153 |

1. INTRODUCCIÓN

Del 4 al 7 de junio de 2024 se celebraron las “XII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental” en la Universidad de las Islas Baleares. Esta edición, que es la primera que se realiza fuera de la península, permitió confirmar la consolidación de estas reuniones como un foro de discusión y de encuentro de los profesionales de la radiactividad ambiental, de los que esperamos el reencuentro con los colegas y de las nuevas incorporaciones de jóvenes investigadores.

Los organizadores locales, junto al impulso recibido por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), las Sociedades Científicas que avalan las Jornadas, así como las empresas colaboradoras han conseguido la continuidad de estos encuentros bienales (Bilbao, Salamanca, Valencia, Sevilla, Jaca, Cáceres, Tarragona, Huelva, Sitges, Bilbao y Málaga) del colectivo dedicado al control de la radiactividad ambiental. En cada Jornada se han obtenido muy buenos resultados y han dejado siempre un maravilloso recuerdo entre los participantes.

El desarrollo de métodos de análisis y su validación para aplicarlos a matrices complejas derivadas del desmantelamiento de instalaciones nucleares y radiactivas, o el rol de los laboratorios de protección radiológica en caso de un aumento de actividad de algunos radionucleidos (no emergencia) fueron algunos de los temas abordados durante estas Jornadas. Un total de 122 participantes de los que 22 fueron jóvenes investigadores, compartimos los 4 días de duración de las Jornadas que finalizaron dando el relevo a la XIII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, que se celebrarán en Santander organizadas por la Universidad de Cantabria en el año 2026.

En nombre del Comité Organizador y del Comité de Seguimiento os queremos agradecer vuestra participación en estas Jornadas y deseamos que disfrutéis de esta publicación.

2. PONENCIAS

MEDIDA DE ISÓTOPOS DE RADIO EN EL MEDIO AMBIENTE

Juan Pedro Bolívar Raya¹

Resumen

El Ra posee cuatro isótopos radiactivos naturales de semivida larga, ^{226}Ra (1600 a), ^{228}Ra (5,7 a), ^{224}Ra (3,63 d), y ^{223}Ra (11,4 d), y debido tanto a sus propias emisiones como a sus descendientes de corta vida, el Ra es uno de los radioelementos naturales con mayor radiotoxicidad, por lo que la organización mundial de la salud recomienda unos valores umbrales en agua de bebida de 1 Bq/L y 0,1 Bq/L para el ^{226}Ra y ^{228}Ra , respectivamente. En este artículo revisaremos las técnicas más comunes para determinar los isótopos de Ra en muestras ambientales (aguas, suelos y biota), resaltando los métodos más usuales en el pretratamiento de la muestra (preconcentración o disolución), aislamiento químico del Ra (co-precipitación, adsorción con MnO_2 , resinas de intercambio iónico, o cromatografía, entre otras), preparación de la fuente radiactiva, recuento radiométrico, y cálculo de la actividad e incertidumbre. Las técnicas radiométricas que se tratarán serán la espectrometría gamma con detectores de Ge hiperpuro, centelleo líquido, emisión Cherenkov, y la espectrometría alfa con detectores de Si planos implantado y pasivado (PIPS).

Palabras clave: Radio; muestras ambientales; espectrometría alfa; espectrometría gamma; centelleo líquido.

1. Introducción

El cuarteto del Ra está formado por los cuatro isótopos de este radioelemento con semivida lo suficientemente larga como para que estén presentes en el medio ambiente en niveles detectables, siendo estos el ^{226}Ra (1600 a), ^{228}Ra (5,7 a), ^{224}Ra (3,63 d), y el ^{223}Ra (11,4 d) [1,2]. No obstante, el ^{226}Ra y ^{228}Ra son los que tienen interés desde el punto de vista radiológico. En la tabla 1 se muestran las principales propiedades radiactivas de los isótopos del Ra y sus descendientes para las tres series naturales.

En la tabla 1 se incluyen las propiedades radiactivas de los descendientes de las tres subseries radiactivas de los isótopos de radio naturales (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra),

¹ Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente, Campus El Carmen s/n, Universidad de Huelva, 21007 Huelva

procedentes de las series naturales ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U , respectivamente. Se observa que ya sea por detección de las emisiones directas de los radionucleidos que conforman el cuarteto del Ra, o a través de sus descendientes si aseguramos el equilibrio secular, las tres técnicas radiométricas más relevantes podrían usarse para su determinación; la espectrometría alfa con detectores de Si, la espectrometría gamma con detectores de Ge hiperpuro, o la detección beta mediante espectrometría de centelleo líquido (LSC). En las dos últimas décadas se ha medido en ocasiones el ^{226}Ra por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Tabla 1. Características radiactivas de los isótopos del Ra y sus descendientes para las tres series radiactivas naturales.

| Radionucleido | Semivida | Modo desint. | Energía (E α , E β máx) (MeV) | Probabilidad de emisión (%) | Emisiones gammas principales (Eg (keV), Pg(%)) |
|-------------------|----------|--------------|--|-----------------------------|---|
| ^{238}U | | | | | |
| ^{226}Ra | 1600 a | α | 4,601 4,78434 | 5,95 94,038 | 186,2 keV (3,51 %) |
| ^{222}Rn | 3,82 d | α | 5,48948 | 99,92 | |
| ^{218}Po | 3,09 min | α | 6,00235 | 9,9769 | |
| ^{214}Pb | 26,8 min | β | 0,667 0,729 1,019 | 46,52 41,09 9,2 | 295,2 keV (19,3%) 351,9 keV (37,6%) |
| ^{214}Bi | 19,9 min | β | 3,269 | 99,979 | 609,3 keV (46,1%) |
| ^{214}Po | 0,162 ms | α | 7,68682 | 99,99 | |
| ^{210}Pb | 22,3 a | β | 0,015 0,0615 | 80 20 | 46,6 keV (4,25%) |
| ^{210}Bi | 5,0 d | β | 1,161 | 100 | |
| ^{210}Po | 138 d | α | 5,31 | 100 | |
| ^{232}Th | | | | | |
| ^{228}Ra | 5,75 a | β | 0,039 0,026 0,014 | 50 20 30 | 13,5 keV (1,60%) |
| ^{228}Ac | 6,13 h | β | 2,18 | 100 | 338,4 keV (11,26%) 911,2 keV (26,6%) 969,0 keV (16,23%) |
| ^{228}Th | 1,91 a | α | 5,34038 5,42328 | 26,2 73,2 | 84,37 keV (1,22%) |

| Radionucleido | Semivida | Modo desint. | Energía (E α , E β máx) (MeV) | Probabilidad de emisión (%) | Emisiones gammas principales (Eg (keV), Pg(%)) |
|-------------------|----------|---------------------|--|-----------------------------|---|
| ²²⁴ Ra | 3,63 a | α | 5,44881 5,68550 | 5,26 94,72 | 241,0 keV (4,10%) |
| ²²⁰ Rn | 55,8 s | α | 6,28822 | 99,88 | |
| ²¹⁶ Po | 0,150 s | α | 6,7786 | 100,0 | |
| ²¹² Pb | 10,6 h | β | 0,569 | 100,0 | 238,6 keV (43,3%) 300,1 keV (3,28%) |
| ²¹² Bi | 60,5 min | α β | 6,207 2,252 | 35,94 64,06 | 727,3 keV (6,58%) |
| ²⁰⁸ Tl | 3,05 min | β | 5,001 | 100,0 | 583,2 keV (84,50%) 860,6 keV (12,42%) 2614,5 keV (100%) |
| ²¹² Po | 0,299 us | α | 8,78518 | 100,0 | 583,2 keV (2,00%) 2614,5 keV (2,60%) |
| ²³⁵ U | | | | | |
| ²²³ Ra | 11,4 d | α | 5,434-5,872 | Varias alfas | 154,2 keV (5,8%) 323,9 keV (4,06%) |
| ²¹⁹ Rn | 3,96 s | α | 6,425-6,819 | Varias alfas | 271,2 keV (10,8%) 401,8 keV (6,6%) |
| ²¹⁵ Po | 1,78 ms | α | 7,386 | 100 | |
| ²¹¹ Pb | 36,1 min | β | 6,750 | 99,72 | |
| ²¹¹ Bi | 2,14 min | α | 6,278 6,623 | 83,8 16,2 | 351,1 keV (12,9%) |
| ²⁰⁷ Tl | 4,77 min | β | 1,42 | 100 | |

El Ra es soluble en agua, especialmente cuando la salinidad o fuerza iónica es alta [3], lo que unido a su elevada radiotoxicidad [4], hace que los dos isótopos del Ra de mayor semivida y concentración (^{226,228}Ra) sean los que requieren un control regulatorio en el agua de bebida por parte de las autoridades sanitarias.

En las últimas décadas el uso de isótopos de Ra como trazadores geoquímicos ha aumentado en muchas áreas de las Ciencias de la Tierra y Ambientales, en estudios tales como la determinación de procesos de interacción agua-roca con la relación ²²⁸Ra/²²⁶Ra [5], sistemas hidrotermales utilizando isótopos ^{224,226,228}Ra y sus cocientes de actividades [6,7], circulación oceánica y mezcla de agua utilizando el cuarteto del radio [8,9], o circulación de aguas subterráneas utilizando el cuarteto del radio [10].

La extracción y el procesamiento de minerales de uranio producen residuos que deben gestionarse de manera segura, incluidas las aguas residuales, los rechazos y los depósitos de roca estéril. Varias otras industrias también producen residuos que contienen radionucleidos de la serie del uranio y/o del torio. Algunos ejemplos son el fosfoyeso de la industria del fosfato y los residuos del procesamiento de arenas minerales y de las industrias del petróleo, el gas y el carbón. Todos estos residuos son materiales radiactivos naturales (NORM), para los que se han realizado cada vez más evaluaciones del impacto radiológico en los últimos años. Por tanto, es necesario controlar el radio en diferentes tipos de muestras, como filtros atmosféricos, aguas, incrustaciones, etc.

Cabe destacar que el Ra es uno de los radioelementos más radiotóxicos por su tendencia a acumularse en los huesos de los mamíferos debido a que su comportamiento químico y biológico es similar al de otros metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba), lo que aumenta la contribución de la dosis de radiación efectiva anual total [11]. Muchos productos de desintegración de vida corta provenientes de isótopos de Ra pueden producir efectos radiológicos debido a su ingestión o por irradiación externa. La alta radiotoxicidad del Ra ha estimulado el interés en el desarrollo de metodologías para determinar el radio en diferentes medios, por ejemplo, en agua, suelo (sedimentos) y muestras biológicas como las más destacadas. Históricamente, el interés por el Ra se ha centrado en tres aspectos: (a) su impacto en la salud humana a través de la exposición a la radiación, (b) su aplicación como trazador y marcador de procesos ambientales, y (c) su uso en diversas aplicaciones industriales, médicas, y otras. Por esa razón, se han desarrollado muchas técnicas radiométricas para la determinación rápida y precisa del cuarteto del radio, y especialmente para ^{226}Ra y ^{228}Ra en muestras de agua y alimentos.

Todo método radiométrico requiere de varias etapas, que dependiendo de la técnica de recuento usada serán más o menos relevantes. En general, las etapas seguidas en la medida de Ra en una muestra serán: 1) Acondicionamiento de la muestra (filtración, molienda, secado, etc.); 2) Preconcentración por evaporación ($V < 1\text{L}$) o co-precipitación /adsorción (grandes volúmenes de agua), o disolución de la muestra con ácidos fuertes para matrices sólidas; 3) Aislamiento y purificación radioquímica del radioelemento problema, en nuestro caso el Ra; 4) Preparación de la fuente delgada (evaporación, electrodeposición, microprecipitación); 5) Recuento de la fuente radiactiva en el sistema de detección; 6) Cálculo de la concentración de actividad de los isótopos de Ra, evaluación de la incertidumbre y determinación del límite de detección.

Teniendo presente los hechos anteriores, el objetivo central de este trabajo será resumir los principales métodos y técnicas para medida de los isótopos de Ra en muestras ambientales.

2. Química del Ra y niveles en el medio ambiente

El primer hecho notable es que no hay isótopos estables del Ra, por lo que se considera un “radioelemento”. Las propiedades radiactivas de los cuatro isótopos naturales del Ra con larga semivida se incluyen en la tabla 1, correspondientes a los isótopos ^{226}Ra (serie del ^{238}U), $^{228,224}\text{Ra}$ (serie del ^{232}Th), ^{223}Ra (serie del ^{235}U), y un isótopo artificial, el ^{225}Ra (serie del ^{237}Np), con una semivida de 14,9 d que suele estar en equilibrio secular con su padre el ^{229}Th ($T_{1/2} = 7880$ a). El ^{225}Ra , al no estar presente en muestras ambientales no contaminadas por ^{237}Np , suele usarse como trazador del Ra en la medida de este por espectrometría alfa.

El Ra ($Z = 88$) pertenece al grupo II de la tabla periódica, por lo que se espera que posea un comportamiento químico similar a los elementos alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba), con un estado de oxidación de +2. El Ra posee un comportamiento químico muy similar al Ba ya que poseen un radio iónico similar, por lo que este elemento se usa muchas veces como trazador del Ra para la determinación de su rendimiento químico en procesos de medida del radio. Los isótopos del Ra suelen tener concentraciones de actividad muy inferiores a las de su padre el Th (^{232}Th , ^{230}Th , ^{227}Th), ya que este es muy insoluble en aguas naturales porque suele estar ligado a la fase particulada o a la superficie de la roca madre de las aguas subterráneas. El Ra también tiene una alta afinidad con los ácidos húmicos y ligandos orgánicos, por lo que suele concentrarse en depósitos orgánicos, o transportarse ligado a coloides orgánicos [12].

La concentración de Ra en aguas y su movilidad están normalmente reguladas por la interacción mediante procesos de intercambio iónico de la fracción disuelta con las superficies de los materiales sólidos, denominados procesos de sorción (adsorción y desorción). De forma cuantitativa, estos procesos se describen mediante el coeficiente de partición (K_p) (en equilibrio se denomina “coeficiente de distribución”, K_d), y que se define como el cociente de la concentración de actividad asociada a la fase particulada (A_p , en Bq/kg) y la concentración de actividad en fase disuelta (A_d , en Bq/L), por lo que K_d se mide en L/kg, y representa el volumen necesario de agua para que contenga la misma actividad (Bq) que la materia particulada presente en dicho volumen. Por tanto, se define como: $K_p = A_p/A_d$ (L/kg).

En comparación con otros elementos alcalinotérreos, la afinidad relativa con la materia sólida para este grupo de elementos para el intercambio iónico puede ordenarse como sigue: $Ra^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [13,14]. Se ha demostrado que la adsorción de Ra depende en gran medida de la fuerza iónica y de las concentraciones de otros iones competitivos, ya que la adsorción de Ra disminuye con el aumento de la fuerza iónica del agua. En general, Ra se absorbe de manera menos eficiente en óxidos de hierro y se absorbe de manera más eficiente en minerales secundarios con alta capacidad de intercambio catiónico, como es el caso de las arcillas y caolinitas.

Las concentraciones de los isótopos de Ra en el medio ambiente y materiales geológicos son muy variables. En rocas magmáticas (volcánica, granitos, basaltos, etc.) son muy variables, habiéndose medido concentraciones de ^{226}Ra en el rango 1-200 Bq/kg, siendo los granitos los que poseen en general mayores concentraciones. Por el contrario, las rocas sedimentarias poseen concentraciones que varían hasta en 3 órdenes de magnitud. Así, encontramos rocas sedimentarias con 10-20 Bq/kg en $^{226,228}Ra$, mientras que otras poseen concentraciones muy superiores: pizarras y esquistos (20-2000 Bq/kg), roca fosfatada (100-2000 Bq/kg).

Los suelos presentan concentraciones de radionucleidos naturales muy dependientes del tipo de rocas madre del que proceden, las cuales son continuamente alteradas por la meteorización que generan los cambios de temperatura, el agua con oxígeno disuelto, las raíces de la vegetación, la fauna, etc. A causa de la meteorización, el Ra se puede transportar a través de las aguas superficiales y subterráneas a otros lugares, y concentrarse junto a otros elementos alcalinotérreos como el Ca, Sr y Ba. La mayoría de los suelos españoles y europeos poseen concentraciones de $^{226,228}Ra$ en torno a los 30 Bq/kg, salvo algunos procedentes de rocas ígneas y granitos, que pueden alcanzar hasta los centenares de Bq/kg [15,16].

En cuanto a las concentraciones de Ra en agua, en aguas subterráneas puede surgir de fuentes naturales, como resultado de la interacción del agua con el substrato o roca almacén que contienen Ra (roca, suelos, yacimientos minerales, etc.). El proceso de concentración de ^{226}Ra y sus nucleidos progenitores en las aguas subterráneas que se filtran se ve afectado por la disponibilidad y solubilidad de los radioelementos en las rocas a través de las cuales se filtra el agua subterránea, así como por la permeabilidad de las rocas, la presencia de materiales iónicos, la acidez del medio, etc. Todos estos parámetros son muy variables y explican por

qué las concentraciones de ^{226}Ra y ^{238}U en las aguas subterráneas pueden diferir hasta en cuatro órdenes de magnitud, oscilando en el orden de 1 mBq/L hasta 10^4 mBq/L [17]. Por el contrario, en las aguas superficiales sus concentraciones son menos variables, estando sus concentraciones típicas de ríos y lagos en el rango 1-10 mBq/L, aunque en algunos casos pueden alcanzar los 10^2 mBq/L [18].

3. Muestreo, pretratamiento y disolución de la muestra

Las matrices acuosas suelen recogerse en grandes volúmenes de agua, dependiendo de las concentraciones esperables y el límite de detección de la técnica usada. Así, si nuestro objetivo es la determinación del $^{226,228}\text{Ra}$, y teniendo presente que sus niveles están en torno al mBq/L, un volumen de unos 25 L puede ser adecuado. Inmediatamente después del muestreo (varias horas), la muestra debe filtrarse con filtros de tamaño de poro inferior a las 0,8 μm .

Las muestras sólidas deben secarse a unos 60 °C para evitar pérdidas de agua estructural, y posteriormente deben homogeneizarse mediante molienda, de forma que más del 95 % de la muestra posea un tamaño de grano inferior a 0,1 mm. Se requiere un tamaño de grano fino para que la disolución de la muestra con ácidos fuertes sea cuantitativa, o sea, que más del 95 % del Ra sea disuelto durante el proceso de digestión. La "disolución casi total" de un suelo o roca puede conseguirse mediante una mezcla de ácidos fuertes, siendo muy usada la mezcla HCl-HNO₃-HClO₃-HF. Si solo se desea medir el Ra adsorbido sobre los sedimentos por contaminación del agua, un simple ataque con ácido nítrico concentrado a reflujo puede ser suficiente.

Cuando se desea una disolución total de la muestra, los métodos por fusión, en los que la muestra se funde a altas temperaturas con un fundente, son necesarios para descomponer todos los minerales de la muestra. Este tipo de digestión es importante cuando los elementos de interés están alojados en minerales resistentes a los ácidos fuertes, tales como el circón, la esfena, la barita, la casiterita, el rutilo, los óxidos de tierras raras (*Rare Earth Elements = REE*) y la cromita. Si un mineral no se descompone, no formará parte del análisis, por lo que cualquier mineral resistente que albergue elementos y radionucleidos de interés afectará a los resultados obtenidos. Cuando se exploran los elementos que comúnmente se encuentran en los minerales resistentes, una descomposición por fusión asegurará que se determine la concentración total del elemento en lugar de solo la porción soluble en ácido.

4. Preconcentración y aislamiento del Ra

4.1. Co-precipitación con portador de Ba(Ra) y/o Pb(Ra)

La preconcentración y separación de Ra para obtener fuentes radiactivas para su posterior recuento por espectrometría alfa o gamma han sido descritas por múltiples autores [19]. Normalmente estos métodos usan microprecipitación de una fase coloidal en la que el Ra está co-precipitado como Ba(Ra)SO₄, donde el rendimiento químico es determinado mediante adición de ¹³³Ba (emisor gamma), o mediante la medida del Ba recuperado en relación con la cantidad añadida. Otros métodos usan sulfato de plomo como portador del Ra [20]. Con objeto de obtener un precipitado con la mayor pureza, en muestras de agua con elevada carga iónica, es conveniente disolver el precipitado y repetir el proceso de co-precipitación. La técnica de coprecipitación del Ra como sulfato de Pb y/o Ra es una de las más populares porque tiene las siguientes ventajas: 1) es necesario poco volumen de muestra; 2) en el proceso se eliminan la mayoría de interferentes, tanto radiactivos como estables; 3) y tiene elevada sensibilidad y selectividad para los isótopos del Ra.

Un ejemplo se puede consultar en Rosa et al. [21], que se basa en la microprecipitación de Ba(Ra)SO₄ y subsecuente recuento del filtro por espectrometría alfa, y en unos 3 días puede obtenerse un resultado para ²²⁶Ra. Estos autores añaden 20 mg de Ba²⁺ por litro de muestra, y el precipitado se filtra a través de un filtro Millipore de 0,1 µm. La concentración de ²²⁶Ra se determina por espectrometría alfa y el rendimiento químico mediante ¹³³Ba.

4.2. Adsorción sobre MnO₂

Es uno de los métodos más utilizados para la medida de isótopos de Ra en muestras con niveles bajos de radio (del orden de 10⁰ mBq/L), y por lo tanto se necesitan del orden de 50 L de agua, o más. El cartucho se rellena de fibra acrílica recubierta (*coated*) de MnO₂ y a continuación se hace pasar agua a un flujo de 5-10 L/min hasta un volumen total de unos 100 L, pero que en algunas ocasiones se ha llegado hasta los 1000 L. Para la recuperación del Ra absorbido sobre el MnO₂, este se disuelve introduciendo la fibra durante 20-50 h en HCl 2M, o HNO₃ 2M, y la fibra remanente se retira de la disolución. Previamente, la eficiencia de recuperación del proceso debe determinarse usando disoluciones patrones de ²²⁶Ra, o se añade ²²⁵Ra si se va a determinar por espectrometría alfa. Una vez disuelto el Ra, se co-precipita o aísla con resinas y se mide por espectrometría alfa. Este método es especialmente interesante cuando se requiere usar grandes volúmenes de agua (> 50 L), como es el caso del agua marina [22]. Una alternativa, es calcinar

la fibra de MnO_2 y su posterior recuento por espectrometría gamma. El mayor problema de este método es la variabilidad en la eficiencia de recuperación del Ra sobre la fibra de MnO_2 , que puede generar grandes incertidumbres sistemáticas en la concentración de los isótopos de Ra.

4.3. Radium Rad Disc (RRD) adsorption

El RRD tiene sobre 200 μm de espesor, y consiste en un sustrato inerte de un polímero, recubierto de un extractante sólido, que selectivamente extrae el Ra de la disolución. El RRD se acondiciona con HNO_3 2M (unos 20 mL) haciéndolo pasar a vacío, y después se pasa el volumen de agua a medir (< 5 L) a un flujo en torno a los 50 mL/min. Una vez seco el filtro se mide por espectrometría gamma o alfa [23]. Otros autores miden los isótopos de Ra en agua de bebida usando discos 3M Empore™ RAD, y posterior recuento por centelleo líquido [24].

4.4. Absorción sobre resinas de intercambio iónico

Estos métodos requieren en general que la muestra sea acuosa, usando alguno de los métodos anteriores. Hay diferentes tipos de resinas de intercambio iónico para separar el Ra de otros elementos interferentes. Un método desarrollado recientemente [2], aísla y purifica el Ra con resina BIORAD AG50X8, verificando que el ^{225}Ac queda totalmente eliminado del Ra para que la determinación del rendimiento químico sea la adecuada y no presente una sobrestimación debida el ^{225}Ac remanente que acompañe al Ra. Finalmente, se prepara una fuente delgada de Ra por micro-precipitación de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ para recuento por espectrometría alfa con detectores de Si. Con este método se obtienen rendimientos químicos superiores al 30 % y resoluciones espectrales inferiores al 35 %. El tratamiento de espectros y cálculo de la actividad se tratará en la siguiente sección.

A modo de ejemplo, comentar otra metodología que se basa en el aislamiento del Ra con resinas de intercambio catiónico Dowex 50W-X8 con 20-50 mesh, aunque el tamaño de grano de la resina no es relevante [25]. La muestra se prepara en HCl diluido ($\approx 1\text{M}$) y se pasa a un flujo de 100 mL/min. El Ra retenido se extrae en HNO_3 concentrado ($\approx 5\text{M}$), alcanzando rendimientos químicos de hasta un 80 %. El procedimiento suele usar medio HCl concentrado ($\approx 6\text{M}$) y agua destilada para limpiar partículas que salen de la resina, y el Ra se recupera con 50 mL de disolución saturada de ácido bórico a pH 5 [26].

5. Preparación de la fuente radiactiva

La preparación de la fuente para recuento radiométrico es totalmente dependiente del sistema de detección que se utilice. Para el caso de la espectrometría alfa con detectores de Si, y con objeto de obtener resoluciones adecuadas para resolver los picos de los isótopos naturales del Ra y del trazador, se requieren espesores del orden de micras. Básicamente, encontramos dos formas de obtención, una mediante microprecipitación y la segunda usando electrodeposición. La microprecipitación suele realizarse con BaSO_4 o PbSO_4 , y a veces este se re-disuelve con EDTA y se vuelve a precipitar para obtener una fuente más delgada y con menos interferentes, siendo los rendimientos de este proceso superiores al 90 % [2], el cual puede obtenerse por adición de una cantidad conocida de Ba y medida de este por gravimetría o ICP-OES.

Por otro lado, encontramos también muchos autores que obtienen la fuente delgada mediante electrodeposición del Ra para su posterior recuento por espectrometría alfa [27]. Estos autores usan ^{225}Ra (procedente de una disolución en equilibrio con ^{229}Th), y electrodepositan el Ra en una disolución de etanol, obteniendo rendimientos del 80 % y resoluciones de unos 40 keV. Para realizar la electrodeposición, la muestra final se disuelve con 0,5 mL de HNO_3 , y esta se transfiere a la celda de electrodeposición con 1 mL de HCl 0,05 M y 9 mL de etanol en plancheta de acero inoxidable. La distancia cátodo-ánodo es 2 mm, corriente de 120 mA durante 30 min, añadir dos gotas de amoníaco 1 min antes de la desconexión y dejar secar la plancheta sin lavar, porque arrastraría el Ra depositado. Otra línea de trabajo es la electrodeposición del Ra en acero inoxidable, pero en disoluciones de acetato amónico a pH en torno a 9, siendo las condiciones óptimas: 10 mL de electrolito (acetato amónico 0,35M + HNO_3 0,1M), 500 mA, 12 V, 3 h [28].

6. Sistemas de recuento y cálculo de la concentración de actividad

Las tres técnicas radiométricas más comunes para la medida de los isótopos de Ra de mayor semivida e interés radiológico (^{226}Ra y ^{228}Ra) son la espectrometría gamma con detectores de Ge de alta pureza (HPGe), la espectrometría alfa con detectores PIPS, y los sistemas basados en LSC.

6.1. Espectrometría gamma

Para el análisis de los espectros de Ra obtenidos por estas técnicas recurriremos habitualmente a los datos mostrados en la tabla 1. La espectrometría gamma se recomienda especialmente para muestras de suelos, materiales geológicos, biota calcinada (cenizas), o muestras de agua de alto volumen (> 100 L), para las que se ha pre-concentrado previamente el Ra. Para el caso del ^{226}Ra , si no se puede asegurar

el equilibrio secular ^{226}Ra - ^{222}Rn en la muestra, se hace necesario la determinación del ^{226}Ra a través de la emisión 186 keV (3,51 %), pero esta tiene una interferencia con el ^{235}U (57,2 %), y para restar la contribución de este se requiere su medida, para lo cual suele usarse su composición isotópica con el ^{238}U en muestras naturales (en actividad el $^{235}\text{U} = 0,046 \text{ }^{238}\text{U}$), o se mide directamente a través de su descendiente el ^{234}Th (63,3 keV; 4,84 %). En el caso de que el ^{226}Ra se encuentre en equilibrio con el ^{238}U , solo tenemos que aplicar una probabilidad de emisión equivalente para el ^{226}Ra (6,14 %), que surge como consecuencia de la interferencia del ^{235}U [29,30]. En caso de que haya equilibrio secular ^{226}Ra - ^{222}Rn en el interior de la muestra (es necesario esperar al menos 4 semanas con la muestra sellada), lo más conveniente es determinar el ^{226}Ra a través del ^{214}Pb (352 keV, 37,6 %, sin efecto suma), o del ^{214}Bi (603 keV, 46,1 %, con efecto suma menor al 10% dependiendo de la distancia fuente-detector). Por otro lado, la determinación del ^{228}Ra , si no está garantizado el equilibrio secular con el ^{228}Th , debe hacerse a través del ^{228}Ac (911,2 keV; 26,6 %).

En la mayoría de los casos se realiza una calibración general de la eficiencia de fotopico con la energía de la emisión gamma (E), espesor de muestra (h), distancia muestra-detector (d), etc., y esta función general se aplica a otras muestras con densidad aparente (r) y composición (Z) diferentes a la matriz de calibración. En este caso hemos de aplicar correcciones debido a la diferencia en la autoabsorción de la muestra problema y la usada para realizar la calibración en eficiencia. Hay diferentes métodos publicados en la literatura, pero la mayoría de ellos se basan en la metodología desarrollada por Cutshall et al. para detectores coaxiales y muestras cilíndricas [31], y que ha sido generalizada por otros autores a diversas geometrías y composiciones de muestra [32,33].

6.2. Espectrometría alfa con detectores de Si

La espectrometría alfa con detectores de Si ha sido menos usada en la determinación de isótopos de Ra, debido a que requiere un proceso radioquímico más laborioso, y un tratamiento complejo de espectros. Vamos a suponer en esta sección que el Ra se ha aislado adecuadamente y solo nos queda el análisis de espectros y cálculo de la concentración de actividad. Hemos añadido ^{225}Ra como trazador del Ra, en equilibrio con su predecesor, el ^{229}Th . Si analizamos las series radiactivas naturales del Ra y del trazador (^{225}Ra), las actividades en la plancheta para el cuarteto del Ra ($^{226,228,224,223}\text{Ra}$) y el ^{225}Ra , así como de sus descendientes, van evolucionando en función del tiempo. Por ello, para la medida del cuarteto del Ra se realizan 3-4 recuentos en diferentes momentos a partir de la preparación de la fuente delgada, y todo el proceso de tratamiento de espectros y cálculo de actividades se detalla en [2].

Si desea medir el ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,7$ d; 5685 keV), se debe adquirir el espectro lo antes posible (antes de una semana, figura 1A). El segundo espectro debe tomarse entre los 15-30 días, con objeto de que crezca el ^{217}At , que es el pico usado para determinar las cuentas del trazador y el rendimiento químico (^{225}Ra), y que deberán ser corregidas por el tiempo transcurrido desde el aislamiento/electrodeposición del Ra y el recuento. Como el ^{228}Ra es emisor beta, su determinación se realiza a partir del crecimiento en la fuente radiactiva del ^{228}Th (1,91 a), pero para ello se requiere esperar al menos unos 6 meses, y en el espectro de la figura 1C (4 meses después de la microprecipitación), se observa el pico de ^{224}Ra y el del ^{228}Th para una muestra con muy poca actividad de ^{228}Ra . El ^{223}Ra puede determinarse usando el pico de ^{215}Po (7386 keV), que no presenta interferencias (figura 1A). El ^{226}Ra (4784 keV) aparece sin interferencias en el espectro, y siempre con el mismo número de cuentas, debido a su elevada semivida (1600 a). Los límites de detección para el ^{226}Ra están en torno 1-2 mBq, mientras que, para el ^{228}Ra y un tiempo de espera de 6 meses, ronda los 4-5 mBq.

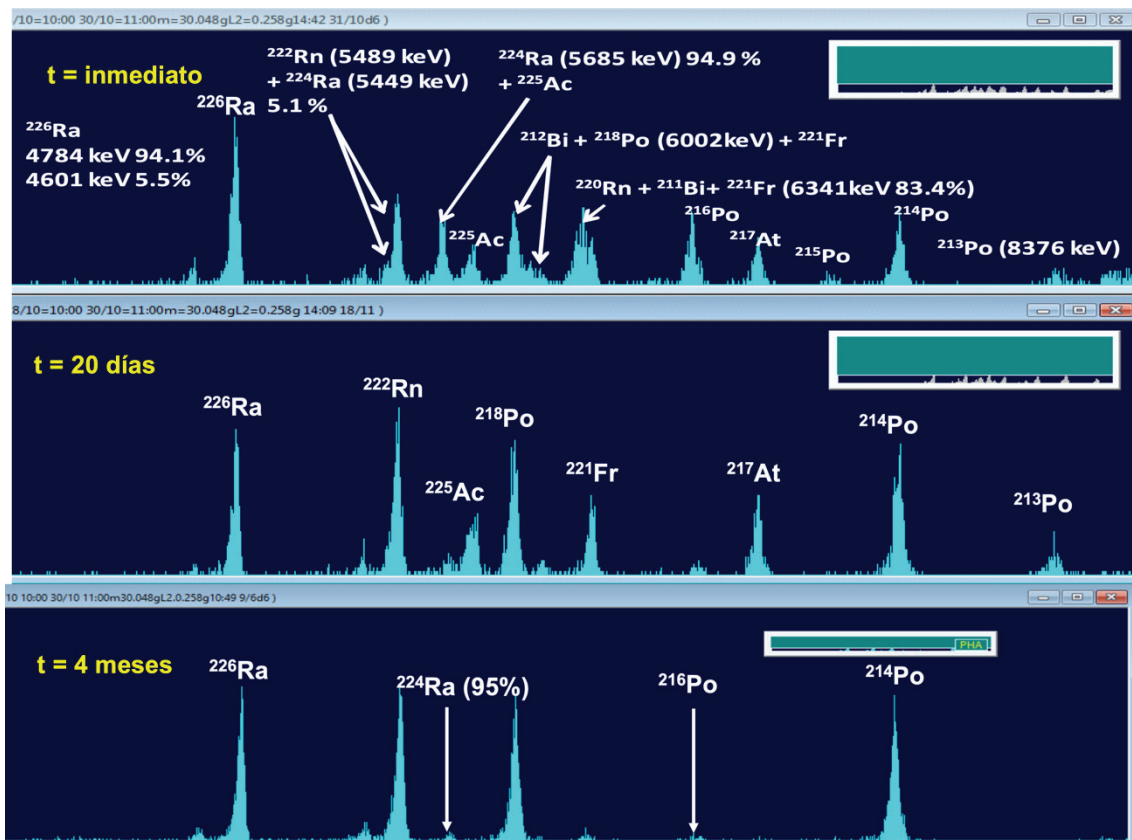


Figura 1. Espectros obtenidos para la medida de ^{226}Ra y ^{228}Ra en tres momentos diferentes.

6.3. Centelleo líquido (LSC)

Las técnicas basadas en LSC tienen la doble ventaja de ser relativamente simples y sensibles (sobre los 10 mBq de $^{226,228}\text{Ra}$), por lo que son muy útiles en el control radiológico del agua de bebida y alimentos. Otra opción es disolver el Ra en agua y determinar el ^{226}Ra y ^{228}Ra por radiación Cherenkov. La eficiencia de recuento de partículas alfa en LSC está cerca del 100 %, y para las emisiones beta también es muy alta, 30-70 % dependiendo de la energía máxima de la emisión. Por ejemplo, se precipita y separa el Ra, y posteriormente se disuelve con EDTA y se añade en un cóctel de centelleo. Los procedimientos radioquímicos y determinación del rendimiento químico son muy comunes, o combinaciones de los usados para otras técnicas como la espectrometría alfa o contadores proporcionales [34].

En LSC es muy importante la corrección por color (*quenching*), debido a que la absorción de los pulsos luminosos por la muestra problema es diferente a la existente en la matriz de calibración. El factor de corrección por color (FC) se puede llevar a cabo por tres procedimientos: 1) adición de un estándar interno; 2) razón de canales entre ventanas; 3) adición de un estándar externo. En el método 1) se cuenta la muestra y se obtiene una respuesta neta (R , cps), a continuación, se le añade un estándar de actividad conocida (A_0), con un volumen despreciable frente al de la muestra, y se vuelve a contar la muestra (R_0 , cps). La eficiencia de recuento se determina mediante la ecuación $e = (R_0 - R)/A_0$, y a continuación se calcula la actividad de la muestra, $A = R/e$. El método 2), de la razón de canal, se basa en determinar el FC, o factor por el que se corrige la eficiencia de una muestra sin color para obtener la eficiencia de la muestra problema, en función del cociente de cuentas entre dos ventanas definidas en el espectro beta. Para ello, se definen dos ventanas en el espectro beta (A: baja energía; B: alta energía), y debido al color el número de cuentas por canal se desplaza hacia zonas de baja energía. Se define la razón de canales (RC) como el cociente $RC = B/(A+B)$, donde B son las cps de la ventana B y A+B las cuentas totales del espectro, y se realiza una calibración de la eficiencia de recuento en función de RC: $e = e_0 \cdot f(RC)$. Este método tiene la ventaja que del propio espectro de la muestra se obtiene el factor de corrección $f(RC)$.

En general, casi todas las técnicas para la medida de ^{226}Ra y ^{228}Ra se basan en la adquisición de dos espectros, uno inmediatamente después del aislamiento del Ra y preparación de la fuente radiactiva (cóctel de centelleo), y un segundo espectro tomado sobre 1 mes después, en el cual el ^{226}Ra está en equilibrio secular

con el ^{222}Rn y descendientes. Si tenemos un equipo de LSC con discriminador alfa/beta, en la zona de baja energía de la ventana beta del primer espectro solo tendremos las cuentas aportadas por el ^{228}Ra y su descendiente el ^{228}Ac (6,1 h), mientras que en la ventana alfa obtendremos las cuentas debidas al ^{226}Ra y al ^{224}Ra más sus descendientes, generando picos que se superponen. Por el contrario, las cuentas totales del segundo espectro, adquirido al cabo de unas 4 semanas, ya que ha desaparecido el ^{224}Ra , solo tendrán aportación del ^{228}Ra - ^{228}Ac en la ventana beta, y en la ventana alfa tendremos las emisiones del ^{226}Ra y descendientes de Rn emisores alfa en equilibrio secular. De la zona de baja energía de la ventana beta se puede obtener la concentración de ^{228}Ra ($N_{b,2}$), y de la ventana alfa puede obtenerse la actividad del ^{226}Ra , usando el pico del ^{214}Po ($N_{a,2}$), que no se superpone con el resto de las emisiones alfa [35].

7. Consideraciones finales

Una vez revisados los principales métodos de medida de isótopos de Ra, denominados el cuarteto del radio ($^{226,228,224,223}\text{Ra}$), los principales hechos a resaltar son:

1. Teniendo presente que la concentración esperada para el ^{223}Ra es un orden de magnitud inferior al de los otros tres isótopos, unido a que en la mayoría de las muestras el ^{224}Ra está en equilibrio secular con el ^{228}Th debido a que su semivida es 3,6 d, en la mayoría de las aplicaciones ambientales y radiológicas, los dos isótopos de mayor interés son el ^{226}Ra y el ^{228}Ra .
2. El aislamiento del Ra puede hacerse de diversos modos, tales como precipitación con BaSO_4 , resinas de intercambio catiónico, o mediante extracción en fase sólida (SPE = *Solid Phase Extraction*), como es el caso de los discos 3M Empore™ RAD disk. Para grandes volúmenes de agua, suele ser recomendable realizar una preconcentración del Ra mediante su coprecipitación con MnO_2 , o su adsorción sobre fibras acrílicas recubierta de MnO_2 .
3. Las tres técnicas radiométricas más usadas son: 1) Espectrometría gamma con detectores de ge hiperpuro, especialmente recomendada para muestras sólidas (suelos, materiales geológicos, residuos, biota/cenizas, filtros atmosféricos, etc.); 2) Espectrometría alfa con detectores de Si, menos utilizada por la complejidad radioquímica y el tratamiento de espectros y cálculo de la concentración de actividad, pero muy útil para la determinación del cuarteto del Ra en muestras de agua; 3) Centelleo líquido, especialmente útil para el control radiológico del agua de consumo humano y alimentos por su rapidez y buena sensibilidad.

4. Cuando se mide ^{226}Ra y ^{228}Ra por espectrometría gamma en muestras de composición muy diferente a la usada para calibración en eficiencia, se hace necesario aplicar correcciones debido a la diferente autoabsorción de la muestra problema en relación con la matriz de calibración.
5. En las dos últimas décadas se han publicado un gran número de trabajos en los que se mide el ^{226}Ra por ICP-MS, los cuales usan técnicas de preconcentración similares a las usadas en radioquímica (resinas de intercambio catiónico y extracción cromatográfica), que consiguen factores de concentración del orden de 10^2 para muestras de agua, y unos límites de detección en torno a 1-10 mBq, similares a los obtenidos por espectrometría alfa con detectores de Si.
6. Los límites de detección instrumental tienen los siguientes órdenes de magnitud: a) Espectrometría gamma con detector de Ge (10^2 mBq); b) Espectrometría alfa con detector de Si (10^0 mBq); c) LSC o Cherenkov (10^1 mBq); d) ICP-MS con medida directa sin preconcentración (10^2 mBq).

8. Referencias

- [1] Jia, G., Jia, J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. *J Environ Radioact* 106 (2012) 98-119.
- [2] Pérez-Moreno S.M., Gázquez M.J., Casas-Ruiz M., San Miguel E.G., Bolívar J.P. An improved method for radium-isotopes quartet determination by alpha particle spectrometry by using ^{225}Ra (^{229}Th) as isotopic tracer. *J Environ Radioact* 196 (2019) 113–124.
- [3] Brown P.L., Ekberg C., Matyskin A.V. On the solubility of radium and other alkaline earth sulfate and carbonate phases at elevated temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta* 255 (2019) 88-104.
- [4] 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» núm. 9, de 11 de enero de 2023, páginas 4253 a 4354 (102 págs.)
- [5] Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O. U–Th–Ra fractionation during weathering and river transport. In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. (Eds.), *Uranium-series Geochemistry*. *Rev Mineral Geochem* 52 (2003) 533-576.
- [6] Kadko, D. Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents. *Rev Geophysics* 34 (1996) 349–366.
- [7] Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Markun, F.J. Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57 (1993) 1203–1214.

- [8] Cochran, J.K., 1992. The oceanic chemistry of the uranium- and thorium-series nuclides. In: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Oxford Science Publications, New York, pp. 334–395 Krypton, Xenon and Radon-Gas solubilities.
- [9] Van Beck, P., Bourquin, M., Reyss, J.L., Souhaut, M., Charette, M.A., Jean, del C. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Res II* 55 (2008) 622–637.
- [10] Porcelli, D., Swarzenski, P.W. The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. (Eds.), *Uranium-series Geochemistry*. *Rev Mineral Geochem* 52 (2003) 317-361.
- [11] Jia, G., Torri, G. Estimation of radiation doses to members of the public in Italy from intakes of some important naturally occurring radionuclides in drinking water (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{210}Po). *Applied Radiat Isotopes* 65 (2007) 849–857.
- [12] Dickson, B.L., “Radium in groundwater”, *The Environmental Behaviour of Radium*, Vol. 1, Technical Reports Series No. 310, IAEA, Vienna (1990) 335–372.
- [13] AMES, L.L., Mcgarrah, J.E., WALKER, B.A., Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals; II, Radium. *Clays Minerals* 31 (1983) 335–342.
- [14] Perrier P., Girault F. Bouquerel H. Effective radium-226 concentration in rocks, soils, plants and bones. Geological Society, London, Special Publications. Gillmore, G. K., Perrier, F. E. & Crockett, R. G. M. (eds) 2018. *Radon, Health and Natural Hazards*. Geological Society, London, Special Publications, 451, 113–129.
- [15] Joga S., Harmanjit S., Surinder S., Bajwa B.S., Sonkawade R.G. Comparative study of natural radioactivity levels in soil samples from the Upper Siwaliks and Punjab, India using gamma-ray spectrometry. *J Environ Radioact* 100 (2009) 94–98.
- [16] Quindos, L. S.; Fernandez, P. L.; Soto, J.; Rodenas, C.; Gomez, J. Natural Radioactivity in Spanish Soils. *Health Physics* 66 (1994) 194-200.
- [17] Szabo Z., DePaul V., Fischer J., Kraemer T., Jacobsen E. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. *App Geochem* 27 (2012) 729-752.
- [18] Moore W., Shaw T. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. *Marine Chem* 108 (2008) 236-254.
- [19] Medley, P., Martin, P., Bollh., A., Parry, D.: ^{228}Ra and ^{226}Ra measurement on a BaSO_4 co-precipitation source. *App Radiat Isotopes* 95 (2015) 200-207.

- [20] Parsa, B., Obed, R. N., Nemeth, W. K., Suozzo, G. Concurrent determination of ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , and unsupported ^{212}Pb in a single analysis for drinking water and wastewater: dissolved and suspended fractions. *Health Physics* 86 (2004) 145-154.
- [21] Rosa, M.M.L., Maihara, V.A., Ferreira, M.T., Cheberle, L.T.V., Bergamini, G., Bonifácio, R.L., Taddei, M.H.T. A comparative study of ^{226}Ra determination using total counting and alpha spectrometry in environmental water samples. *J Radioanal Nuclear Chem* 307 (2016) 817-820.
- [22] Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M., Surbeck, H. Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO_2 -coated discs. *J Environ Radioact* 54 (2001) 109-131.
- [23] Purkl, S., Eisenhauer, A. A rapid method for α -spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology. *Appl Radiat Isotopes* 59 (2003) 245.
- [24] Fons-Castells, J., Oliva, J., Tent-Petrus, J., Llauradó, M. Simultaneous determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb in drinking water using 3M Empore™ RAD disk by LSC-PLS. *Appl Radiat Isotopes* 124 (2017) 83.
- [25] Saito, T., Ohta, T., Koike, Y., Sato, J. A new analytical approach for ^{226}Ra and ^{228}Ra in environmental waters. *J Radioanal Nuclear Chem* 255 (2003) 535-538.
- [26] Jia, G., Torri, G., Magro, L. Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β . *J Environ Radioact* 100 (2009) 941-949.
- [27] Hancock G.J., Martin P. Determination of Ra in environmental samples by α -particle spectrometry. *Appl Radiat Isotopes* 42 (1991) 63-69.
- [28] Roman D. Electrodeposition of radium on stainless steel from aqueous solutions. *Appl Radiat Isotopes* 35 (1984) 990-992.
- [29] Barba-Lobo A., San Miguel E.G., Lozano R.L., Bolívar J.P. A general methodology to determine natural radionuclides by well-type HPGe detectors. *Measurement* 181 (2021) 109561.
- [30] Barba-Lobo A., Bolívar J.P. A practical and general methodology for efficiency calibration of coaxial Ge detectors. *Measurement* 197 (2022) 111295.
- [31] Cutshall N.H., Larsen I.L., Olsen. C.R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: Self-absorption corrections, *Nuclear Instruments and Methods Physics Research A* 206 (1983) 309–312.

- [32] Barba-Lobo A., Mosqueda F., Bolívar J.P. A general function for determining mass attenuation coefficients to correct self-absorption effects in samples measured by gamma spectrometry. *Radiat Physics Chem* 179 (2021) 109247.
- [33] Perez-Moreno J.P., San Miguel E.G., Bolívar J.P., Aguado J.L. A comprehensive calibration method of Ge detectors for low-level gamma-spectrometry measurements. *Nuclear Instrum Meth Physics Research A* 491 (2002) 152–162.
- [34] Köhler, M., Preuße, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., Knobus, B. Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples. *App Radiat Isotopes* 56 (2002) 387-392.
- [35] Lasheen Y., Seliman A., Abdel-Rassoul A.A. Simultaneous measurement of ^{226}Ra and ^{228}Ra in natural water by liquid scintillation counting. *J Environ Radioact* 95 (2007) 86-97.

COMPRA Y SUMINISTRADORES DE FUENTES PATRÓN A ESCALA NACIONAL E INTERNACIONAL

Lidia Alonso Heras¹

Resumen

Uno de los aspectos fundamentales de todo laboratorio para asegurar la validez técnica de sus medidas de ensayo es el control de sus equipos a través de calibraciones y verificaciones, así como el control de sus medidas analíticas mediante el control de calidad.

En el contexto de laboratorios de medidas de radiactividad ambiental, la calibración de los equipos es crucial debido a la sensibilidad requerida para detectar niveles bajos de radiactividad y poder tomar decisiones informadas en materia de protección medioambiental y salud pública.

Para la calibración y control de calidad, se requiere el uso de fuentes patrón adecuadas de calibración, que son la base para garantizar la exactitud y precisión de los resultados obtenidos en los procesos de medición.

En la adquisición de fuentes patrón es determinante considerar su calidad, trazabilidad y certificación. Los laboratorios se enfrentan a desafíos como la disponibilidad limitada de proveedores, los costos asociados y los requisitos de seguridad en su manipulación.

Palabras clave: calibración; control de calidad; trazabilidad; certificación; fuentes patrón.

1. Fuentes patrón

1.1. Definición

Las fuentes patrón y materiales de referencia son una herramienta fundamental para dar fiabilidad al trabajo de los laboratorios de ensayo y calibración. Se usan para [1]:

- Calibrar equipos ajustando la respuesta del mismo.
- Garantizar la exactitud y precisión de las medidas de análisis.

¹ Medidas Ambientales S.L., Bº Villacomparada s/n, 09500 Medina de Pomar, Burgos.

- Comparar resultados entre distintos laboratorios.
- Asegurar la evaluación de la radiactividad ambiental a nivel mundial.
- Disponer de Laboratorios técnicamente competentes.

1.2. Características

Las fuentes patrón son materiales especialmente preparados y certificados por organismos autorizados, debiendo cumplir al menos las siguientes características:

- Actividad Certificada y Trazable: una actividad medida con gran exactitud, por organismos confiables y trazable a un patrón estándar que permita asegurar la trazabilidad de las medidas.
- Pureza: asegura que la actividad medida es exclusivamente asociada al isótopo deseado, minimizando interferencias en la respuesta del equipo calibrado.
- Homogeneidad: la composición y distribución homogénea de los isótopos en la fuente patrón garantiza una respuesta uniforme del equipo.
- Estabilidad: permite realizar medidas reproducibles, dentro del valor certificado, en un tiempo prolongado, si se conservan en condiciones adecuadas de temperatura, oscuridad, recipientes herméticos...
- Encapsulación: hay fuentes encapsuladas y no encapsuladas. Esta característica condiciona las medidas de seguridad a tomar durante su uso.

2. Importancia de las fuentes patrón

Las fuentes patrón juegan un papel importante en los distintos procesos de apoyo al de análisis de las muestras.

Algunas de las razones clave por las cuales las fuentes patrón son de vital importancia son [1]:

- Permiten calibrar los equipos asegurando una respuesta con exactitud y precisión de las medidas de ensayo.
- Posibilitan verificar que la respuesta del equipo se mantiene constante garantizando las condiciones iniciales de la calibración.
- Facilitan realizar un seguimiento para verificar que se cumplen los criterios de exactitud y precisión de las medidas determinados durante la validación del método de ensayo. Esto ofrece comparar medidas realizadas con diferentes equipos, analistas, tiempos, laboratorios, además de detectar tendencias de las medidas.
- Cumplir con las normativas regulatorias. Los laboratorios disponen de distintos equipos calibrados dentro de unos criterios de exactitud y precisión, que les permite reportar medidas que cumplen con los requisitos establecidos por las autoridades reguladoras.

3. Aspectos en la compra y adquisición de fuentes patrón

Previamente a la compra de fuentes patrón se deben tener en cuenta algunos aspectos. A continuación, se destacan los más relevantes, aunque pueden considerarse otros.

3.1. Normativa

Previamente a la compra de un patrón, se necesita conocer la normativa de aplicación a la organización.

La normativa a tener en cuenta dependerá si la empresa está dada de alta como instalación radiactiva, o no lo está, siendo una organización exenta. En este último caso la normativa de aplicación será:

- RD 1836/1999, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas [2].
- Instrucción IS-05, de 26 de febrero de 2003, del Consejo de Seguridad Nuclear, por la que se definen los valores de exención para nucleidos según se establece en las tablas A y B del anexo I del Real Decreto 1836/1999 [3].

En el anexo I del RD 1836/1999 [2] se define la regla para verificar la exención del total de las fuentes patrón que se disponen en el laboratorio. Y establece que la suma de los cocientes de la actividad de cada radionucleido de la fuente patrón dividido por la actividad asignada a cada isótopo según la tabla A de la IS-05 [3] tiene que ser menor o igual a 1.

3.2. Selección de la fuente patrón

La elección de la fuente patrón depende de su aplicación y uso, así como de los requisitos de calidad que se necesiten cumplir. Al menos se podrán tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Apropiaada a la técnica del equipo a calibrar.
- Isótopo objeto de estudio
- Estado físico. Presentación.
- Geometría. Densidad de la matriz.
- Isótopos de emisión en el intervalo de energía de interés.

3.2.1. Apropiaada a la técnica del equipo a calibrar

La fuente patrón a usar depende de los equipos y técnica de análisis. Para un equipo de espectrometría gamma se elige una fuente patrón de isótopos emisores gamma. En los equipos contadores proporcionales alfa-beta y equipos de cente-

lleo líquido se utiliza una fuente patrón de isótopos emisores beta. Y en equipos de espectrometría alfa, se opta por una fuente patrón de isótopos emisores alfa.

3.2.2. Isótopo objeto de estudio

La organización se cuestiona:

- Si necesita una fuente patrón de un único isótopo o de una mezcla de isótopos.
- Los isótopos son de vida media larga o corta.
- Son isótopos exentos y cuál es el nivel de actividad que se dispone en el mercado.
- Y si se requiere un transporte especial o no.

3.2.3. Estado físico. Presentación

Las fuentes patrón pueden ser líquidas y sólidas. También se puede disponer de fuentes encapsuladas y no encapsuladas. En la tabla 1 se muestran las características de cada una de ellas.

Tabla 1. Presentación de fuentes patrón.

| Líquidas | Sólidas | Encapsuladas [4] | No encapsuladas |
|---|--|---|---|
| Son las más utilizadas | Son matrices compactas e inertes | Son estables y duraderas ya que el material envolvente protege al radionucleido de factores ambientales externos (humedad, corrosión, etc.) | Son fuentes más versátiles para su aplicación |
| El radionucleido de interés está disuelto en un solvente adecuado | El o los radionucleidos de interés están homogéneamente distribuidos en el material sólido | El material encapsulante actúa como barrera de seguridad para evitar la dispersión de la radiación y proteger contra la contaminación | Presentan mayor riesgo de contaminación debido a la posibilidad de que el radionucleido se libere accidentalmente durante su manipulación |
| Permite tomar alícuotas y preparar otras fuentes de menor actividad adaptándolas a diferentes geometrías. | | Manipulación segura ya que el material envolvente reduce el riesgo de exposición accidental a la radiación. | Requiere formación del personal que las usa e implementar procedimientos de manipulación segura y comprobación del estado de las mismas. |

3.2.4. Geometría. Densidad de la matriz [5]

Las fuentes de calibración deben tener una matriz lo más similar a las matrices de las muestras a medir. Por tanto, es importante tener en cuenta los factores de geometría y densidad de la matriz.

En función del volumen de las muestras se utilizan distintas geometrías como Marinelli, cajas Petri y botes de 100 a 250 ml, por lo que se tienen que preparar fuentes de calibración con todas las geometrías que se utilicen.

Otro aspecto es la densidad de la matriz de la fuente de calibración, que también tiene que ser similar a la de las matrices de las muestras. Así, para muestras de suelos y filtros de partículas se utilizan fuentes de calibración con matriz igual a la de las muestras.

Matrices que se someten a un proceso de calcinación, su densidad final viene a ser próxima a la del agua 1g/cm^3 , por lo que se pueden utilizar las mismas fuentes de calibración que para el agua. No obstante, a energías inferiores a unos 100 KeV se recomienda la utilización de un patrón de matriz orgánica deshidratada por diferencias significativas a causa del factor de autoabsorción de la matriz, para igual densidad.

3.2.5. Isótopos que emitan en el intervalo de energía de interés [5]

Las fuentes de calibración a utilizar tienen que contener una mezcla de isótopos que emita en el intervalo energético de interés. Normalmente se usa un cóctel gamma que contiene como isótopo de energía más baja el Am-241 (emite a 59,54 KeV) y como isótopo de mayor energía el Y-88 (emite a 1836,01 KeV), entre otros de energías en dicho intervalo.

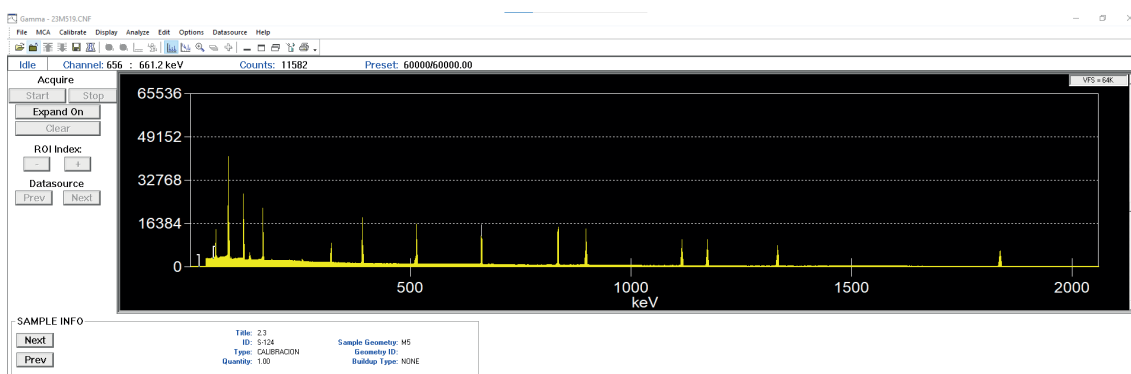


Figura 1. Espectro de una calibración de un equipo de espectrometría gamma para una geometría determinada.

3.3. *Calidad y trazabilidad*

Las fuentes patrón certificadas se adquieren a proveedores que cumplan con los estándares de certificación y acreditación; y proporcionen valores certificados trazables a estándares reconocidos. Además, las fuentes patrón deben tener una actividad e incertidumbre adecuada a los requisitos de exactitud, precisión e incertidumbre del laboratorio.

3.4. *Transporte, almacenamiento y manejo seguro*

Una vez seleccionada la fuente patrón a adquirir, se debe tener en cuenta:

- El transporte a utilizar. Depende de si la fuente patrón es o no exenta. Si es exenta el transporte es exceptuado. Si no lo es, se requiere de un transporte especial y su coste se incrementa.
- Almacenamiento. A su recepción, el laboratorio deberá disponer de instalaciones adecuadas para el almacenamiento seguro de la fuente patrón, incluso una vez abierto. Las condiciones deben garantizar que se mantienen las características iniciales de cuando se adquirió, manteniéndose representativas de las características certificadas, con el paso del tiempo.
- Manejo seguro. Es importante formar e informar al personal en el manejo seguro de las fuentes de calibración. Además, con una determinada frecuencia se realizarán controles para verificar su estanqueidad, comprobando que no existen fugas o deterioro en la fuente patrón.

3.5. *Documentación y registro*

A su recepción se verificará que el certificado de calibración de la fuente patrón dispone de toda la información requerida. Además, se cumplimentará una documentación completa de su adquisición, así como de los patrones secundarios que se preparen a partir del patrón comercial. Esta documentación identificará al menos el número del patrón de referencia, fecha de preparación, peso o volumen preparado, isótopo y su actividad, fecha de referencia de la actividad, uso previsto y cuando aplique la baja del mismo.

4. Suministradores

Existen varios organismos y laboratorios metrológicos reconocidos a nivel nacional e internacional que desarrollan y certifican fuentes patrón. También hay proveedores que comercializan fuentes patrón, pero no los fabrican. Estos últimos no son objeto de este documento. En la tabla 2 se muestran algunos de los fabricantes más destacados.

Tabla 2. Organismos nacionales e internacionales de fuentes patrón.

| | |
|--|---|
| CIEMAT (Centro de Investigación, Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas). | Nacional. Dispone de un Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes (LMRI) que prepara fuentes patrón certificadas, estando asociado al CEM (Centro Español de Metrología). Las fuentes las suministra de forma directa. |
| PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) | Es el Instituto Nacional de Metrología en Alemania. Fabrica y certifica fuentes patrón. Los certificados que emiten son coherentes con las Capacidades de Calibración y Medición (CMC) reconocidos internacionalmente a través del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIMP). |
| NPL (National Physical Laboratory) | Es el Laboratorio Nacional de Metrología del Reino Unido. Prepara, certifica y suministra algunas disoluciones de radionucleidos estandarizadas. La mayoría se emiten con un Certificado de Medición acreditado de acuerdo con la Norma ISO 17025 por UKAS. |
| NIST (National Institute of Standards and Technology) | Es el Instituto Nacional en los EE. UU. Desarrolla y certifica fuentes patrón de disoluciones y materiales radiactivos certificados de matriz natural. Los certificados emitidos son trazables al NIST. |
| Eckert & Ziegler | Es un proveedor líder en soluciones radiactivas y materiales de referencia certificados. Los certificados son trazables al NIST y también están certificados en sus propios laboratorios acreditados por DAKKS. Un inconveniente es que trabaja con distribuidores locales, incrementando los costes y tiempos de entrega. |
| IAEA (Agencia Internacional de Energía Atómica) | Ubicada en Viena (Austria). Prepara y distribuye Materiales de Referencia Certificados (MRCs), pero no fuentes patrón. |
| JRC (European Commission, Joint Research Centre) | Situada en Italia. Solo produce y distribuye Materiales de Referencia Certificados (MRCs). |

5. Problemática actual

Las organizaciones y laboratorios usuarios de fuentes patrón certificados, en ocasiones se enfrentan con varios inconvenientes en la adquisición de los mismos, que desafían a superar.

Estas dificultades se pueden agrupar en cinco aspectos, de los cuales algunos de ellos se derivan unos de otros:

1. Isótopos de vida media muy corta.
2. Disponibilidad limitada de radionucleidos. Niveles de actividad deseada.
3. Pocas alternativas de fabricantes nacionales.
4. Tiempos de entrega.
5. Costo.

5.1. Isótopos de vida media muy corta

Hay cócteles de fuentes patrón que incluyen isótopos de vida corta. Esto implica fabricación y entrega bajo pedido, lo que supone un incremento del coste, y adaptación a los tiempos de entrega del proveedor que no coinciden con los tiempos de calibración ni de aprobación de presupuestos de las organizaciones.

Estos cócteles no se pueden mantener en el tiempo, puesto que la actividad decae y deja de ser representativa del valor certificado.

Algunas veces se ha estudiado la posibilidad de sustituir alguno de los isótopos de vida media corta por otros de vida media mayor, pero aumenta la incertidumbre de la calibración. Ej.: Sustitución del Sn-113 por Ba-133.

5.2. Disponibilidad limitada de radionucleidos. Niveles de actividad deseada

Los laboratorios algunas veces se encuentran con la problemática de necesitar algunos isótopos que son poco comunes en el mercado.

Otras veces, se dispone del isótopo deseado, pero se tiene dificultad en disponer de fuentes patrón que cumplan con los niveles de exención, pues hay que ajustarse a las actividades del catálogo del suministrador.

Esto supone para los laboratorios que la cantidad de una fuente patrón no sea suficiente para preparar el total de fuentes de calibración necesarias para la calibración del equipo; o bien se vea obligada a darse de alta como Instalación Radiactiva.

Un caso de este inconveniente es la adquisición de fuentes patrón de Pb-210.

5.3. Pocas alternativas de fabricantes nacionales.

Hay pocos fabricantes nacionales que preparan y suministran fuentes patrón. En la mayor parte de los casos los suministradores son proveedores nacionales, representantes de los fabricantes internacionales, lo que incrementa el tiempo de entrega y el coste.

5.4. Tiempos de entrega

Los tiempos de entrega para las fuentes patrón comunes en el mercado es de entre ocho y doce semanas. Tiempo que puede llegar a ser aceptable y asumible por parte de los laboratorios.

Sin embargo, para la adquisición de algunas fuentes patrón hay que ajustarse a los plazos de fabricación y suministro del productor, que en el mejor de los casos es de dos veces al año. Esto implica una planificación con mucho tiempo por parte del laboratorio, complicándose por la aceptación de presupuestos y dificultando la necesidad de realizar actividades en el laboratorio no previstas inicialmente.

5.5. Costo

El coste es una de las consecuencias derivada del resto de las dificultades comentadas.

El coste se incrementa por la necesidad de solicitar preparación de fuentes patrón a la carta y por los intermediarios o representantes de los fabricantes internacionales.

A esto hay que añadir, caso de requerirse, el coste por transporte especial y cumplimiento de las regulaciones de importación y exportación, aumentando de forma considerable el coste de la fuente patrón. Esto supone para algunos laboratorios un esfuerzo económico considerable.

6. Referencias

- [1] NTP 656. Materiales de referencia. Utilización en el laboratorio de Higiene Industrial.
- [2] Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.
- [3] Instrucción IS/05, de 26 de febrero de 2003, del Consejo de Seguridad Nuclear, por la que se definen los valores de exención para nucleidos según se establece en las tablas A y B del anexo I del Real Decreto 1836/1999.
- [4] Guía de Seguridad 5.3. Rev. 1. Control de la hermeticidad de fuentes radiactivas encapsuladas. CSN. 27 de febrero de 2013.
- [5] Informes Técnicos 11.2004. Proc 1.4. Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma. (CSN).

ACTUALIZACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS DE MUESTREO

Margarita Herranz Soler¹ (Ponente), David Blázquez², Cristina Navas³, M^a José de Lucas⁴, Pablo Belinchón⁵, Raquel Idoeta¹, Saroa Rozas¹

Resumen

Los planes de muestreo, piedra angular de la Vigilancia Radiológica Ambiental (VRA), deben garantizar que el momento y lugar en que una muestra se toma es el adecuado y proporcionar las características que esta debe tener. Dicha toma se debe realizar de manera correcta, eficaz, reproducible y sistemática. Consciente de ello el CSN publicó, entre 2002 y 2009, la serie INT-04.07 que, en diferentes documentos, desarrollaba los procedimientos de toma de muestras a aplicar por aquellos organismos a cargo del muestreo dentro del contexto de la VRA.

Recientemente, el CSN decidió que estos documentos debían ser debidamente actualizados atendiendo no solo a la evolución de los procedimientos y las normativas internacionales sino también a la experiencia acumulada durante los años de su aplicación por los distintos organismos encargados del muestreo en nuestro país. Para ello se formó un Grupo de Trabajo que, coordinado por Margarita Herranz y formado por los firmantes de este artículo, se consideró que reunía las necesarias características de experiencia, capacidad e independencia para abordar esta tarea. Tarea que se abordó realizando una serie de encuestas, ampliamente distribuidas en nuestro país, para conocer el estado del arte de la aplicación de los documentos en cuestión, así como pidiendo sugerencias de mejora. También se revisó la documentación internacional más relevante aparecida desde el momento de la publicación de los documentos objeto de revisión. Toda esta información, junto con la propia experiencia de los miembros del grupo de trabajo, dio origen a una colección de 7 nuevos documentos que, después de ser sometidos a un doble proceso de comentarios, están en fase de publicación por el CSN. Los documentos se refieren al muestreo de: suelos, sedimentos, aerosoles y radioio-

1 LMBA - UPV/EHU, Escuela de Ingeniería de Bilbao, Pza. Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao.

2 ENUSA

3 DRACE/GEOCISA

4 Medidas Ambientales

5 ENRESA

dos en aire, tritio en vapor atmosférico, agua y depósito total. Estos documentos se han completado con uno nuevo, referente al muestreo de muestras orgánicas.

Palabras clave: muestreo; toma de muestras; radiactividad ambiental; determinación de la radiactividad.

1. Introducción

Un plan de muestreo no solo debe garantizar que el momento y lugar en que una muestra se toma es el adecuado para que los objetivos de dicho plan se cumplan, sino que también debe proporcionar las características que esta muestra debe tener. Sin embargo, los objetivos de este plan no se cumplirían si la muestra no se toma de manera correcta y eficaz, pero también reproducible y sistemática.

Plenamente consciente de ello, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) decidió hace unos 25 años la conveniencia de impulsar el desarrollo de procedimientos de muestreo para después elevarlos a normas UNE y también así contribuir a elevar la capacidad de interlocución de nuestro país a nivel de la normalización europea e internacional. Esta iniciativa fue el origen de la publicación del CSN, de referencia "INT-04.07: Vigilancia radiológica ambiental" que, en diferentes documentos [1-6], desarrollaba los procedimientos para la toma de muestras de diferentes matrices ambientales.

El objetivo básico de estos documentos era especificar el procedimiento de muestreo de una matriz ambiental que permita delimitar y/o caracterizar niveles de fondo, posibles anomalías y realizar un seguimiento y evolución sistemáticos de su contenido, todo ello referido a sus características radiactivas.

Parte de estos procedimientos fueron elevados a normas UNE y están en la base de diferentes normas ISO y, desde entonces, se han ido ratificando en cada plazo normativo. Y, como no podía ser de otro modo, han sido desde ese momento los documentos de referencia que el CSN ha utilizado en las inspecciones que realiza en el marco de la realización de estos planes.

No se puede considerar que la ciencia/tecnología asociada a estos procedimientos haya cambiado sustancialmente en los años transcurridos desde entonces, pero sí se ha incrementado la literatura nacional e internacional referente a estos aspectos debido al reconocimiento de su capital importancia para el correcto desarrollo de los Planes de Vigilancia Radiológica en sus diferentes contextos, tanto

los asociados al entorno de las instalaciones nucleares en fase preoperacional, operacional, desmantelamiento y post-clausura, como los puramente ambientales y, de manera paralela, la experiencia de los organismos que realizan muestreos para la determinación de la radiactividad en nuestro país en la aplicación de estos procedimientos. Así mismo, se han tenido en cuenta las políticas de ENAC para alinear los documentos con los procesos de acreditación.

Esto ha llevado a que el CSN haya considerado necesario abordar una revisión y actualización de dichos procedimientos de muestreo y promover, a continuación, la misma actuación sobre las normas UNE a ellos asociadas.

Para ello el CSN ha contado con un Grupo de Trabajo, coordinado por Margarita Herranz, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), y formado por los firmantes de esta ponencia; grupo que se ha considerado que reúne las necesarias características de experiencia profesional, capacidad e independencia para abordar esta tarea.

Con esta revisión se pretende poner a disposición de los interesados una descripción de los objetivos planteados, los criterios aplicados y las bases científicas que los sustentan, junto con la toma de decisiones que ha parecido más correcta y que ha conducido a la definición y elaboración del contenido de estos procedimientos, describiendo de manera detallada los diferentes pasos que se han de seguir para la obtención de una muestra y garantizar, al menos, los siguientes aspectos: la obtención de una muestra que cumpla los objetivos de control y/o representatividad para los que fue recolectada y con las características necesarias para los análisis radiológicos que en ella se van a desarrollar, la conservación de estas propiedades hasta el momento en que se vayan a realizar sobre ellas los análisis pertinentes y, por último, el suministro de los datos necesarios para la caracterización radiológica de la muestra y la trazabilidad del proceso de muestreo.

En esta ponencia se presenta la metodología seguida para esta revisión y también cuáles han sido los puntos modificados más importantes, junto con su motivación.

2. Metodología

Los procedimientos a revisar han sido los siguientes [1-6]:

- 1.1. Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial.
- 1.7. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioiodos para la determinación de la radiactividad.

- 1.10. Procedimiento de toma de muestras de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental.
- 1.12. Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad.
- 1.14. Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio.
- 1.15. Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental.

Y, adicionalmente, se ha desarrollado un nuevo procedimiento para el muestreo, conservación y preparación de muestras orgánicas.

La revisión de estos procedimientos se ha desarrollado partiendo del texto original, teniendo en cuenta la normativa de rango nacional, europeo e internacional aparecida y/o revisada en los años que median entre los documentos originales y estas revisiones, la experiencia profesional de los miembros del Grupo de Trabajo, así como los retornos de los usuarios de estos documentos.

La obtención de estos retornos se ha realizado a través de una encuesta remitida a profesionales, empresas e instituciones relacionadas con este campo para que expresaran los cambios, añadidos, eliminaciones, etc. que consideraban se deberían de tener en cuenta en los nuevos documentos. Todas las propuestas fueron revisadas y analizadas.

Con ello se elaboró una primera versión de los documentos, que recibieron los mismos destinatarios de la encuesta para que expresaran opiniones, comentarios y propuestas de mejora, ya sobre un texto elaborado. Con el análisis de estas modificaciones se elaboró una segunda versión que, de nuevo, se remitió a todos los interesados previamente a estas Jornadas de Mallorca, donde se han presentado y debatido con objeto de alcanzar las versiones definitivas que se encuentran en estos momentos en fase de publicación.

3. Resultados. Nuevos procedimientos

En este apartado se presentan los principales cambios realizados; en primer lugar, a nivel general y a continuación, en cada uno de los procedimientos. Obviamente, no se trata de una descripción exhaustiva.

3.1. Cambios generales

3.1.1. Cambio de terminología

En primer lugar, se han cambiado los títulos de “Toma de muestras” a “Muestreo”. Con ello alineamos los documentos con la política de ENAC sobre la acreditación de este tipo de actividades.

3.1.2. Integración de documentos

Adicionalmente, se propone un cambio en la filosofía de estos documentos. Los actuales se dividen en bloques de documentos, unos referidos a la toma de muestras y otros a la recepción y preparación de las muestras en los laboratorios de análisis. Consideramos que esa separación es bastante confusa, sobre todo en los casos en que la empresa encargada de la toma no es la misma que realiza los análisis y que, en ocasiones, parte de las manipulaciones que se consideran como preparación de muestra, se realizan fuera de las instalaciones del laboratorio de análisis (por ejemplo, homogeneización de la muestra para toma de alícuotas a enviar a diferentes laboratorios). Por lo tanto, y al menos en algunos casos, un único procedimiento debería de contener toda la información desde la toma de muestra hasta que esta está en condiciones, o casi, de realizar sobre ella los análisis pertinentes. Así lo hemos hecho en el caso de las muestras orgánicas y lo hemos extendido al muestreo del vapor de agua para la determinación de tritio y al muestreo del depósito total. En el caso del muestro de aguas ya estaba considerado así, y nos hemos limitado a reforzar esa idea. No lo hemos hecho en los demás porque los procedimientos de toma de muestras tienen vinculado el correspondiente de preparación y, en esta primera fase, no estaba prevista su revisión.

3.1.3. Refuerzo del desarrollo del Plan de muestreo

En todos los documentos se han sistematizado y reforzado los ítems correspondientes al desarrollo y aplicación del plan de muestreo. Estos documentos están más centrados en la obtención, preservación y manipulación de las muestras, pero para garantizar la representatividad de estas, cuestiones como las características de los puntos de muestreo o de los equipos de muestreo deben ser contempladas.

3.1.4. Control de calidad en el muestreo

El último cambio de tipo general está relacionado con la introducción de un apartado sobre “control de calidad en el muestreo”, en el cual se plantea la adopción de medidas de control de calidad específicas de cada muestreo, además de la identificación y posibilidad de cuantificación de errores asociados al muestreo.

Consideramos que en el momento actual este tema no se puede obviar. Las determinaciones analíticas que se realizan en los laboratorios tienen un objetivo que depende fuertemente del muestreo; si los errores en este son muy altos, por perfectas que sean las determinaciones, no van a cumplir el objetivo para el que se realizaron y los grandes esfuerzos de los laboratorios para obtener medidas cada vez más precisas analizando y cuantificando toda posible fuente de error pasan a ser irrelevantes.

Por lo tanto, si no ahora en un futuro cercano, hay que iniciar el proceso de cómo realizar la evaluación detallada de esas incertidumbres, al menos de aquellas que sean evaluables. Aunque en estos momentos sea más una declaración de intenciones que un requerimiento, es una realidad que este es uno de los retos para los agentes involucrados en el muestreo.

3.2. Cambios específicos

3.2.1. Muestreo de suelos

- Se proporcionan indicaciones para facilitar el paso de los resultados obtenidos de Bq/kg seco a Bq/m².
- Las muestras se tienen que manipular en el campo lo menos posible y se deben enviar al laboratorio lo antes que se pueda, donde se deberán preparar para obtener las alícuotas necesarias, en función de los análisis a realizar. Solo de esta manera se podrá garantizar que las propiedades de la muestra se mantienen desde el momento de ser tomada.

Sin embargo, dado que en determinadas situaciones hay algunas manipulaciones que se deben de realizar en campo, se opta por dar unas recomendaciones operativas sobre cómo actuar en estas situaciones.

Estas recomendaciones tienen tres ejes fundamentales: la manipulación en campo debe ser la mínima posible; nunca se puede recomendar el tamizado en campo; y si la muestra se va a dividir en alícuotas o si solo una parte de ella se va a remitir al laboratorio, es imprescindible pesar tanto la muestra total como la alícuota que se remite. En su caso, ambas pesadas deben realizarse o bien antes o bien después de retirar las piedras y/u otros objetos de la muestra, pero siempre en idénticas condiciones.

Si el suelo se remite íntegramente a un laboratorio, da igual si se pesa antes o después de retirar piedras o una vez tamizado (en el laboratorio), etc. siempre y cuando se pese antes de tomar alícuotas de él.

- La superficie del instrumento de toma de muestras, el número de submuestras tomadas y los resultados de estas pesadas (en su caso), son datos que deben obrar en poder del laboratorio de análisis para que este pueda obtener los resultados de las determinaciones radiactivas tanto en Bq/kg seco como en Bq/m².
- Respecto a la superficie de muestra tomada, se decide que como mínimo sea de 314 cm², al establecer el tamaño mínimo de los equipos de muestreo en 10 cm de diámetro (caso del sacabocados, el anillo y la plantilla) y 10 cm de lado (caso de la plantilla y la caja Kubiena). Con estas condiciones, la masa total mínima a tomar de suelo será de, aproximadamente, 2,5 kg. Este valor es coherente con los que aparecen en la normativa consultada (UNE 73311-1, ASTM C998-17, MARSSIM) y con la práctica habitual en nuestro país. Hay que tener en cuenta que a la hora de decidir la cantidad de muestra necesaria nos movemos entre el interés en no manipular grandes cantidades de muestra y el interés en que la muestra sea lo más representativa posible; para la gran mayoría de los casos y los programas de medidas que se realizan en nuestro país, 500 g de muestra ya preparada será suficiente, incluyendo la necesidad de preservar algo de muestra como archivo, por lo que se considera que los 2,5 kg de muestra bruta que aproximadamente se tomarán con el procedimiento aquí descrito, son ampliamente suficientes.

3.2.2. Muestreo del depósito total

- El nuevo documento refuerza la idea de que con los equipos que típicamente se utilizan en nuestro país para tomar muestras de lo que habitualmente es llamado agua de lluvia, lo que realmente recogen es el depósito total, esto es, agua de lluvia (en caso de existir) más polvo atmosférico, bien arrastrado por el agua de lluvia, bien depositado directamente en la batea. La conclusión más evidente de este hecho es que los resultados tan solo se pueden reportar en Bq/m², en ningún caso en Bq/m³ salvo que el equipo tenga asociada una estación pluviométrica, ya que en pocos casos podremos considerar que el volumen de agua existente en el contenedor en el momento de la recolección es realmente toda el agua de lluvia caída en el periodo de muestreo. También hay que puntualizar que, aunque se disponga de medios (p.e., estación pluviométrica o una estación específica para depósito húmedo (agua de lluvia + polvo atmosférico arrastrado por ésta)) que permitan reportar en Bq/m³, en ningún caso se podrá establecer un límite de detección alcanzable, ya que el volumen de agua caído en el periodo de muestreo puede ser demasiado pequeño para alcanzarlo.
- Salvo que se tenga un equipo adaptado, en ningún caso se podrán reportar simultáneamente el depósito seco y el depósito húmedo.

- No es de aplicación la acidificación de la muestra recolectada para facilitar su preservación, al menos hasta su entrada en el laboratorio y solo en el caso de que se vaya a tardar mucho en proceder a su preparación para realizar las determinaciones. Parece lógico que así sea, toda vez que los periodos de muestreo suelen ser muy prolongados y, durante ese tiempo la muestra ya permanece en el contenedor de recolección sin preservación.

3.2.3. Muestreo de vapor atmosférico para la determinación de tritio

- En este documento, dado que no existía el correspondiente a recepción y preparación de muestra, se ha incluido un apartado específico sobre el “Procedimiento operativo en laboratorio”, respondiendo a la filosofía de integración anotada en el apartado 3.1.2. de este documento. Por lo tanto, se han incluido indicaciones respecto a la temperatura de secado del gel de sílice (250°C y 4 h) y también indicaciones sobre cómo proceder en el caso de que este gel se quiera reutilizar (calentar las trampas en un horno con corriente de nitrógeno seco durante una hora a 350 °C y dejarlas enfriar a temperatura ambiente con corriente de nitrógeno seco).
- En el caso de utilizar, como es bastante habitual, un conjunto de trampas de vapor de agua (p. e., sílica gel) colocadas en serie, se insiste en la necesidad de tener controlado y definido el número de éstas, así como sus características (dimensiones, nivel de llenado, etc.), a utilizar como método necesario para garantizar y/o conocer el rendimiento de la toma. Se entiende que pudiendo ser variable el número de trampas en un mismo punto, dependiendo de las condiciones climatológicas, en ningún caso se puede tener garantía absoluta de ese rendimiento, por lo que se recomienda maximizar el número de trampas. Los demás pasos analíticos tendentes a la optimización de los métodos de preservación de la muestra y a la precisión en la determinación analítica se hacen irrelevantes si no se tiene controlado el rendimiento de la toma de muestra.

3.2.4. Muestreo de aerosoles y radioiodos

La novedad más importante es la recomendación de usar, en el caso del muestreo de polvo atmosférico, filtros de nitrato de celulosa con tamaño de poro de 0,45 micras, cuando en la anterior versión de este documento se señalaba 0,80 micras.

- La justificación de este nuevo tamaño de poro se apoya en el hecho de que el procedimiento desarrollado no descarta los objetivos dosimétricos, lo que conlleva la necesidad de recolectar los tamaños de partículas más pequeños posible; lo que conduce, en principio, al uso de filtros de pequeño tamaño de

poro. Sin embargo, este tamaño debe ser compatible con que, en los periodos de muestreo habituales siendo muy comunes muestreos de una semana, estos filtros no se colmaten. El tamaño de 0,45 micras, por experiencias profesionales previas, parece una buena solución de compromiso.

- En cuanto a la recomendación del uso de filtros de nitrato de celulosa en lugar de los de fibra de vidrio a pesar de ser sensiblemente más frágiles, viene motivada por aspectos “analíticos”; los primeros tienen un fondo beta sustancialmente menor, debido a la ausencia de ^{40}K en su composición, presencia que es relativamente alta en los de fibra de vidrio, y, por otra parte, se pueden calcinar, lo que facilita el poder realizar sobre ellos otras determinaciones analíticas, en caso de ser necesarias.

Hay que señalar que esta unificación en el tipo y tamaño de filtros a utilizar también facilita la comparación entre resultados obtenidos en diferentes puntos por diferentes laboratorios.

Obviamente, si en algún punto de muestreo se demuestra que debido a las condiciones climatológicas existentes en él o al exceso de polvo, el filtro recomendado es inadecuado, puede usarse el que considere más adecuado, pero se deberá de justificar y documentar la elección.

3.2.5. Muestreo de sedimentos acuáticos

- Se incluye en el documento la puntualización de que se trata de sedimento acuáticos y se incluyen diferentes recomendaciones en torno al muestreo de los sedimentos de orilla que no estaban contemplados en el documento original.
- Se introduce un nuevo instrumento de muestreo, como es la plantilla, indicando su uso y precauciones de utilización.
- También se incluyen recomendaciones sobre la remisión de la muestra al laboratorio, como por ejemplo el modo de proceder con el agua que presumiblemente acompaña a la muestra al ser extraída.
- También se adecuan las exigencias en cuanto a la frecuencia y secuencia temporales y los puntos de muestreo a las realidades encontradas.

3.2.6. Muestreo, recepción y conservación de muestras de agua

Este documento, en origen, ya respondía a la filosofía de integración previamente definida y esta ha sido mantenida. Existe una gran cantidad de normativa sobre el tema, con lo que el debate ha residido en si este documento es necesario y qué

puede aportar. El hecho de que las normas y/o procedimientos existentes, a pesar de ser muy exhaustivos, no siempre son específicos para el tema de la radiactividad hace que detalles importantes para nuestro sector no siempre estén contemplados al nivel de detalle que se precisa, por lo tanto, se ha optado por preservar este documento, pero ciñéndose a temas eminentemente prácticos que apliquen a procesos generales (p. e., conservación) y proporcionar para otros temas tan solo unas breves pinceladas. Si se requiere información más exhaustiva, se insta a recurrir a las normas y documentos existentes.

Los ítems más reseñables que se han añadido o modificado son los siguientes:

- Se han incluido recomendaciones sobre el muestreo de agua para la determinación de radón-222; directamente basadas en norma ISO 13164-1:2013 y en ANSI/AARST MW-RN 2020, añadiendo detalles prácticos procedentes de la experiencia de los autores.
- También se han incluido recomendaciones para el muestreo de aguas subterráneas. El foco se ha puesto en la toma de muestras, sin ser exhaustivos en otros aspectos como el control de las características del piezómetro, etc.
- En cuanto a la preservación de las muestras, se elimina la congelación como mecanismo para realizarla y se amplía a 24 horas el plazo para realizar la acidificación de la muestra desde el momento de la toma, independientemente de que exista o no un almacenamiento intermedio.
- Se define que, como norma general, las aguas no deben filtrarse, salvo que haya una demanda específica del cliente o que el contenido en sólidos del agua sea tal que no se pueda aplicar un determinado procedimiento analítico. En caso de filtración, tiene que estar claramente establecido si el resultado se tiene que proporcionar sobre la parte líquida, sobre la sólida o sobre la muestra total, actuando en consecuencia. Si se filtra, se tendrá que hacer usando filtros de 0,45 micras.

3.2.7. Muestreo y preparación de muestras orgánicas

Este documento es nuevo, no existía previamente como procedimiento del CSN; en este apartado se reseña brevemente su estructura y las recomendaciones generales más destacables.

Su contenido responde a la filosofía de integración de documentos ya comentada y contiene, además de la descripción del programa de muestreo, cuatro procedimientos operativos: toma de muestras, conservación de muestras, recepción en el laboratorio y preparación. Salvo en el de recepción, común a todos los tipos de

muestra, en cada uno de estos procedimientos se dan recomendaciones específicas para muestras de animales, huevos, peces y mariscos, cultivos, leche, miel, organismos indicadores y dieta tipo.

En este documento se resalta la importancia del papel de los almacenes intermedios, donde en no pocas ocasiones se realiza parte del proceso de preparación de las muestras. Es importante señalar que el procedimiento de manipulación y preservación de las muestras se aplica desde el momento mismo de la toma hasta que se inicia el proceso de la determinación analítica, independientemente de dónde se realice este.

Un punto reseñable es la recomendación de que cuando haya que tomar alícuotas de las muestras, por ejemplo, cuando se vayan a repartir estas entre varios laboratorios, hay que hacerlo por unidades enteras. Aunque esto no es siempre posible, por ejemplo, con animales como ciervos o jabalíes, el objetivo de esta recomendación es intentar que las muestras que reciban los laboratorios sean lo más semejantes posible.

Otro punto a considerar es la necesidad de definir en los procedimientos internos sobre qué partes de las muestras se realizan los análisis, en función de los objetivos de estos.

4. Conclusiones

La revisión de estos documentos ha resultado exhaustiva, se ha considerado no solo la documentación normativa y procedimental existente sobre estos temas, sino que también se ha integrado la experiencia de los principales actores en los procesos de muestreo en nuestro país en la aplicación de los procedimientos anteriormente existentes.

Como resultado, se ha puesto a disposición, no solo del CSN, sino también, a través de este, de todos los organismos públicos y privados interesados en el tema, unos procedimientos robustos, chequeados y aplicables que contribuirán a que el muestreo de estas matrices se realice de manera correcta, eficaz, reproducible y sistemática y también controlada y comparable en y entre los diferentes puntos en que este muestreo se realice, de manera que se incremente no ya la calidad de los resultados analíticos obtenidos sobre ellas sino también su representatividad y la calidad de su contribución a la toma de decisiones.

5. Referencias

- [1] M. Herranz, R. Jiménez, E. Navarro, J. Payeras, J.L. Pinilla, Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial. Colección Informes Técnicos 11.2003, procedimiento 1.1, Consejo de Seguridad Nuclear, 2003.
- [2] M. Herranz, E. Navarro, J. Payeras, J.L. Pinilla, Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioiodos para la determinación de la radiactividad. Colección Informes Técnicos 11.2005, procedimiento 1.7, Consejo de Seguridad Nuclear, 2005.
- [3] M. Herranz, J. P. Bolívar, E. Liger, J. Payeras, J. L. Pinilla, Procedimiento de toma de muestras de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental. Colección Informes Técnicos 11.2007, procedimiento 1.10, Consejo de Seguridad Nuclear, 2007.
- [4] M. Herranz, J. P. Bolívar, E. Liger, J. Payeras, J. L. Pinilla, Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad. Colección Informes Técnicos 11.2007, procedimiento 1.12, Consejo de Seguridad Nuclear, 2007.
- [5] M. Herranz, J. P. Bolívar, E. Liger, J. Payeras, J. L. Pinilla, Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio. Colección Informes Técnicos 11.2009, procedimiento 1.14, Consejo de Seguridad Nuclear, 2009.
- [6] M. Herranz, E. Navarro, J. Payeras, J. L. Pinilla, A. Baeza, A. Alonso, M. C. Heras, M. Pozuelo, R. García-Tenorio, Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental. Colección Informes Técnicos 11.2009, procedimiento 1.15, Consejo de Seguridad Nuclear, 2009.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el contexto del convenio CSN-UPV/EHU: Convenio entre el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) para el desarrollo actualizado de procedimientos de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en el medio ambiente.

DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS DE ACTUACIÓN DE LOS LABORATORIOS DE LA RED DE VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL DEL CSN EN SITUACIONES ESPECIALES

Rafael García-Tenorio¹ (Ponente), Guillermo Manjón¹

Dedicatoria: *A Carmen Rey (CSN), recientemente jubilada, por luchar desde el accidente de Fukushima para que se pudiera realizar un proyecto como el aquí resumido, con el fin de que la red de Vigilancia Radiológica Española se encuentre perfectamente preparada para actuar en situaciones especiales. Carmen, ha costado, pero finalmente se logró y aquí está un resumen del producto final.*

Resumen

En esta ponencia se ha presentado un resumen de las principales conclusiones obtenidas en el desarrollo de un proyecto financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear y cuya finalidad es que los laboratorios de la Red de Vigilancia Radiológica Nacional se encuentren preparados y con un conocimiento previo de cómo actuar ante diferentes situaciones denominadas especiales, en los que se produce un incremento de actividad, respecto a los valores establecidos de fondo, en algunos ecosistemas particulares.

1. Introducción

Exponemos en este escrito los desarrollos llevados a cabo en el marco de un proyecto I+D financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear (2021-2023) y cuyo título coincide con el de esta ponencia.

El objetivo central del proyecto ha sido la elaboración y desarrollo de una serie de procedimientos de actuación para ser aplicados por los laboratorios de la red Nacional de Vigilancia Radiológica del CSN en situaciones especiales, entendiendo estas como aquellas situaciones en las que, habiéndose producido una incidencia radiológica que pueda afectar al medioambiente y a la población, esta incidencia no tenga una magnitud que pueda ser asociada a una situación de emergencia.

¹ Universidad de Sevilla

En otras palabras, se ha considerado como situación especial aquella que provocando un incremento en la radiactividad en el medioambiente y en la dosis potencial recibida por el público, no alcance los niveles que se suelen asociar al nivel más bajo (Nivel 1, Anomalía) de la Escala Internacional de Sucesos Nucleares y radiológicos (INES).

Y si tenemos en cuenta que el Nivel I de anomalía implica la sobreexposición de al menos un miembro del público por encima de los límites anuales reglamentarios, podemos considerar como situación radiológica especial a aquella situación que, provocando una variación notable de los niveles de fondo ambientales, no provoque niveles de dosis en el público que puedan superar los límites anuales.

El proyecto ha sido llevado a cabo mediante el cumplimiento de un total de cinco fases que se detallan en el siguiente apartado.

2. Fases de actuación

Resumimos a continuación las cinco fases en las que se ha desarrollado el proyecto.

Fase 1: Análisis de Escenarios y rangos de Aplicación

En esta fase se comenzó identificando todos los escenarios posibles dentro del alcance de este proyecto (situaciones especiales que no dan lugar a una emergencia), acotando los radionucleidos implicados y los ecosistemas afectados. En cada uno de estos escenarios hemos detallado su rango espacial y hemos analizado para cada uno de ellos los posibles radionucleidos que se deben tener en consideración.

Fase 2: Análisis de capacidades de los laboratorios de la Red de Vigilancia

Esta fase se basó en la redacción de una encuesta que posteriormente y tras su aprobación por el CSN fue enviada a todos los laboratorios incluidos en el alcance del proyecto: aquellos pertenecientes a la Red de Estaciones de Muestreo (REM) del CSN. Con esta encuesta se trataba de evaluar la capacidad física, de análisis, de equipamiento y de personal de los mencionados centros para asignarles en las diferentes situaciones especiales un rol acorde a sus capacidades.

La respuesta de los laboratorios fue inmediata y completa, lo que permitió la obtención de un conjunto de conclusiones muy importantes para el desarrollo del proyecto.

Fase 3: Estrategia de actuación a nivel nacional para situaciones especiales

Las principales conclusiones obtenidas en la fase 2 hicieron posible y facilitaron el desarrollo de la fase 3 dedicada a la estrategia de actuación en situaciones especiales: esta estrategia se fundamenta en la consideración en el ámbito nacional de un total de 5 zonas, estando asociados a cada una de estas zonas todos los laboratorios de la red situados en ellas. Se ha tenido en cuenta que en cada zona exista entre todos los laboratorios asociados, la máxima competencia para poder actuar de forma plena en todas las situaciones especiales identificadas. A cada laboratorio participante se le exigirá un esfuerzo proporcional a su dimensión, capacidad de respuesta y equipamiento.

El conjunto de laboratorios estará dividido pues en cinco grupos, que se corresponderán con cinco regiones geográficas en las que se ha dividido el país. En el caso de una situación especial global afectando a todo el territorio nacional, los cinco grupos intervendrán de forma independiente y simultánea, mientras que, si la situación especial tiene una dimensión regional, únicamente actuará el grupo regional asociado con ayudas puntuales de otros grupos.

Fase 4: Desarrollo de aspectos técnicos a tener en cuenta en la aplicación de los procedimientos

Una vez definidos los posibles escenarios que pueden surgir como situaciones especiales y una vez definida la estrategia de actuación, el paso siguiente ha sido una vez conocidos los radionucleidos que se deben determinar en cada escenario, seleccionar las matrices medioambientales de interés en cada caso, las técnicas de medida que se van a aplicar y, en su caso, los procedimientos radioquímicos apropiados. Se han tenido en cuenta además los procedimientos de muestreo y transporte de muestras, de gestión de muestras y los procedimientos de compilación y remisión de los resultados. Ello se ha realizado para todos los escenarios identificados en la fase 1.

En este proyecto no se ha realizado el desarrollo o compilación de métodos rápidos para el análisis de radionucleidos en diversas matrices, que serían novedosos para la gran mayoría de los laboratorios de la red. Se parte del hecho de que se aplicarán métodos de análisis y medida ya implantados en los laboratorios, únicamente adaptados en lo posible para la obtención más rápida de resultados, ya que es suficiente trabajar con límites de detección un orden de magnitud superiores a los utilizados en los planes de vigilancia convencionales. Ahora bien, sí que se ha realizado para algunos escenarios una recopilación de métodos no complejos para que puedan ser adoptados por laboratorios que hasta ahora no procedían a la determinación de un determinado radionucleido.

Fase 5: Desarrollo de los planes de actuación específicos de los laboratorios de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental en situaciones especiales

En esta última fase se han elaborado de una forma detallada y para cada posible escenario unos planes de actuación que serán múltiples, pues se indicará para cada zona y como estudio piloto los diferentes procedimientos técnicos que aplicará cada laboratorio, teniendo en consideración que para cada zona y cada escenario el reparto se hace de tal forma que se cumplan todos los objetivos previstos, es decir se determinen todos los radionucleidos indicados en la fase 1 en todas las matrices seleccionadas en la fase 4.

Se prevé que, tras la publicación por el CSN del proyecto, esta quinta fase se desarrolle por cada zona y para cada escenario de forma autónoma. En el proyecto se ha desarrollado esta fase como guía, como una propuesta piloto.

3. Resultados de la fase I. Resumen posibles escenarios

Enumeramos a continuación los posibles escenarios que han sido identificados y que podrían dar lugar a una situación especial en nuestro país.

Escenario 1: Escenario generado por la llegada de una nube de contaminación radiactiva generada por emisiones atmosféricas resultantes de un accidente de un reactor nuclear dedicado a la producción de energía

Escenario 2: Escenario generado por la llegada de una nube de contaminación radiactiva formada por emisiones atmosféricas resultantes en accidentes afectando a instalaciones nucleares dedicadas al reprocesamiento de combustible nuclear, a la producción de radioisótopos, o construidas con fines armamentísticos.

Escenario 3: Escenario generado por la formación de una nube radiactiva producida por emisiones procedentes de una fuente radiactiva huérfana de alta actividad introducida erróneamente y fundida en una planta de reciclado de material metálico.

Escenario 4: Escenario generado por la posible reentrada de un generador RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generators*), usadas como fuentes generadoras de energía en satélites y dispositivos espaciales.

Escenario 5: Escenario generado por el vertido de aguas contaminadas con radionucleidos artificiales en diferentes ecosistemas acuáticos como estanques, lagos,

ríos y mares, debido a incidentes sufridos por reactores nucleares comerciales generadores de energía.

Escenario 6: Escenario generado por diseminación de radionucleidos artificiales debido a vertidos potenciales originados en accidentes sufridos por submarinos equipados con reactores nucleares.

Escenario 7: Escenario generado por el colapso debido a diversos eventos (movimientos de tierra, terremotos, etc.) de algunos de los Confinamientos de Residuos de Baja y Media Actividad de El Cabril.

Escenario 8: Escenario NORM. Las situaciones especiales con incrementos en la presencia de radiactividad en el medioambiente no se circunscriben o limitan a escenarios afectados por radiactividad artificial como los previamente descritos. Se pueden generar por accidentes o malas praxis situaciones especiales que pueden provocar la diseminación de residuos NORM al medio ambiente y la interacción de estos residuos y de la radiactividad que contienen.

4. Principales conclusiones obtenidas tras el análisis de las encuestas realizadas a los laboratorios de la Red de Vigilancia Radiológica nacional

Las conclusiones han sido numerosas y muy importantes para poder evaluar la capacidad de análisis y el potencial humano existente en nuestro país dentro del campo de la Protección Radiológica Ambiental. Algunas de esas conclusiones son las siguientes.

Conclusión 1: Es importante comentar en primer lugar que el número de miembros por laboratorio se caracteriza por ser bastante limitado. Únicamente cinco grupos cuentan con una plantilla de más de cinco miembros, y a la vez entre los grupos restantes, se observa que aproximadamente solo la mitad (ocho) dedican en su totalidad más de 100 h/semana a las labores de laboratorio. Solo un número limitado de laboratorios pueden ofrecer recursos humanos suficientes para poder hacer frente al 100 % a estas situaciones especiales.

Conclusión 2: Existe una fuerte correlación entre los recursos propios de los grupos y el hecho de que el laboratorio se encuentre acreditado en un gran número de técnicas y procedimientos o no. Prácticamente la mitad, de los laboratorios se encuentran en la actualidad acreditados, pero de ellos se encuentran acreditados de una forma muy limitada (en matrices y tipo de análisis) prácticamente la mitad.

Conclusión 3: Todos los grupos de la Red de Vigilancia Radiológica nacional tienen bien implantados en sus sistemas de calidad la realización de los ejercicios de intercomparación organizados por instituciones nacionales e internacionales tales como el Consejo de Seguridad Nuclear, la Agencia Internacional de la Energía Atómica y la Unión Europea.

Conclusión 4: Es importante por otra parte remarcar que el número de laboratorios que posee equipamiento para la toma de muestras de aerosoles de alto flujo es de 6-7 grupos. Este dato es muy importante pues en la mayoría de los escenarios de situaciones especiales que hemos considerado como posibles en nuestro país, la atmósfera juega un papel de transmisión fundamental de la contaminación radiológica objeto de estudio.

Conclusión 5: La totalidad de los grupos de investigación de la red poseen experiencia en la determinación de los índices alfa total, beta total y beta reto en aguas y en la aplicación de la técnica de espectrometría gamma de alta resolución a varias matrices. Ello se corresponde obviamente con sus obligaciones asociadas a la pertenencia en la red de vigilancia radiológica. También en la gran mayoría de los casos poseen experiencia en la determinación de Sr- 89 y Sr-90 en aguas y otras matrices naturales.

Conclusión 6: Fuera de las determinaciones indicadas en el párrafo previo, existe un número importante de grupos (prácticamente la mitad) que no tienen experiencia en determinaciones adicionales. Se limitan como laboratorio de servicio a cumplir sus programas de vigilancia. La experiencia en la aplicación de métodos radioquímicos fuera de los isótopos de Sr es prácticamente nula.

Conclusión 7: Es reseñable por otra parte que la mayoría de los laboratorios con experiencia en la aplicación de métodos radioquímicos no incluidos en los programas de vigilancia radiológica, se centran en la determinación de radionucleidos naturales (uranio, torio, polonio) mediante la técnica de espectrometría alfa.

Conclusión 8: La respuesta a nivel nacional de los grupos en la determinación de elementos transuránidos es más limitada que en el caso de radionucleidos NORM. Únicamente 6 laboratorios a nivel nacional poseen la capacidad para la determinación de isótopos de Pu y Am-241 mediante la técnica de espectrometría alfa en una gran variedad de matrices.

Conclusión 9: Los resultados de la encuesta demuestran por una parte la existencia de suficiente capacidad para el análisis de ^3H y ^{14}C en muestras ambientales (aproximadamente 10 grupos para cada radionucleido), pero presentan una capacidad totalmente insuficiente para cubrir la medida de emisores beta débiles, como ^{63}Ni , ^{99}Tc y ^{129}I , y de captura electrónica, como ^{55}Fe . Para estos radionucleidos, únicamente 3-4 laboratorios pueden proceder a su determinación.

Conclusión 10: Es de remarcar, por otra parte, que para juzgar un papel clave en una programación nacional para actuación en situaciones especiales, los grupos con un rol principal deben poseer una infraestructura adecuada. En ese sentido podemos indicar que la gran mayoría de los laboratorios que tenían capacidad analítica presentan la particularidad de poseer zonas de almacenamiento adecuadas, con capacidad de discriminar zonas de almacenamiento de muestras de alta y baja actividad y, por otra parte, en sus laboratorios de radioquímica poseen capacidad de segregación entre zonas de tratamiento de muestras de baja y alta actividad.

5. Zonas geográficas en las que se ha dividido el territorio nacional

Las cinco zonas en las que se ha dividido el territorio nacional para actuación en situaciones especiales se muestran en el siguiente mapa:



Los laboratorios pertenecientes a cada zona son los siguientes:

- **ZONA I:** Laboratorios de Bilbao, Santander, Oviedo y El Ferrol
- **ZONA II:** Laboratorios de Cáceres, Badajoz, Salamanca y León
- **ZONA III:** Laboratorios de Barcelona, Zaragoza, Valencia y Baleares
- **ZONA IV:** Laboratorios de Madrid, Ciudad Real y La Laguna
- **ZONA V:** Laboratorios de Sevilla, Málaga y Granada.

6. Aplicación práctica de la fase IV en uno de los escenarios

El escenario escogido como ejemplo es el enumerado previamente como Escenario 5: Escenario generado por el vertido de aguas contaminadas con radionucleidos artificiales en diferentes ecosistemas acuáticos como estanques, lagos, ríos y mares debido a incidentes sufridos por reactores nucleares comerciales generadores de energía.

Algunos incidentes de reacciones nucleares pueden provocar la afectación de sus aguas de enfriamiento por agua y la contaminación de estos, principalmente por radionucleidos volátiles y gaseosos, que se caracterizan por una mayor tendencia/probabilidad a escapar del reactor. Isótopos de yodo, cesio, telurio y rutenio pueden incorporarse a los ecosistemas acuáticos, los cuales necesitan ser monitorizados con el fin de evaluar la magnitud de los vertidos y el comportamiento de los diferentes radionucleidos incorporados al sistema acuático afectado.

En ecosistemas acuáticos afectados por estos vertidos hay que analizar aguas (materia en disolución y suspensión), muestras de sedimentos superficiales, algas y plantas acuáticas y peces y crustáceos (en su caso), utilizando para ello sistemas colectores de aguas superficiales, sistemas colectores de agua a cierta profundidad, sistemas de filtración y colectores de sedimentos superficiales. Atendiendo a los radionucleidos implicados, simplemente sería necesario aplicar la técnica de espectrometría gamma de alta resolución.

En la toma de muestras de agua (superficiales y profundas) se debe barrer el área de interés y aplicando el procedimiento habitual definido en cada laboratorio dentro de su programa de vigilancia radiológica. Con estas aguas se procede a su filtración *in situ* utilizando filtros de 0,45 μm de tamaño de poro, para poder analizar independientemente materia en disolución y materia en suspensión, pues esta información será muy importante para un mejor conocimiento del comportamiento de los diferentes radionucleidos una vez incorporados al sistema acuático. Ambas fracciones serán acondicionadas para su medida siguiendo los procedimientos establecidos en los laboratorios encargados de su medida, teniendo en cuenta que van a ser medidos exclusivamente por la técnica de espectrometría gamma de alta resolución.

Puede ser necesario la realización de varios nuestros a lo largo del tiempo para estudiar la evolución de la contaminación en las aguas y su interacción con compartimentos ambientales adyacentes.

Por otra parte, se tratará de recoger en cada punto de muestreo de agua, una muestra de sedimento superficial (cubriendo como máximo los 5 cm superiores) utilizando para ello dragas o dispositivos similares. Existe un informe sobre colección de sedimentos, publicado por el CSN, que habrá que seguir. Dependiendo de la urgencia de la medida procederemos al acondicionamiento directo del sedimento en el recipiente adecuado (en geometría Marinelli, por ejemplo) para su medida directa, o bien procederemos a su secado y pretratamiento siguiendo el informe técnico correspondiente publicado por el CSN en la colección de Informes Técnicos para Vigilancia Radiológica Ambiental antes de su medida, si esta no se estima que es urgente.

La toma de plantas acuáticas y algas se realizará siempre que sea posible, pues se considera muy importante el estudio de la transferencia de radionucleidos entre compartimentos por su posible incidencia final en la cadena trófica. Una vez colectadas las muestras estas serán cortadas en trozos muy pequeños para poder proceder a una homogeneización manual de las muestras resultantes y posteriormente ser o bien introducidas en un recipiente adecuado para proceder a su medida directa por espectrometría gamma si esta es urgente o bien ser secadas a baja temperatura y molidas para ser introducidas en el recipiente adecuado y medidas.

Finalmente, se procederá también a la toma de bivalvos, crustáceos y peces, atendiendo a la disponibilidad existente en el ecosistema acuático afectado por la contaminación, y a proceder a separar sus partes blandas o músculos como muestra factible de ser medida. Como en el caso de los sedimentos y las muestras de plantas y algas, con estas muestras biológicas podremos actuar de dos formas alternativas dependiendo de la urgencia de la medida: tras ser cortadas en pequeños trozos, o bien son introducidas directamente en un recipiente adecuado para proceder a su medida directa por espectrometría gamma o bien son secadas a baja temperatura y molidas antes de ser introducidas en el recipiente adecuado y medidas.

Analizados los cinco grupos regionales establecidos, observamos que cada uno de ellos tiene capacidad suficiente para realizar todos los estudios necesarios en caso de que se diera el caso de tener que enfrentarnos con un escenario de este tipo. No es necesario recurrir a la actuación del comité de crisis para fijar ayuda extraordinaria de otros laboratorios.

En este escenario particular no es necesario describir ningún procedimiento radioquímico, al esperarse únicamente emisores gamma que se determinarían de forma directa por espectrometría gamma de alta resolución.

Agradecimientos

La evolución de este proyecto en los dos años y medio de duración ha sido monitorizado y controlado por Carmen Rey y José Antonio Trinidad del área de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN. Sus recomendaciones, comentarios y críticas han servido para mejorar notablemente el resultado del proyecto, lo que agradecemos enormemente.

VALIDACIÓN DE MÉTODOS EN MATRICES COMPLEJAS (NORM, DESMANTELAMIENTO DE CC. NN.)

Alejandro Salas García¹

Resumen

La validación de métodos de análisis está bien definida en el apartado 7.2.2. de la Norma 17025:2017 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración". En ella se dice que *"El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados por el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma. La validación debe ser tan amplia como sea necesaria para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dados."* La última frase de la anterior cita implica que el laboratorio debe de prever una validación para muestras que pueden llegar a ser muy variadas y complejas y, la generalización cuando se valida un método de análisis para estos tipos de matriz puede llegar a ser un problema.

En la presente ponencia, se ha intentado analizar los posibles problemas y soluciones que un laboratorio se puede encontrar para validar cualquier tipo de matriz y en especial aquellas que tienen una gran complejidad, tales como los materiales NORM o aquellos procedentes de desmantelamiento de centrales nucleares.

Palabras clave: matriz compleja, validación, materiales NORM, desmantelamiento de Centrales Nucleares.

1. Introducción

Para el análisis de la problemática de la validación de matrices complejas, la presentación se he estructurado desde tres perspectivas: la primera, basada en la normativa que se debe aplicar para la validación de los procedimientos que posee un laboratorio, sea cual sea la matriz, es decir la ISO 17025:2017; la segunda sobre el planteamiento que tiene el laboratorio para afrontar la validación que pide la norma; y, por último, como debería un laboratorio validar las matrices comple-

¹ LARUEX, Dpt. Física Aplicada, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Extremadura, Avda. Universidad, s/n, 10003, Cáceres, España.

jas. De esta forma, partiremos de la normativa y de conceptos de validación generales, posteriormente profundizaremos en la validación de matrices complejas, para finalmente llegar a una serie de cuestiones y conclusiones.

2. Normativa sobre validación en la ISO 17025:2017

2.1. ¿Qué dice?

En la norma 17025:2017 se especifica que *“el laboratorio debe **verificar** que puede llevar a cabo apropiadamente los **métodos** antes de utilizarlos, asegurando que se pueda lograr el desempeño requerido. Se deben conservar registros de la verificación. Si el **método es modificado** por el organismo que lo publicó, la verificación se debe **repetir en la extensión necesaria**”*. Está claro que el método, además de ser adecuado para el fin que pretendemos, mediante su validación se pretende asegurar que este cubre las necesidades de calidad establecidas por el laboratorio.

De esta forma, *“El laboratorio debe validar los **métodos no normalizados**, los **métodos desarrollados por el laboratorio** y los **métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma**. La validación debe ser tan amplia como sea necesaria para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dados.”* Estos métodos normalizados son normas internacionales, nacionales, etc; métodos internos del laboratorio basados en normas (muchos de los métodos con los que se trabajan normalmente son de este tipo) y finalmente métodos internos desarrollados por el laboratorio, que no se basan en normas, p.ej. artículos científicos, tesis, métodos desarrollados internamente por el laboratorio, etc.

2.2. ¿Cómo podemos realizarla?

La norma ISO 17025:2017 dice cómo se puede realizar dicha validación, nota 2 del apartado 7.2.2.1. De esta forma se puede evaluar parámetros de calidad del método como son el sesgo, precisión o la exactitud respecto a los valores de referencia. También se pueden evaluar los factores que influyen en el resultado y robustez del método, tales como el volumen o masa de muestra, rendimiento químico, etc. Por otro lado, se tiene la opción de comparar los resultados con otros métodos que el laboratorio ya tiene validados. Además, sin ninguna duda un método muy utilizado para la validación de un método y, que además sirve para comparar los resultados propios con otros laboratorios ajenos al nuestro, sería las comparaciones interlaboratorio. Otro factor que no debemos olvidar en la validación del método, y que es necesario evaluar, sería la incertidumbre del método, así como las contribuciones de los diferentes procesos a esta. Finalmente,

llegaremos a una declaración de validez del método en la que de forma resumida se obtendrán las limitaciones y rangos de trabajo de nuestro método.

3. Planteamiento de un laboratorio para la validación

Una vez conocidos los requerimientos de la normativa a un laboratorio acreditado por la norma 17025, es necesario analizar la perspectiva de un laboratorio. El primer planteamiento del laboratorio debería ser el valorar si merece la pena validar el método esfuerzo-recompensa. Hay laboratorios que se plantean la subcontratación antes de realizar ellos mismos un método por todo lo que implica; se necesita patrón, matriz “representativa” (qué término más complejo en ocasiones), radioquímicas adaptadas, personal especializado, equipos adecuados, etc.

Si finalmente el laboratorio se decide por la validación del método, deberá analizar todo el proceso al que la muestra es sometido tal y como se muestra en la figura 1. Como se puede observar en esta, el problema en la validación está en que, aunque puede incluir procedimientos de muestreo, manipulación y transporte, hay que ser, en la mayoría de las veces imaginativos con algunos clientes cuando envían las muestras y llegan al laboratorio. Si no se hace un buen planteamiento en el esquema de validación, se puede tener serios problemas para que la validación sea representativa de todas las muestras que quiera abarcar la técnica. Dentro de este esquema, se debe afrontar la validación considerando un margen de aceptación de la toma de muestras, es decir, el laboratorio no debe aceptar como válida cualquier muestra que llegue, porque entre otras cosas no estará dentro del rango de trabajo de validación, es decir, debemos comprobar la fiabilidad, reproducibilidad y representabilidad de la muestra problema. De esta forma, la toma de muestra, transporte, conservación y pretratamiento puede hacer que la técnica no sea la adecuada y el laboratorio no la tenga validada. Lo mismo valdría para el transporte, conservación o pretratamiento, si estos se salen de lo que el laboratorio tiene establecido. A partir de que la muestra está en el laboratorio, los procesos a desarrollar ya pueden ser controlados y más fácilmente evaluables.

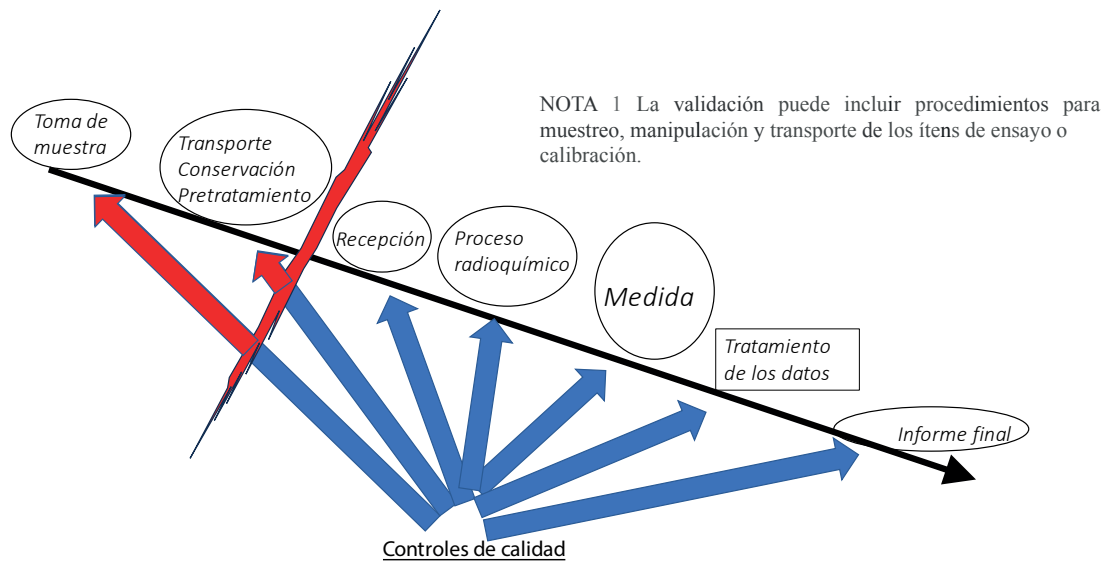


Figura 1. Esquema general de tratamiento de una muestra.

3.1. ¿Qué queremos validar? y ¿si lo tenemos ya validado?

A la hora de validar un método será diferente partir desde cero o modificar un método ya existente. De esta forma, puede ocurrir que se tenga validado para un parámetro, una matriz determinada, pero se tengan dudas si se debe validar esta variación de matriz por su complejidad y/o condiciones distintas de las muestras. A modo de ejemplo, para la medida de Sr-90 en unas acelgas, se puede tener validado el método para suelos, pero las acelgas se hagan por otro método, pues la matriz más compleja aquí sería la biota. Las acelgas tienen muchos interferentes y, es posible que afecte a la radioquímica respecto a los resultados habituales. En este ejemplo, los rendimientos químicos suelen ser bajos para las acelgas dependiendo de la concentración de alcalinotérreos que posea la muestra. En este caso, el método puede servir, pero se tiene que asumir un mayor LID o modificar el método radioquímico.

Cuando se va a realizar la validación se debe seleccionar la matriz considerada más compleja y representativa del método a aplicar. En muchos casos con matrices complejas, el laboratorio tendrá problemas de representabilidad en dicha validación.

3.2. Esquema de validación

El laboratorio una vez que ha determinado qué parámetro quiere validar, debe seleccionar el método más adecuado (búsqueda bibliográfica, normas, experiencias con métodos similares, etc.). En este caso, lo más sencillo sería modificar un método incorporado al sistema, y lo más difícil sería establecer todos los parámetros de

validación desde el inicio. Para ello, la puesta a punto del método puede implicar trabajo e investigaciones, que en algunos casos pueden llegar a ser trabajos de investigación, TFM, TFG, tesis, etc. Finalmente, el objetivo es tener conocimiento general del método, realmente es un proceso de formación, que ya puede ser interna o externa. Esta puesta a punto no tiene porqué implicar poner a punto la matriz más compleja, aunque sí que en la validación habría que analizarla si se quiere acreditar dicha complejidad. Una vez que se tiene el método con el que se va a trabajar hay que seleccionar qué parámetros de validación se van a valorar, es decir, hay que demostrar que el método funciona con evidencias específicas establecidas. A continuación, hay que poner en marcha un diseño experimental de validación, número de experiencias a realizar, estadística a usar, rangos de trabajo, limitaciones, etc. Finalmente, se realizará una declaración de la validez del método, detallando su aptitud para el uso previsto. En la tabla 1 se presenta un ejemplo de validación.

Tabla 1. Ejemplo de un esquema de validación.

| | |
|--|---|
| Necesidad analítica: Selección del método | Medida de Fe-55 en una tubería |
| 2. Puesta a punto del método | Selección del método en la bibliografía: Separación radioquímica y posterior medida por Centelleo líquido. |
| 3. Selección de los parámetros de validación | LID, Intervalo de trabajo (1-10 LID y 10-100 LID), Precisión, exactitud, LQ, Incertidumbre. |
| 4. Diseño experimental de validación | <ul style="list-style-type: none"> a) Selección del tipo de muestra a ensayar. b) Seleccionar el número de submuestras por muestra (si procede). c) Procesar todas las submuestras simultáneamente siguiendo el método analítico, junto con el blanco d) Obtención de la señal de respuesta. e) Interpolación frente una curva de calibrado (si procede). esta será la función de respuesta. f) Cálculos para obtener el resultado final atribuible a la muestra y su incertidumbre asociada. |
| 5. Declaración de validación | Medida de Fe en matriz inorgánica (metal) con una exactitud de X % y precisión del Y % para el intervalo de trabajo 1-10 LID, y exactitud de Z % y precisión del W % para el intervalo de trabajo 10-100 LID. |

4. Validación de matrices complejas

4.1. ¿Qué son las matrices complejas?

Una matriz compleja es aquella en la que los componentes de la muestra diferente a lo que se quiere ensayar puede perjudicar a la hora de poder determinar el analito

en cuestión. No es fácil de reproducir de forma experimental o teórica a la hora de realizar una validación. Este tipo de matrices pueden afectar a todo tipo de niveles, es decir, no solo a nivel de separación radioquímica, sino que también a su medida.

Este tipo de matrices dependerá del parámetro a medir, no es lo mismo medir uranio en una matriz que tiene una gran cantidad de metales alcalinotérreos que medir estroncio en esta misma matriz. Por otro lado, también dependerá de la técnica de medida empleada, así como del origen, es decir, matrices orgánicas, inorgánicas o matrices que proceden de la intervención de actividades del ser humano. De este último tipo es del que más se va a profundizar debido a su alto grado de complejidad dependiendo del tipo de industria de la que proceda.

4.2. Factores que afectan a la validación de una matriz compleja

En la figura 2 se muestra de forma resumida las interacciones que se producen entre los parámetros más influyentes en los procesos que se llevan a cabo a una muestra frente a los principales parámetros de calidad analizados en un proceso de validación. De todos estos parámetros que influyen en las distintas partes del tratamiento de una muestra cabe destacar, por su gran influencia, la homogeneidad de la muestra, la cantidad de muestra, los interferentes y el rendimiento químico del proceso.

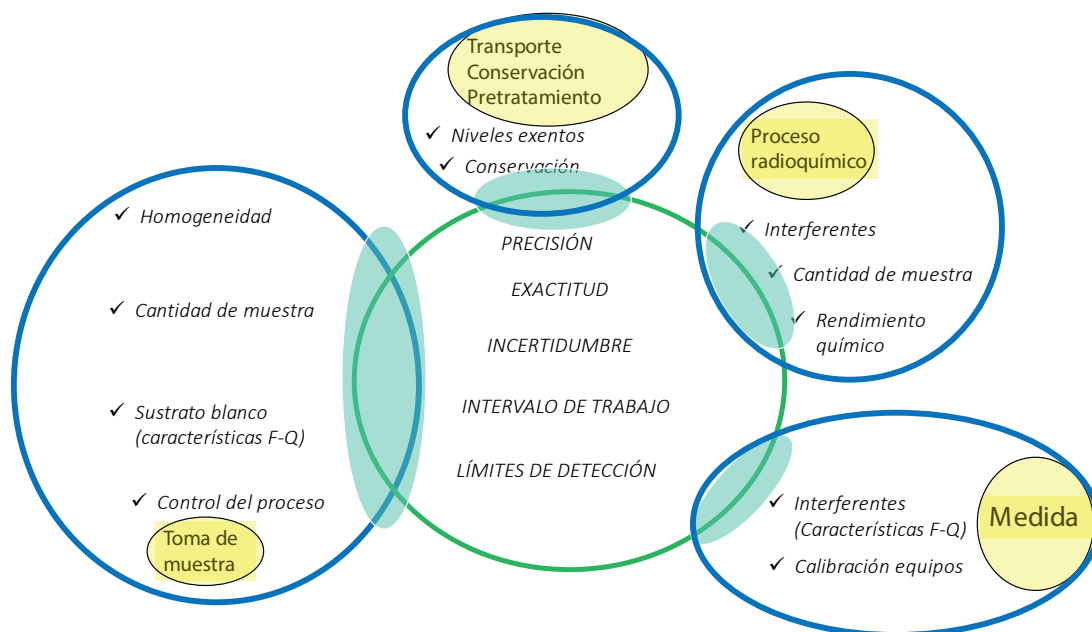


Figura 2. Interacción de los parámetros más importantes del proceso de una muestra con los principales parámetros de calidad de una validación.

4.3. *Propuestas de validación de este tipo de matrices*

En esta ponencia se van a tratar aquellas matrices complejas las cuales proceden de procesos en los que el ser humano ha realizado algún tipo de proceso industrial que ha afectado a dicha muestra convirtiéndola en una matriz compleja. En especial se van a tratar las matrices procedentes de industrias NORM y las de desmantelamiento de centrales nucleares.

4.3.1. *Materiales procedentes de industrias NORM*

Según la instrucción técnica del CSN, Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural, figura 3, existen unos 14 lugares de especial interés a la hora de estudiar la protección frente a la exposición a la radiación natural. Dentro de las complejidades que se pueden encontrar, se tratarán dos ejemplos característicos de las industrias NORM. La elección de cuales de ellos deben analizarse en cada caso en particular depende del tipo de industria y de los radionucleidos presentes en la materia prima, lo que puede añadir más complejidad a la hora de su validación.

Algunos de esos lugares de trabajo listados en la citada instrucción, con la numeración de 1 a 4 son aquellos en los que es probable que los valores medios anuales de la concentración de radón superen los niveles de referencia. El resto de los lugares de trabajo, tienen asociadas actividades laborales que implican el almacenamiento, la manipulación de materiales o la generación de residuos que habitualmente no se consideran radiactivos pero que contienen radionucleidos naturales que podrían provocar un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de los miembros del público.

1. Lugares de trabajo subterráneos como:
 - Cuevas y galerías.
 - Minas distintas de las del uranio.
2. Establecimientos termales.
3. Instalaciones donde se almacenen y traten aguas de origen subterráneo.
4. Lugares de trabajo, subterráneos o no subterráneos, en áreas identificadas por sus valores elevados de radón.
5. Extracción de tierras raras.
6. Producción y utilización del torio y sus compuestos.
7. Producción de niobio y ferro-niobio.
8. Producción de gas y petróleo.
9. Producción de cemento, mantenimiento de hornos de «clinker».
10. Fabricación de pigmentos de dióxido de titanio.
11. Industria del fosfato (producción de ácido fosfórico y de fertilizantes fosfatados).
12. Industria del zirconio.
13. Producción de estaño, cobre, aluminio, hierro, acero, cinc y plomo.
14. Centrales térmicas de carbón.

Figura 3. Lugares de especial interés frente al estudio de radiación natural, según la instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.

Basándonos en la figura 3, la elección de qué radionucleidos se deberían analizar en cada caso en particular depende del tipo de industria y de los radionucleidos presentes en la materia prima, lo que puede añadir más complejidad a la hora de su validación. Por otra parte, en la Guía de CSN 11.3, los radionucleidos a estudiar que son de especial interés son aquellos procedentes de las series radiactivas del U-238 y del Th-232. En su análisis la mayoría de ellos se podrían determinar mediante técnicas de medida como la espectrometría gamma, a no ser que hubiera rotura de equilibrios seculares, aunque las determinaciones del Po-210 y Th-232 se deberían determinar por otras técnicas, como la espectrometría alfa.

En la validación de este tipo de materiales se pueden encontrar diversos problemas. Para empezar, son materiales muy específicos dependiendo de la industria de la que provengan en las que es difícil establecer condiciones “blanco”, así como unas condiciones de trabajo y tratamiento generales. Esta misma dificultad se traslada a la calibración de los equipos, así como a la potencial contaminación de los equipos y laboratorios de ensayo. Un ejemplo de este tipo de industria sería la minería del Li, en la que tendríamos materiales que van desde la roca “bruta”, estériles, lixiviados hasta el producto final, el hidróxido de litio.

4.3.2. Materiales procedentes del desmantelamiento de centrales nucleares

Para este tipo de materiales, la toma de muestra es aún más si cabe decisiva en el proceso ya que el tipo de material que sea y su homogeneidad determinará todo el proceso de análisis. Además, otra característica importante a tener en cuenta será si estamos tratando con muestras con actividades dentro de nuestros rangos de trabajo, ya que esto influirá en el tratamiento de la muestra, la cantidad a analizar, así como nuestro rango de trabajo. Por supuesto, con este tipo de muestras tenemos que evitar la contaminación tanto del laboratorio de ensayo como los equipos de medida.

Aunque los parámetros a analizar para este tipo de materiales podrían ser alguno más, en la tabla 2 se muestran los valores típicos de parámetros a analizar y la técnica de análisis más frecuentemente empleada.

Tabla 2. Parámetros y técnicas comúnmente empleadas en materiales de desmantelamiento de centrales nucleares.

| Parámetro | Análisis |
|---|----------|
| Índice de actividad alfa total | E. alfa |
| Índice de actividad beta total / resto | E. beta |
| Radionucleidos artificiales (^{60}Co , ^{65}Zn , ^{137}Cs , etc.) | E. gamma |
| $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{243,244}\text{Cm}$ | E. alfa |
| ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{90}Sr | E. beta |

La problemática para este tipo de materiales a la hora de realizar su validación es similar a los materiales NORM, con la diferencia en que es posible la heterogeneidad de la muestra sea mayor y por lo tanto sea más difícil reproducir los resultados, lo que implicaría tener que realizar un mayor número de ensayos para establecer unos buenos rangos de trabajo. Por otra parte, una precaución especial con este tipo de materiales es el emplear laboratorios de ensayo aislados de otros tipos de muestras, ya que la probabilidad de contaminación debida a la alta concentración de radionucleidos es muy real y, podría ser muy perjudicial tratar este tipo de muestras con otras como por ejemplo las de planes de vigilancia radiológica ambiental.

4.3.3. Intercomparaciones de matrices complejas

Las intercomparaciones son un método de validación de nuestras técnicas que ya nos lo comenta la Norma ISO 17025, y que se deberían de utilizar, sin ninguna duda para asegurar la validez de nuestra validación. De esta forma, a modo de ejemplos se van a exponer brevemente dos de estas intercomparaciones para materiales de matrices complejas, ambos materiales NORM. En el primer ejemplo, se trata de una intercomparación internacional con 25 participantes, denominada *NOR in NORM Identification and quantification of Naturally Occurring Radionuclides enclosed in Naturally Occurring Radioactive Material*. El organizador envió muestras para analizar sin datos de su composición, y después de la primera respuesta del laboratorio con resultados enviaron la composición para poder corregir según su composición. Los resultados para la mayoría de los laboratorios de las dos series radiactivas, la del U-238 y Th-232 son satisfactorias, esto no garantiza que para cualquier material NORM los laboratorios ofrezcan buenos resultados. De esta forma, en otra intercomparación, *NORMCONSTRUCT (JRC)*,

los organizadores querían la comprobación experimental de la ISO 17216, sobre productos de construcción, relativa a la evaluación de la liberación de sustancias peligrosas. Determinación de las concentraciones de actividad de Ra-226, Th-232 y K-40 en productos de construcción utilizando espectrometría gamma con detectores semiconductores. Esta vez participaron 15 laboratorios, en los que se debía aplicar dicha norma. Este tipo de materiales de construcción fueron cemento, arcilla (ladrillos), yeso, agregados y hormigón, estos dos últimos son una mezcla de varios agregados. Fue puramente espectrometría gamma, en la que hubo por los participantes tres opciones de la calibración en eficiencias: comparación directa con una fuente de calibración (29 %); utilizar simulación de Montecarlo o modelos numéricos (21 %) o curva de eficiencias en función de la energía (65 %). Bastantes laboratorios dan por debajo de la mediana, por la posible atenuación de la muestra no considerada en el calibrado en eficiencias. Aunque es difícil la evaluación según los organizadores.

Finalmente podríamos decir que el esquema a seguir cuando se encuentre una matriz compleja sería el que se muestra en la figura 4. En dicha figura se muestra como siempre que se pueda se debería intentar utilizar una validación existente o tender al camino más sencillo, aunque en ocasiones para poder garantizar la calidad de la validación y los parámetros analizados será necesario realizar una validación completa.

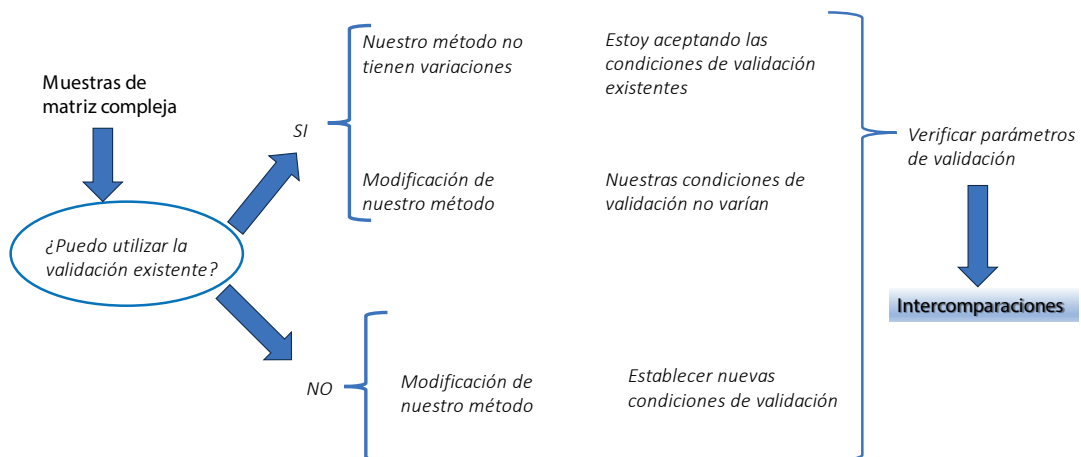


Figura 4. Esquema a seguir cuando se encuentre una matriz compleja.

5. Conclusiones

Con el desarrollo de esta ponencia se ponen de manifiesto una serie de cuestiones finales:

1. El trabajar con matrices complejas es complicado y no todos los laboratorios están preparados para hacerlo y, menos aún para poder validar su método, por lo que la primera cuestión que hay que hacerse como laboratorio sería, ¿está nuestro laboratorio preparado para trabajar con cualquier muestra?
2. En nuestro laboratorio tenemos métodos validados con matrices consideradas complejas, pero ¿tenemos validados todos nuestros procedimientos con la matriz más compleja?, ¿nos merece la pena hacerlo para el número de muestras a tratar?
3. Las intercomparaciones interlaboratorios se pronostican como un método muy efectivo para poder evaluar la bondad de mi validación para cualquier tipo de matriz, pero ¿abarcamos en nuestras intercomparaciones todo tipo de matrices? ¿es posible hacerlo? ¿cuántos laboratorios participarían?
4. El método de medida de las muestras es muy importante, así como las calibraciones de estos, pero ¿son nuestras calibraciones las más adecuadas según el tipo de matriz?
5. Los resultados en muchas ocasiones son mejorables y las intercomparaciones no lo dicen. Hay que reaccionar ante estos resultados y mejorar nuestros procesos.

6. Referencias

- [1] ISO, International Organization for Standardization. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Switzerland.
- [2] Criterios generales para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración según norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. CGA-ENAC-LEC Rev. 12 abril 2024.
- [3] ISO, International Organization for Standardization. UNE-CEN/TS 17216:2018. Evaluación de la conformidad. Principios generales y requisitos para los organismos de validación y verificación. 2019.
- [4] ISO, International Organization for Standardization. ISO/IEC 17029:2019. Productos de construcción. Evaluación de la liberación de sustancias peligrosas. Determinación de las concentraciones de actividad de radio-226, torio-232 y potasio-40 en productos de construcción utilizando espectrometría gamma con detectores semiconductores. 2018.

- [5] ISO, International Organization for Standardization. UNE-EN ISO 14065. Principios generales y requisitos para los organismos que realizan la validación y la verificación de la información ambiental. 2020.
- [6] Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural. Madrid, BOE nº 22 del 26 de enero del 2012.
- [7] Guía de seguridad del CSN 11.3. Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM. Madrid. 2012.
- [8] Ejercicio de intercomparación "Interlaboratory Comparison and Proficiency Test (ILC/PT): NOR in NORM" Identification and quantification of Naturally Occurring Radionuclides enclosed in Naturally Occurring Radioactive Material. Resumen de los resultados remitidos.
- [9] Ejercicio de intercomparación Interlaboratory Comparison NORMCONSTRUCT (JRC). Resumen de los resultados remitidos.

3. PONENCIAS DE JÓVENES INVESTIGADORES

“RULES” PARA EL ANÁLISIS DE LAS SERIES RADIATIVAS Y LA REALIZACIÓN DE CÁLCULOS DE DATACIÓN

Manuel Martínez Rojas¹

Resumen

El estudio de las series radiactivas (^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U and ^{237}Np) es de gran interés, ya que suponen una fuente de radiación muy importante en el medioambiente, y los radionúclidos que contienen son empleados en tareas como la datación o el análisis radiológico ambiental [1]. Cuestiones relacionadas con estos trabajos pueden llevar a problemas muy complejos de resolver matemáticamente. Por ello, se requieren herramientas informáticas capaces de efectuar las operaciones pertinentes.

RULES (RaPCUBES, URADS and LEADS Encompassed Software) [2] es una aplicación de escritorio gratuita compuesta por tres utilidades: RaPCUBES (*Radioactivity and Population Calculator Using Bateman Equation's Solutions*) para el cálculo de actividades y poblaciones con las ecuaciones de Bateman [3], URADS (*Uranium Routines Application for Dating Samples*) para la datación de muestras geológicas por los métodos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ [4], y LEADS (*Lead Employed Approaches for Dating Sediments*) para la datación de sedimentos por ^{210}Pb [5].

Palabras clave: Series radiactivas; ecuaciones de Bateman; datación; software gratuito.

1. Introducción

RULES (*RaPCUBES, URADS and LEADS Encompassed Software*) es una aplicación informática dedicada al análisis de las series radiactivas (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th y ^{237}Np) y la datación de muestras basada en desequilibrios dentro de la familia del ^{238}U [2].

¹ Departamento de Física Aplicada II, Escuela Técnica Superior de Arquitectura, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, España.

2. Ecuaciones de Bateman y datación

Las ecuaciones de Bateman [3] componen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, que, para una cadena de decaimiento lineal, tiene la forma:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_i}{dt} = -\lambda_i N_i + \lambda_{i-1} N_{i-1}, \quad (i = 2, 3, \dots, n) \quad \text{Ecuación 1}$$

Modelan la evolución temporal de las poblaciones de radionúclidos, N_i , en función de sus relaciones de parentesco y las constantes de decaimiento características, $\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{\frac{1}{2}}}$, donde la semivida, $T_{\frac{1}{2}}$, es el periodo de tiempo que debe transcurrir para que un número de núcleos aislados del mismo radioisótopo se reduzca a la mitad. La solución general del sistema se puede expresar de la forma compacta:

$$N_n(t) = \sum_{p=1}^{n-1} \left[\prod_{i=p}^{n-1} \lambda_i \left(\sum_{k=p}^n \frac{N_p(0)e^{-\lambda_k t}}{\prod_{j=p, j \neq k}^n (\lambda_j - \lambda_k)} \right) \right] + N_n(0)e^{-\lambda_n t} \quad \text{Ecuación 2}$$

a partir de donde se calculan las actividades como:

$$A_i(t) = \lambda_i N_i(t) \quad \text{Ecuación 3}$$

De especial interés para la datación es la situación de equilibrio secular, que se da cuando la semivida del hijo es mucho más corta que la del padre y ha transcurrido tiempo suficiente. Entonces, el hijo decae, aparentemente, al mismo ritmo que su progenitor y, por tanto, las actividades de ambos son iguales [6].

En el caso de la datación por cocientes de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ [4], la ruptura del equilibrio secular ocurre debido a la mayor solubilidad de las sales de uranio con respecto a los compuestos que forma el torio en el mineral de origen. Además, el ^{234}U escapa más fácilmente de la roca gracias a la energía cinética que recibe tras la desintegración radiactiva de sus antecesores en la serie radiactiva. Esta agua, con contenido de radioisótopos en desequilibrio, los deposita en sistemas tales como las formaciones kársticas o las conchas de algunos animales marinos, que son objeto central de este tipo de análisis.

Las ecuaciones fundamentales de los métodos son:

$$R(t) = \frac{A_4(t)}{A_8(t)} = \frac{A_4(0)}{A_8(0)} e^{(\lambda_8 - \lambda_4)t} + \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_8} \left(1 - e^{(\lambda_8 - \lambda_4)t} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

y

$$T(t) = \frac{1 - e^{-\lambda_0 t}}{R(t)} + \left[1 - \frac{1}{R(t)} \right] \frac{\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_4} \left(1 - e^{-(\lambda_0 - \lambda_4)t} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

donde los subíndices , y van referidos a ^{230}Th , ^{234}U y ^{238}U , respectivamente. La primera expresión permite datar muestras con hasta un millón de años de antigüedad, mientras que la segunda puede tratar sistemas generados hasta hace unos seiscientos mil años.

Por otro lado, tenemos la datación de sedimentos por ^{210}Pb [5]. El ^{222}Rn emana de la corteza terrestre a la atmósfera y deposita ^{210}Pb , uno de sus descendientes, en los lechos lacustres y marinos que se pueden datar por esta técnica, con una antigüedad máxima de unos doscientos años. Para ello, se debe considerar el ^{210}Pb autóctono, que está en equilibrio con el ^{226}Ra presente en el sustrato. A partir de aquí, el sedimento es dividido en diferentes secciones, generalmente del mismo grosor, y se toman las medidas pertinentes de cada una de ellas.

Los modelos físicos más básicos para la datación se basan en una misma ecuación fundamental:

$$C = C(0)e^{-\lambda t} = \frac{f}{r} e^{-\lambda \frac{m}{r}} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde es la concentración de actividad, , la constante de decaimiento del ^{210}Pb , es el tiempo, representa el flujo atmosférico de actividad, se refiere a la tasa de acumulación de masa, y se corresponde con la profundidad en masa. Cada estrategia impone diferentes restricciones a dicha expresión: CA (*Constant Activity*), CF (*Constant Flux*), CS (*Constant Sedimentation*) y CFCS (*Constant Flux Constant Sedimentation*).

3. Uso de RULES

RULES ha sido desarrollada en el entorno de programación AppDesigner, proporcionado por MATLAB, con una base de datos construida con Microsoft Excel a partir de la información extraída de NuDat3 [7], del NNDC (*National Nuclear Data Center*).

La interfaz principal de la aplicación es la que se muestra en la figura 1, desde donde da acceso a cada una de las tres utilidades que contiene y sus respectivos manuales de instrucciones.

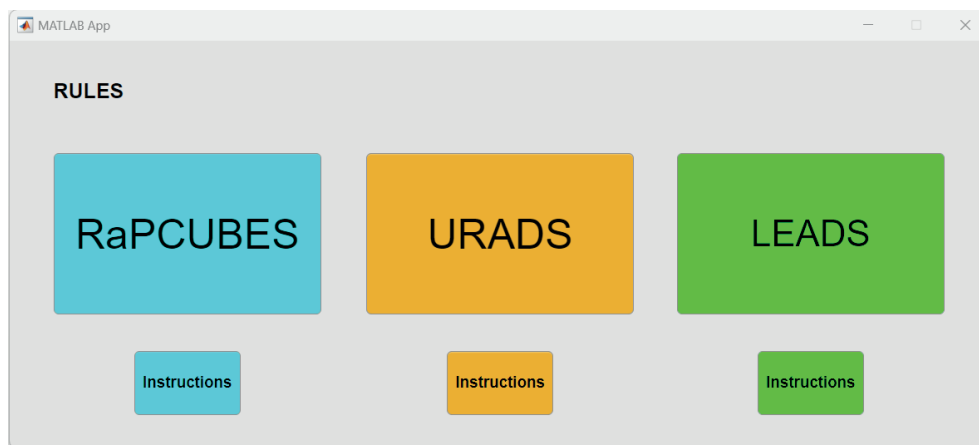


Figura 1. Interfaz de usuario de la aplicación RULES, que da acceso a las herramientas RaPCUBES, URADS y LEADS, y a las instrucciones de uso de cada una de ellas.

3.1. *Uso de RaPCUBES (Radioactivity and Population Calculator Using Bateman Equations' Solutions)*

Supongamos que queremos calcular las actividades y poblaciones de los radio-núclidos presentes en una muestra de ^{212}Pb , generada el 1 de enero de 2022 a las 07:00 h, cinco minutos después de este instante. Además, disponemos de dos medidas de actividad posteriores, tomadas a las 07:10 h el mismo día: $10,0 \pm 0,1$ Bq de ^{212}Bi y $20,0 \pm 0,2$ Bq de ^{212}Bi . Abrimos RaPCUBES, cuya interfaz se muestra en la figura 2, y nos dirigimos a la zona de entrada de datos (figura 2.1), en la esquina superior izquierda, donde seleccionaremos la serie radiactiva del ^{232}Th y aportaremos la información de la que disponemos en los diferentes campos reservados para ello. A la derecha, se mostrará el diagrama de la familia radiactiva con la que estamos trabajando (figura 2.2). En la parte central izquierda (figura

2.3), encontramos el botón etiquetado como “Run”, que ejecuta la calculadora, la tabla de resultados y la opción de guardar los valores de evolución temporal en archivos de texto. Por último, el área inferior está totalmente ocupada por el apartado gráfico (figura 2.4), en el que podremos visualizar la evolución temporal de las actividades y poblaciones de los radioisótopos implicados y las ratios correspondientes.

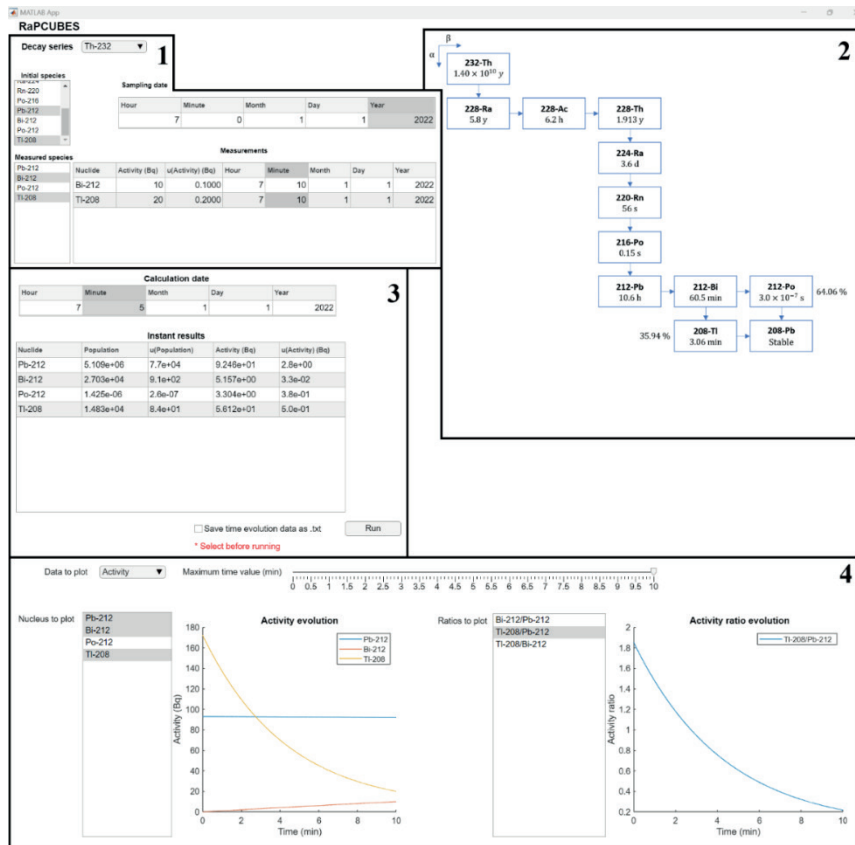


Figura 2. Interfaz completa de RaPCUBES con las diferentes secciones: 1. Datos de entrada de la aplicación; 2. Esquema de desintegración de la serie radiactiva seleccionada; 3. Resultados instantáneos, opción de guardar los valores de evolución temporal como archivo de texto y botón que ejecuta la calculadora; 4. Apartado gráfico para representar la evolución temporal de poblaciones, actividades y cocientes correspondientes.

3.2. Uso de URADS (Uranium Routines Application for Dating Samples)

Estudiemos ahora una muestra de la que conocemos los cocientes de actividades $\frac{A_4}{A_8} = 1$ y $\frac{A_0}{A_4}$. Para su datación, accedemos a la interfaz de URADS, expuesta en la figura 3. Allí, acudimos a la zona de entrada de datos (figura 3.1), situada en la esquina superior izquierda, seleccionamos el método $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ con independencia de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que están en equilibrio secular, e introducimos la medida en la tabla correspondiente. Pulsamos el botón “Run” y, justo debajo, (figura 3.3) aparecerá

el resultado de la datación, junto a una representación gráfica donde lo acompaña la curva característica de la técnica empleada. Cabe mencionar que tanto las ecuaciones utilizadas (figura 3.2) como la serie radiactiva del ^{238}U (figura 3.4) se muestran en todo momento a la derecha para su consulta.

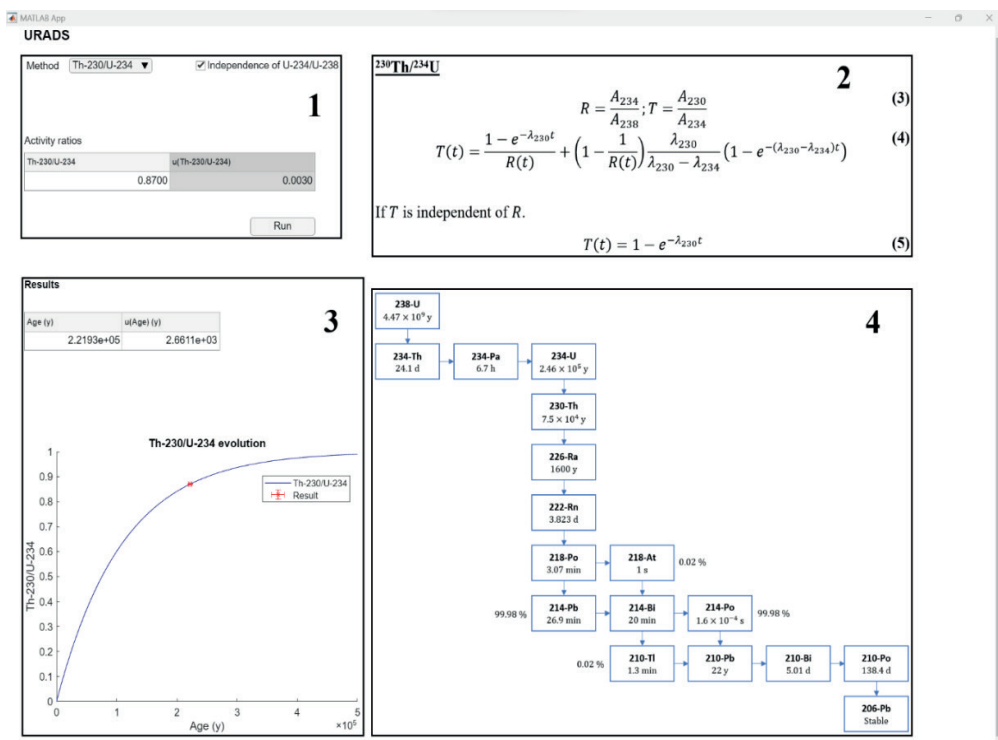


Figura 3. Interfaz completa de URADS con las diferentes secciones: 1. Datos de entrada de la aplicación y botón de ejecución; 2. Ecuaciones principales del método seleccionado; 3. Gráfica de localización de la medida con respecto a las curvas de referencia teóricas; 4. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{238}U .

3.3. Uso de LEADS (Lead Employed Approaches for Dating Sediments)

Tratemos ahora un sedimento de cinco secciones de $2,0 \pm 0,1$ cm de grosor cada una, que fue analizado el día 12 de enero de 2023. Abrimos la interfaz de LEADS, visible en la figura 4, y vamos a la zona superior izquierda (figura 4.1). Allí, seleccionamos el modelo físico CA, en este caso, y aportamos la información adicional requerida por el método, así como las dimensiones globales de la muestra. Las ecuaciones fundamentales a utilizar se encuentran dispuestas a la derecha (figura 4.2). En la parte central están las tablas dedicadas a secciones y capas: las columnas naranjas quedan reservadas a los datos de entrada, y las azules, a resultados calculados por la aplicación. Finalmente, en la esquina inferior derecha hallamos el botón "Run", que ejecuta la calculadora, y otro que da acceso al apartado gráfico, donde podremos jugar un poco con las distintas magnitudes de las que disponemos.

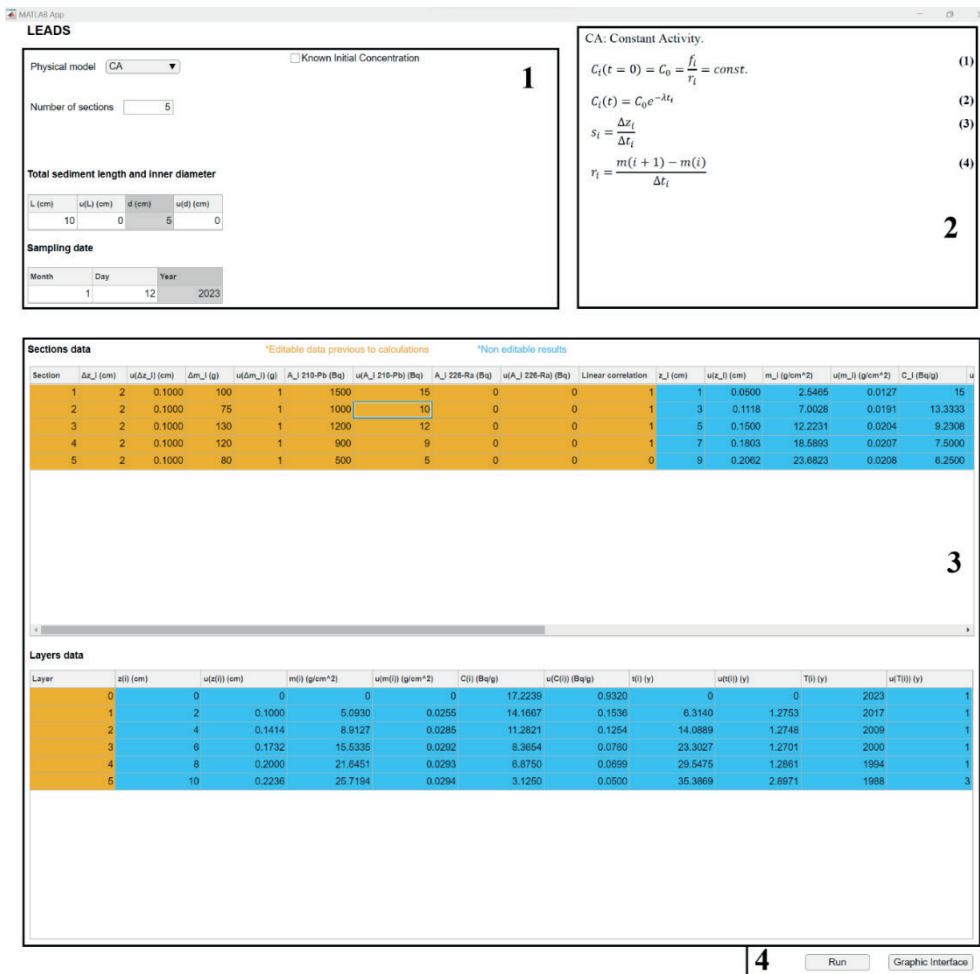


Figura 4. Interfaz completa de LEADS con las diferentes secciones: 1. Modelo físico a utilizar y opciones extras del mismo a su derecha, e información global de la muestra (número de secciones, longitud, diámetro interno y fecha de muestreo); 2. Resumen de las principales ecuaciones del modelo elegido; 3. Tablas de datos para secciones y capas, donde las columnas naranjas son valores de entrada y las azules, de salida; 4. Botones para ejecutar el programa y abrir la interfaz gráfica.

4. Conclusiones

RULES cubre las necesidades planteadas al principio, siendo un instrumento de gran utilidad a nivel académico e investigador, en cuestiones relacionadas con las ecuaciones de Bateman y los métodos de datación U-Th y ²¹⁰Pb.

5. Referencias

[1] U.S.NRC (United States Nuclear Regulatory Commission), "Uses of radiation."
 [2] M. Martínez-Rojas, J. Mantero, and M. García-León, "DESARROLLO DE UNA APLICACIÓN INFORMÁTICA PARA EL ESTUDIO DE LAS SERIES RADIACTIVAS"

Y LA REALIZACIÓN DE CÁLCULOS DE DATACIÓN,” Master’s Degree in Nuclear Physics, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2023.

- [3] H. Bateman, “Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations,” in *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1910, pp. 243–247.
- [4] M. Ivanovich, A. G. Latham, and T.-L. Ku, “Uranium-series disequilibrium applications in geochronology,” in *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences*, Oxford: Clarendon Press, 1982, ch. 3.
- [5] J.A. Sánchez-Cabeza, M. Díaz-Asencio, and A. C. Ruiz-Fernández, “Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ^{210}Pb : Modelos, Validación y Aplicaciones,” Viena, 2012.
- [6] N. Connor, “What is secular equilibrium?” *radiation-dosimetry.org*, 2019, Accessed: Jun. 12, 2023. [Online]. Available: <https://www.radiation-dosimetry.org/what-is-secular-equilibrium-radioactive-equilibrium-definition/>
- [7] NNDC (National Nuclear Data Center), “NuDat3.” Accessed: Jun. 12, 2023. [Online]. Available: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>

Agradecimientos

Directores de la tesis: Manuel García León y Juan Mantero Cabrera.

Proyectos de financiación a través de FIUS (Fundación de Investigación de la Universidad de Sevilla):

- Convenio entre el CSN y la Universidad de Sevilla para la ejecución de proyecto de I+D sobre desarrollo de procedimientos de actuación de los laboratorios de la red de vigilancia radiológica ambiental del CSN en situaciones especiales.
- Convenio entre el CSN y la Universidad de Sevilla, sobre un programa de vigilancia radiológica ambiental (red de estaciones de muestreo).
- Convenio entre el CSN y la Universidad de Sevilla, sobre el programa de vigilancia radiológica ambiental independiente en el entorno de la fábrica de concentrados de uranio de Andújar (FUA) y la instalación nuclear de almacenamiento de residuos radiactivos sólidos de Sierra Albarrana, Centro de Almacenamiento El Cabril.

PID2022-140680NB-I00, “Nuevos desarrollos de la espectrometría de masas con aceleradores de baja energía (LEAMS) para su aplicación a nuevos problemas ambientales y de gestión de residuos nucleares”, 2023-2026, financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades. IP1: M. García-León, IP2: J.M. López Gutiérrez.

DETERMINACIÓN DE URANIO Y TORIO EN FILTROS DE AIRE Y SU COMPARACIÓN CON LAS ACTIVIDADES OBTENIDAS EN LAS MATERIAS PRIMAS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Mireia Pérez-Baeza¹

Resumen

Los productos de circonio utilizados como materias primas en la industria cerámica se pueden encontrar en forma de polvo en suspensión de acuerdo con los distintos procesos de producción, pudiendo generar dosis internas por inhalación a los trabajadores expuestos. El objetivo de este trabajo es encontrar la mejor estimación de la dosis interna a los trabajadores según las hipótesis de cálculo realizadas (considerando las actividades obtenidas para materias primas y productos intermedios, o las actividades del polvo en suspensión captado con dos métodos diferentes: el muestreo de aire estático y el muestreo de aire personal). El uso de las actividades obtenidas del polvo en suspensión captado con las bombas personales presenta la mejora en la precisión de la evaluación de las dosis internas recibidas por los trabajadores, obteniéndose una reducción de la dosis entre el 30-35 % en comparación con las dosis considerando la actividad de los materiales utilizados.

Palabras clave: cálculo de dosis; bombas estáticas; bombas personales; materia prima.

1. Introducción

La industria cerámica utiliza materiales NORM (*Naturally Occurring Radioactive Material*) en sus procesos de producción. Estos materiales contienen radionucleidos naturales de las series radiactivas de ²³⁸U y ²³²Th en concentraciones variables. Un ejemplo de material NORM es la arena de circonio, uno de los minerales más utilizados como materia prima en la industria cerámica para la obtención de productos intermedios o acabados en la fabricación de baldosas, materiales decorativos o refractarios, como se puede observar en la figura 1 [1].

¹ Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València. Grupo MEDASEGI. Camino de Vera s/n, edificio 5I, 46022, Valencia, España.

La composición principal de la arena de circonio es 65-66,5 % de ZrO_2 , 32,5-33,2 % de SiO_2 y concentraciones variables de diferentes impurezas como HfO_2 (0,2-1,5 %), Al_2O_3 (0,2-1,1 %), Fe_2O_3 (0,05-0,25 %), TiO_2 (0,10-0,30 %), P_2O_5 (0,06-0,14 %) y $U_3O_8 + ThO_2$ (300–500 ppm). La radiactividad de este material depende del contenido de ZrO_2 y de la cantidad de impurezas de uranio (U_3O_8) y torio (ThO_2) que contiene en su estructura.

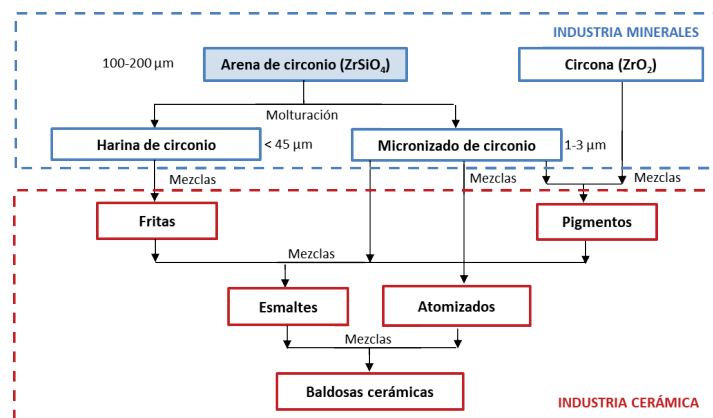


Figura 1. Ejemplos de materiales NORM utilizados en la industria cerámica y sus aplicaciones.

Estos materiales NORM también pueden encontrarse en los aerosoles de acuerdo con los distintos procesos de producción. Para evaluar el impacto radiológico en estas industrias es necesario evaluar las dosis recibidas por los trabajadores, tanto externas como internas. Así y con relación a estas últimas, su cálculo se puede realizar considerando la actividad de la materia prima o a partir de la actividad de los aerosoles inhalados.

El objetivo de este trabajo es comparar las actividades obtenidas para las materias primas y productos intermedios, con las actividades del polvo en suspensión captado con dos tipos de filtros diferentes: los filtros de aire de las bombas estáticas (muestreo de aire estático) y los filtros de aire de las bombas personales (muestreo de aire personal), para valorar la mejor estimación de la dosis interna a los trabajadores según las hipótesis de cálculo realizadas.

2. Metodología

Se analizaron diferentes materias primas de la industria cerámica: arenas de circonio (100–200 µm), harinas de circonio (< 45 µm) y micronizados de circonio (1–3 µm); y el polvo en suspensión captado con los filtros de aire de las bombas estáticas y personales.

De acuerdo con el proceso productivo de las industrias NORM, las áreas identificadas como potencialmente de riesgo radiológico por exposición externa o interna son el área de almacenamiento de arena de circonio, el área de molienda y ensacado y el almacenamiento de producto terminado. En nuestro caso, se distinguieron dos zonas de exposición en el muestreo de aire estático: i) la zona de ensacado del circonio micronizado y ii) la zona de ensacado de la harina de circonio.

Por otra parte, el impacto radiológico de los trabajadores de la industria se suele realizar considerando grupos homogéneos de exposición (GHE), es decir, grupos de trabajadores cuyas exposiciones a un agente peligroso se han determinado como suficientemente similares estadísticamente como para que mediante el seguimiento de un pequeño número de individuos del grupo se puedan definir las exposiciones del resto de los trabajadores. De esta manera, los GHE en estudio de este trabajo son: i) los operarios de molienda, encargados de las operaciones de introducción de la materia prima en los molinos y del control de la molienda, y ii) los operarios de ensacado, responsables del ensacado de los productos molidos en bolsas.

La medida de las actividades de los materiales cerámicos, en particular, las materias primas y productos intermedios, se realiza por espectrometría gamma, de acuerdo con la guía de seguridad GS 11-03 del CSN [2], ya que la mayor parte de los radionúclidos pertenecientes a las series radiactivas del ^{238}U y ^{232}Th son emisores gamma. El procedimiento seguido en el laboratorio consta de 2 etapas: i) el pretratamiento de la muestra (homogeneización, secado en estufa y tamizado a $500\ \mu\text{m}$ de la materia prima con el consiguiente llenado de la Petri calibrada) y ii) la medida de los isótopos por espectrometría gamma. La actividad de los radioisótopos presentes en la muestra se evaluó asumiendo un equilibrio secular en las cadenas de ^{238}U y ^{232}Th , cuantificando otros elementos pertenecientes a la misma cadena radiactiva. El ^{238}U se cuantificó midiendo el ^{214}Pb y el ^{232}Th se cuantificó midiendo el ^{228}Ac .

La medida de las actividades del polvo en suspensión de los filtros de aire se realiza por espectrometría alfa ya que la espectrometría gamma no resulta adecuada para su caracterización debido a los límites de detección de la técnica. El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV) ha puesto a punto un procedimiento radioquímico para la cuantificación de isótopos de U y Th en filtros de aire mediante espectrometría alfa [3], que se ha validado con diferentes tipos y cantidades de materias cerámicas (micronizados, harinas y arenas de circonio) de las que se conoce su actividad mediante la medida por espectrometría gamma. Este método permite el análisis de pequeñas

cantidades de muestra y sin equilibrio en la cadena. En la figura 2 se muestra el diagrama del método utilizado. Este método radioquímico consta de 4 etapas: i) el pretratamiento (fusión con sales de borato) para liberar los compuestos de interés, en este caso U y Th, de la matriz compleja, ii) la separación de los isótopos con resinas de intercambio iónico, iii) la preparación de la fuente mediante electrodeposición y iv) la medida de los isótopos por espectrometría alfa.

3. Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las actividades en las materias primas (tabla 1) y el polvo en suspensión captado mediante bombas estáticas (tabla 2) o personales (tabla 3). Para las tres materias primas en estudio (arena de circonio, harina de circonio y micronizado de circonio), las actividades obtenidas son similares tanto para U como para Th, como cabría esperar, ya que las harinas de circonio y el micronizado de circonio se obtiene a partir de la molituración de la arena de circonio.

Comparando las actividades de las materias primas con las obtenidas en los filtros del muestreo de aire estático, se puede observar que estas actividades son similares tanto para U como para Th en la zona de ensacado de micronizado.

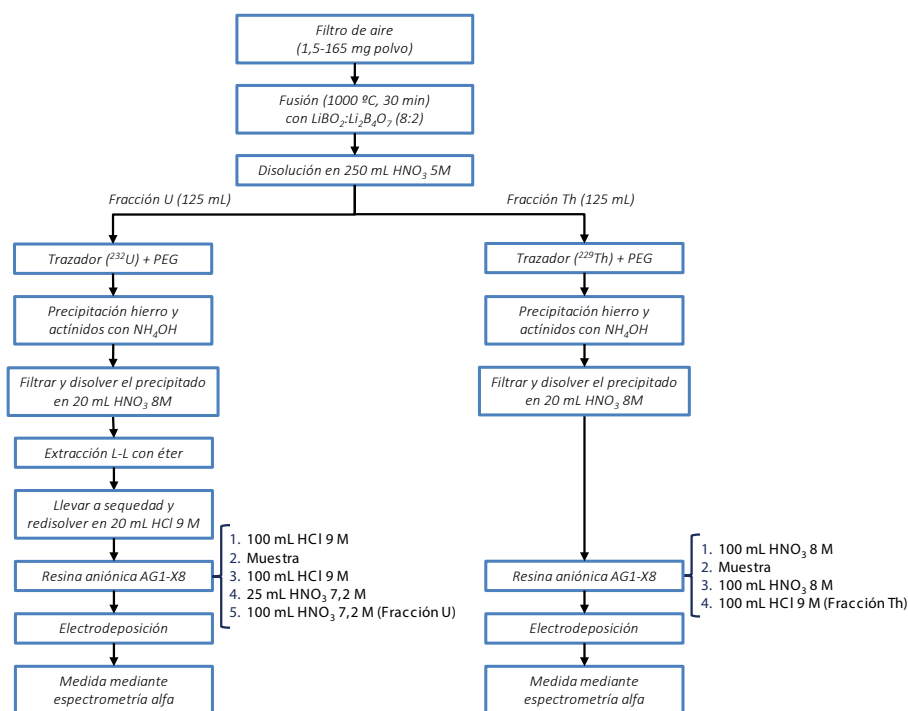


Figura 2. Diagrama del método radioquímico utilizado para analizar los filtros de aire.

Tabla 1. Actividades obtenidas en Bq kg⁻¹ de las diferentes materias primas en estudio. También se muestra la desviación estándar relativa (RSD) en porcentaje.

| Materia prima | A ²³⁸U (Bq kg⁻¹) | RSD (%) | A ²³²Th (Bq kg⁻¹) | RSD (%) |
|----------------------|---|----------------|--|----------------|
| Arena de Zr | 3990 ± 100 | 2,6 | 560 ± 3 | 0,6 |
| Harina | 3930 ± 60 | 1,4 | 575 ± 9 | 1,6 |
| Micronizado | 3960 ± 50 | 1,3 | 576 ± 11 | 1,8 |

En cambio, en la zona de ensacado de harina, estas actividades son menores tanto para U como para Th. Esto puede ser debido a que en la empresa donde se realizó el estudio también se trabaja con otros materiales como las harinas de rutilo, cuya actividad es más baja y, por tanto, este hecho puede hacer disminuir las actividades obtenidas en esta zona, que es donde se trabaja con este material.

Tabla 2. Actividades obtenidas en Bq kg⁻¹ del polvo en suspensión captado con bombas estáticas (filtros ambientales) para las distintas zonas de exposición en estudio. También se muestra la desviación estándar relativa (RSD) en porcentaje.

| Z. Exposición | A ²³⁸U (Bq kg⁻¹) | RSD (%) | A ²³²Th (Bq kg⁻¹) | RSD (%) |
|----------------------|---|----------------|--|----------------|
| Z. Micronizado | 3300 ± 400 | 10,8 | 470 ± 30 | 5,7 |
| Z. Harina | 2040 ± 190 | 9,2 | 265 ± 4 | 1,6 |

Al comparar las actividades de las materias primas con las obtenidas en los filtros del muestreo de aire personal, se puede observar que las actividades son menores en los filtros que en las materias primas, tanto para U como para Th, como cabría esperar. Esto es razonable ya que los trabajadores se van moviendo por las distintas zonas de la empresa y pasan distintos tiempos en ellas, no estando siempre en contacto con las materias primas. Por tanto, el muestreo de aire personal parece obtener unos datos más realistas.

Tabla 3. Actividades obtenidas en Bq kg⁻¹ del polvo en suspensión captado con bombas personales (filtros personales) para los distintos grupos homogéneos de exposición (GHE) en estudio. También se muestra la desviación estándar relativa (RSD) en porcentaje.

| GHE | A ²³⁸ U (Bq kg ⁻¹) | RSD (%) | A ²³² Th (Bq kg ⁻¹) | RSD (%) |
|-----------|---|---------|--|---------|
| Molinero | 2400 ± 500 | 19,0 | 400 ± 130 | 33,7 |
| Ensacador | 2600 ± 400 | 15,5 | 420 ± 30 | 6,9 |

Una vez obtenidas las actividades, se procedió a evaluar las dosis internas de los trabajadores. Para la evaluación de la dosis interna se ha utilizado la ecuación 1 de acuerdo con el reglamento sobre protección de la salud de diciembre 2022 [4]. La dosis interna depende de la concentración de polvo en el aire, de la concentración de actividad de dicho polvo en el lugar de trabajo y del tiempo de exposición de los trabajadores.

$$E_{interna}(mSv\ a\ ño^{-1}) = \sum_j h(g)_{j,inh} \cdot J_{j,inh} = \sum_j h(g)_{j,inh} \cdot A_j \cdot c_{polvo} \cdot r_{inh} \cdot t_{inh}$$

Ecuación 1

donde $h(g)_{j,inh}$ son los coeficientes de dosis de inhalación de los isótopos presentes en las cadenas de ²³⁸U y ²³²Th (Sv Bq⁻¹), A_j es la actividad del radionucleido j (Bq kg⁻¹), c_{polvo} es la concentración de aerosol inhalado (kg m⁻³), r_{inh} es la tasa de inhalación y equivale a 1,25 m³ h⁻¹ y t_{inh} es el tiempo de exposición de los trabajadores (h año⁻¹). A_j , c_{polvo} y t_{inh} dependen del GHE. Se consideró un diámetro aerodinámico mediano de actividad (AMAD) de 5 μm y el tipo de absorción para cada isótopo se seleccionó en función de las recomendaciones de la ley española según el tipo de compuesto que esté formando el material, en las arenas de circonio suelen ser óxidos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Dosis comprometida por inhalación anual en mSv año⁻¹ considerando como actividades las obtenidas de las materias primas o de los aerosoles inhalados mediante bombas estáticas (filtros ambientales) o personales (filtros personales).

| GHE | Materias primas | F. ambientales | F. personales |
|-----------|-----------------|----------------|---------------|
| Molinero | 0,11 | 0,20 | 0,07 |
| Ensacador | 0,61 | 0,56 | 0,43 |

A la vista de los resultados obtenidos, el estudio pone de manifiesto que las dosis internas a los que están expuestos estos trabajadores de la industria cerámica son inferiores considerando la actividad del polvo inhalado con las bombas personales de captación que considerando la actividad de la materia prima o del polvo inhalado con las bombas estáticas. El cálculo de dosis utilizando las actividades obtenidas con los filtros personales es más representativo y realista, y supone una menor exposición interna del trabajador, situándose siempre en todos los casos por debajo de 1 mSv.

4. Conclusiones

Este trabajo presenta una metodología más realista para la estimación de la dosis interna de los trabajadores de las industrias NORM. Se basa en la caracterización del polvo inhalado con las bombas personales de captación para cada GHE de la industria. La caracterización de los isótopos de uranio y torio se realizó mediante espectrometría alfa con un método radioquímico desarrollado en el laboratorio, previamente validado para filtros y productos de circonio. La caracterización del polvo inhalado con las bombas estáticas también se analizó siguiendo la misma metodología con fines comparativos. Las materias primas también se analizaron mediante espectrometría gamma para comparar las actividades.

Las dosis internas se estimaron considerando tanto las actividades de las materias primas como las actividades del polvo de los filtros. En todos los casos, las dosis internas anuales recibidas por los trabajadores de la empresa en estudio están por debajo del límite de 1 mSv año⁻¹. Al considerar la actividad de los filtros analizados en el muestreo personal en lugar de la actividad de las materias primas o del muestreo estático, se obtuvo una reducción en la dosis interna estimada del 30-35 %, siendo éste el enfoque más realista.

5. Referencias

- [1] International atomic energy agency, IAEA (2007). *Radiation protection and NORM residue management in the zircon and zirconia industries*. Safety reports series No. 51, IAEA, Vienna. ISBN: 92-0-100607-1. ISSN: 1020-6450.
- [2] Consejo de Seguridad Nuclear (2012). *Guía de Seguridad 11.3 Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM*.
- [3] A. J. Sevilla, M. Sáez-Muñoz, M. Pérez-Baeza, J. Ortiz, S. Martorell. Determination of uranium and thorium isotopes in NORM materials in the ceramic industry by using alpha-particle spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2024) 1-11. <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09686-1>

[4] Real Decreto 1029/2022. Reglamento sobre protección de la salud contra los riesgos derivados de la exposición a las radiaciones ionizantes. BOE N° 305 (2022). BOE-A-2022-21682.

Agradecimientos

El LRA-UPV agradece a la Generalitat Valenciana el apoyo económico recibido mediante la financiación del proyecto “Evaluación del impacto radiológico debido a la presencia de material radiactivo en suspensión en actividades de la industria cerámica valenciana” (CIAICO/2021/290). Así como a los fondos FEDER (IDIFER/2021/047) por el apoyo mediante subvenciones a infraestructuras y equipamiento de I+D+i.

ACTUACIONES EN EL MARCO DEL PROGRAMA DE EMERGENCIAS RADIOLÓGICAS DE LA COMUNITAT VALENCIANA

Mireia Simeó Vinaixa¹

Resumen

En el contexto de la Protección Radiológica, el Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LARAM) de la Universitat de València ha establecido un convenio con la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias (AVSRE) para desarrollar un plan de actuación en caso de emergencia radiológica. Los objetivos de este convenio incluyen el desarrollo de un sistema de medición y análisis gamma *in situ*, UMODEG-LARAM, que incluye dos detectores de emisores gamma calibrados y caracterizados, y que permite la realización de medidas rápidas en campo en caso de accidente radiológico y la caracterización del fondo radiológico ambiental mediante la toma de muestras en el entorno de las instalaciones radiactivas de la Comunitat Valenciana.

Palabras clave: radiactividad ambiental; emergencias radiológicas; espectrometría gamma *in situ*; toma de muestras; protección radiológica.

1. Introducción

El uso cada vez más extendido a nivel mundial de isótopos radiactivos con fines industriales, de investigación, de producción de energía y médicos, entre otros, ha provocado una mayor difusión de estos en la sociedad. Como consecuencia, a los riesgos tradicionales de accidentes en centrales nucleares se unen riesgos asociados como los accidentes en instalaciones radiactivas de uso industrial, de investigación o médicas, las fuentes huérfanas en chatarrerías o centros de procesamiento de residuos, el contrabando de material radiactivo o los atentados terroristas mediante el uso de “bombas sucias” [1].

Por ello, actualmente existe una evidente preocupación internacional por la posibilidad de que se produzca una emergencia radiológica y, por tanto, es de especial interés disponer de protocolos de actuación para conseguir la protec-

¹ Instituto de Física Corpuscular (IFIC), Centro Mixto Universitat de València-CSIC.

ción radiológica de la población, los trabajadores y el medioambiente frente a los efectos nocivos de las radiaciones ionizantes. Dentro de estos protocolos se encuentran los procedimientos de vigilancia radiológica que permiten controlar el nivel de radiactividad en las diferentes matrices ambientales (aire, agua, suelos, alimentos, etc.).

En este sentido, el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat de València (LARAM) en colaboración con el Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LAR-UPV) integrado dentro del Servicio de Radiaciones de la Universitat Politècnica de València (UPV) tienen un convenio con la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias (AVSRE) de la Generalitat Valenciana (GVA) desde 2016 con el fin de elaborar un plan de actuación y seguimiento en caso de producirse una emergencia radiológica [2]. Los objetivos de este convenio PVRE, fijados por parte del LARAM son:

- El diseño, construcción y puesta a punto de un sistema de medición y análisis *in situ* para espectrometría gamma para la realización de medidas rápidas en campo en caso de emergencia radiológica.
- La caracterización del fondo radiológico ambiental de la Comunitat Valenciana para evaluar el nivel de recuperación en caso de accidente radiológico.
- La realización de simulaciones dosimétricas JRODOS para establecer los riesgos sobre la población y el medio ambiente en los primeros momentos de la emergencia.

2. Materiales y Métodos

Para abordar los distintos objetivos del PVRE, el LARAM ha diseñado, construido y caracterizado una unidad móvil de detección y análisis *in situ* de emisores gamma (UMODEG-LARAM), figura 1. Esta unidad incluye dos detectores gamma portátiles, uno de NaI y uno de HPGe ensamblados en una estructura metálica móvil y con un sistema de estabilización. Los detectores gamma portátiles han sido calibrados en energía y caracterizados en eficiencia y tiempo muerto en el laboratorio. De este modo, UMODEG-LARAM permite realizar medidas de espectrometría gamma rápidas en campo, las cuales serían fundamentales en la fase de emergencia en caso de producirse un accidente radiológico.

Por otra parte, en caso de emergencia radiológica es fundamental conocer el fondo radiactivo ambiental previo para evaluar el nivel de contaminación de la zona

afectada en la fase de recuperación de la emergencia. Con el fin de construir un mapa del fondo radiológico ambiental de la región que sirva como referencia en una posible fase de rehabilitación de la zona, el LARAM ha utilizado UMODEG-LARAM para realizar medidas del fondo radiactivo en los alrededores de las principales instalaciones radiológicas de la Comunitat Valenciana (CV).

Así mismo, esta caracterización del entorno de las diferentes instalaciones radiactivas de la CV incluye el registro de espectros gamma de referencia del fondo radiológico ambiental en varios puntos alrededor de las instalaciones radiactivas, la caracterización del entorno mediante la identificación de las posibles muestras a recoger, la toma de muestras de suelos, aguas, organismos indicadores, etc., características de cada instalación y su posterior análisis gamma y alfa/beta total en el laboratorio y la recogida de filtros de partículas de polvo con una bomba de aspiración de aire de bajo flujo.



Figura1. Imagen del sistema portátil UMODEG-LARAM.

3. Resultados

Actualmente, en la CV existen un total de 53 instalaciones radiológicas en las que se trabaja con fuentes radiactivas que podrían generar una situación de emergencia radiológica en caso de accidente. 21 de estas instalaciones son instalaciones radiológicas de carácter industrial, 19 son institutos de investigación y 13 son hospitales con unidad de medicina nuclear.

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat de València mediante el procedimiento de caracterización del fondo radiológico ambiental que ha elaborado ha caracterizado el entorno del 22 % de las instalaciones radiológicas de la CV.

En esta caracterización se han tomado espectros gamma de referencia del fondo radiactivo ambiental en diferentes puntos alrededor de la instalación con los detectores de NaI y HPGe de UMODEG-LARAM. En estos espectros solo se han identificado los picos característicos de los elementos radiactivos naturales como el Pb-214, el Bi-214, el K-40 y el Tl-208. También se han identificado las posibles muestras a recoger en cada instalación y se ha hecho un muestreo de suelo, agua y vegetales de cada entorno. Las muestras recogidas han sido, posteriormente, preparadas siguiendo los procedimientos de preparación de muestras habituales y analizadas en el LARAM. El análisis de las muestras ha consistido en un análisis gamma con detectores de germanio hiperpuro y un análisis alfa/beta total mediante contador proporcional. Cabe destacar que, en el caso de aguas de consumo, se ha realizado también un análisis de tritio y de radón. Además, en cada instalación radiológica se ha hecho una toma de muestras de filtros de partículas de aire con una bomba de aspiración de bajo flujo durante 4 horas al caudal máximo de la bomba. De forma similar al resto de muestras, los filtros de partículas han sido analizados en el LARAM tanto por espectrometría gamma como alfa/beta total.

Los radioisótopos que se han estudiado son tanto los artificiales con los que se trabaja en cada una de las instalaciones radiológicas, como aquellos radioisótopos naturales y artificiales que se miden normalmente en los programas medioambientales. En los análisis en el laboratorio de las muestras de suelo recogidas solo se ha registrado actividad neta para los isótopos radiactivos naturales y en algunos casos una actividad de nivel muy bajo de Cs-137 asociada al *fallout*. En el caso de las aguas, solo en una instalación se detectó la presencia de Rn-222. Y en el caso de los vegetales solo se registra actividad de K-40.

Además de las actividades netas, se han calculado los límites de detección de los diferentes isótopos ya que estos valores se pueden utilizar como valores de referencia por debajo de los cuales deberían estar estos isótopos en una posible fase de recuperación.

4. Conclusiones

En resumen, podemos concluir que el LARAM ha diseñado, construido y puesto a punto un sistema de medición y análisis *in situ* para medidas de radiactividad gamma que puede ser empleado para realizar medidas de emisores gamma rápidas en campo en el caso de accidente radiológico. Además, se ha elaborado un procedimiento de caracterización del entorno de las instalaciones radiactivas de la Comunitat Valenciana con el objetivo de elaborar una base de datos del fondo radiactivo ambiental de cada zona para tener unos valores de referencia en caso de recuperación de la zona tras una emergencia radiológica.

5. Referencias

- [1] S. Apikyan, D. Diamond y R. Way, *Prevention, Detection and Response to Nuclear and Radiological Threats*, Springer 2008.
- [2] «BOE» núm. 260, de 29 de octubre de 2022, páginas 148140 a 148149. Sección III. Otras disposiciones. Ministerio de Ciencia e Innovación. BOE-A-2022-17715.

Agradecimientos

T. Cámara, V. Delgado, J. Díaz, C. Roldán.

Financiamientos recibidos: Convenio PVRE entre la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias (AVSRE) de la Generalitat Valenciana (GVA) y la Universitat de València (UV).

EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE ^{137}Cs EN LA ATMÓSFERA SUPERFICIAL DEL ÁRTICO SUECO

Pilar Santos Cárdenas¹

Resumen

El Ártico se caracteriza por su alta vulnerabilidad a los contaminantes atmosféricos debido a su entorno único y especial, así como al clima extremo y frío que se da en esta región. En el medio ambiente del Ártico se han detectado indicios de contaminación causada por radionúclidos de origen antropogénicos, como ^{137}Cs , provenientes de actividades industriales, accidentes nucleares y pruebas de armas nucleares. Dado que las fuentes locales de contaminación en el Ártico son limitadas, esta área es una zona indicativa de contaminantes transportados por las masas de aire desde orígenes remotos, y acumulados finalmente vía deposición húmeda o seca en latitudes más bajas. Los aerosoles atmosféricos transportados por las masas de aire constituyen una de las vías principales de transporte de contaminantes a las zonas continentales del Ártico, por lo que, el monitoreo de los niveles de radionúclidos antropogénicos presentes en la atmósfera superficial del Ártico sigue siendo crucial para preservar y proteger tanto al medio ambiente como a las poblaciones que habitan la región ártica.

En el presente estudio se analiza la evolución temporal (2012–2022) de la concentración de actividad de ^{137}Cs en la atmósfera superficial del Ártico sueco, junto con la influencia que las masas de aire ejercen en su evolución temporal. En el periodo de estudio, la concentración de actividad media de ^{137}Cs encontrada en los aerosoles atmosféricos y en el agua de lluvia fue de $0,18 \pm 0,26 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ y $6,84 \pm 0,26 \text{mBq}/\text{m}^2$, respectivamente.

Palabras clave: aerosoles, radionúclidos antropogénicos, Cs-137.

1. Introducción

El Ártico se caracteriza por un clima severo con variaciones extremas de las horas de luz y la temperatura. La flora y fauna del Ártico han desarrollado adaptaciones específicas a esta climatología extrema, aunque dichas adaptaciones

¹ Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental Departamento Química Inorgánica, Universidad de Granada.

pueden, en algunos casos, aumentar su sensibilidad y vulnerabilidad a las actividades antropogénicas. Su atmósfera contiene cantidades relativamente pequeñas de contaminantes en comparación con otros reservorios como: el suelo polar, sedimentos y agua. Sin embargo, el rápido movimiento de las masas de aire la convierte en una vía importante para la entrada de contaminantes al Ártico (AMAP 1997).

Los movimientos de masas de aire son una de las rutas de transporte más importantes de entrada de contaminantes en el Ártico (Zhang et al., 2018), por lo que el monitoreo de los niveles de actividad de radionucleidos antropogénicos en su atmósfera superficial sigue siendo crucial para preservar y conservar este entorno único del planeta. Dado que las fuentes locales dentro del Ártico son limitadas, esta área se considera una zona indicativa de contaminantes provenientes de diferentes regiones del planeta, los cuales son transportados a larga distancia y depositados finalmente vía húmeda y/o seca en latitudes más bajas.

Además de la radiación natural existente, las actividades humanas han añadido radionucleidos antropogénicos al entorno Ártico, los cuales han sido detectados, a niveles de trazas. Por tanto, los niveles de radiactividad artificial son inferiores a las concentraciones de actividad atmosférica causadas por los radionucleidos naturales.

La principal fuente antropogénica de estos radionucleidos se debe al uso de armas nucleares, seguida de las emisiones rutinarias en las plantas europeas de reprocesamiento del combustible nuclear, y al accidente de Chernóbil (AMAP 2010). Tras el desastre de Chernóbil (26 de abril de 1986), Suecia fue una de las zonas más afectadas por este accidente nuclear. Por ello, este trabajo se va a centrar en el análisis de los datos del monitoreo llevado a cabo en la estación de Kiruna situada al norte de Suecia y perteneciente a la región ártica.

Por tanto, el objetivo central de este estudio es analizar y documentar la evolución temporal y espacial de los niveles de ^{137}Cs en la atmósfera superficial del Ártico sueco, identificando las principales fuentes de emisión y los factores ambientales que más influyen en su dispersión y deposición. Este estudio busca proporcionar una comprensión más detallada de la dinámica de ^{137}Cs en esta región, contribuyendo a la evaluación de los posibles riesgos radiológicos en la zona.

2. Materiales y métodos

2.1 Descripción del periodo, lugar de muestreo y mediciones

La estación de Kiruna situada al norte de Suecia está situada a unos 145 kilómetros al norte del Círculo Polar Ártico (67,84°N, 20,42°E, 415m) pertenece a una de las seis estaciones del programa de vigilancia radiológica de la atmósfera y el medio terrestre llevado a cabo en Suecia. La Agencia Sueca de Investigación de Defensa (FOI) es la responsable de dicho programa de vigilancia radiológica ambiental. Para el monitoreo de los aerosoles atmosféricos se filtraron 1000 m³/h de aire a través de filtros de fibra de vidrio (HB5773), obteniéndose un total de 574 valores en el periodo comprendido entre 2012 y 2022. Se tomaron muestras semanales de cada estación tomando 3/4 de cada filtro (1/4 del filtro se conserva) y comprimiéndolos juntos en un disco (60 mm de diámetro y 13 mm de grosor). Estas muestras se miden 3-4 días después del muestreo, por un espectrómetro gamma multicanal con detectores de germanio de alta pureza (HPGe). Por otro lado, no se ha encontrado una correlación estadísticamente significativa, en el estudio entre el comportamiento de los aerosoles con ⁷Be y los parámetros meteorológicos de la zona (temperatura, presión, % humedad relativa y velocidad del viento).

2.2 Datos de trayectorias y modelo utilizando la función de la Contribución de Fuente Potencial Ponderada (PSFC).

En la atmósfera ártica, la presencia, acumulación y dispersión de aerosoles dependen principalmente de las corrientes de convección, que son provocadas por las distintas masas de aire que llegan a la zona, del origen de las mismas, camino seguido y de las condiciones meteorológicas locales. Así, los radionucleidos adheridos a la superficie del aerosol están sujetos a las mismas condiciones atmosféricas que los aerosoles de la zona. Por esta razón, en este estudio se han usado varios modelos y métodos para identificar los orígenes y trayectorias seguidas por las masas de aire que podrían influir en los niveles de radiactividad detectados (Berriban et al., 2022), especialmente en las concentraciones de ¹³⁷Cs. Para ello, se va a hacer un análisis del recorrido regresivo realizado por las masas de aire hacia el Ártico, punto de estudio, conocido con el nombre Retro-trayectoria, y que es una herramienta muy útil para analizar los fenómenos de transporte de las masas de aire y determinar el origen de las mismas (Dutton, 1986).

El procedimiento se resume a continuación:

- **Análisis de retrotrayectorias**

Para este estudio se ha usado el Modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, versión 4.9), para modelar el transporte de las masas de aire (Draxler y Hess, 1997). La base de datos meteorológicos usados como entrada a HYSPLIT ha sido obtenida a través de la página web de HYSPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). HYSPLIT es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory-ARL) y de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration – NOAA) de Estados Unidos. Las Retro-trayectorias 3D calculadas de 96 h utilizando el modelo HYSPLIT, para cada día, a dos altitudes, 500 y 2000 m, (Berriban et al., 2022).

- **Agrupación de masas de aire**

Después de generar las retrotrayectorias individuales de las masas de aire se ha realizado un análisis completo de agrupamiento exclusivo de tipo K-means, para definir los cluster, utilizando la herramienta Clustering (Análisis de Agrupamiento de Trayectorias) de HYSPLIT (PN et al., 2006). Con objeto de agrupar las trayectorias en grupos homogéneos denominados cluster, con orígenes o patrones de circulación similares a los niveles estudiados.

- **Modelo de Función de Contribución de Fuente Potencial (PSCF)**

A continuación, se ha aplicado el Modelo PSCF (Potential Source Contribution Function) a los datos en el percentil 75 de las concentraciones medidas, utilizándose la versión (1.2.2.6) del software TrajStat basado en el Sistema de Información Geográfica (GIS) para el modelado de la calidad del aire y la dispersión atmosférica. A partir de este modelo estadístico se obtiene información fiable de la fuente responsable de los aerosoles con ^{137}Cs transportados por las masas de aire identificando, así, la fuente origen de las mismas.

3. Resultados y discusión

3.1 Evolución de la concentración de actividad de ^{137}Cs ($\mu\text{Bq}/\text{m}^3$) semanalmente en el periodo comprendido 2012-2022

La figura 1 presenta la evolución semanal de la concentración de actividad de ^{137}Cs del periodo estudiado. Se obtuvo un total de 574 datos, de los cuales unos 225 valores están por encima del límite inferior de detección (LID) y por tanto presentan actividad. El rango de actividad encontrado está comprendido entre 0,1 y 13,6 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ como máximo, con un valor medio de concentración

de actividad del orden de $0,19 \pm 0,85 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$. En dicha figura, se observan dos picos de mayor actividad, uno de ellos, es el pico del mes de abril de 2013, con un valor de actividad $13,6 \pm 2 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ el cual, según los informes del FOI, es debido a un incidente que tuvo lugar en una fábrica situada al este de Moscú, en donde un metal que contenía una fuente de ^{137}Cs se fundió accidentalmente (Söderström et al., 2013), y probablemente sea la causa de la mayor concentración de ^{137}Cs encontrada en esa fecha en Kiruna. El segundo pico que destaca en actividad de ^{137}Cs ocurre en abril de 2019, en donde se produjo un aumento de los niveles de ^{137}Cs encontrado en los filtros. Este incremento es causado por la llegada al Ártico de partículas de polvo procedentes de las tormentas de arena del desierto del Sahara (Elmgren et al. 2019). El resto de los valores se distribuyen de forma aleatoria entre $0,05$ y $3,87 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, cerca del nivel de fondo.

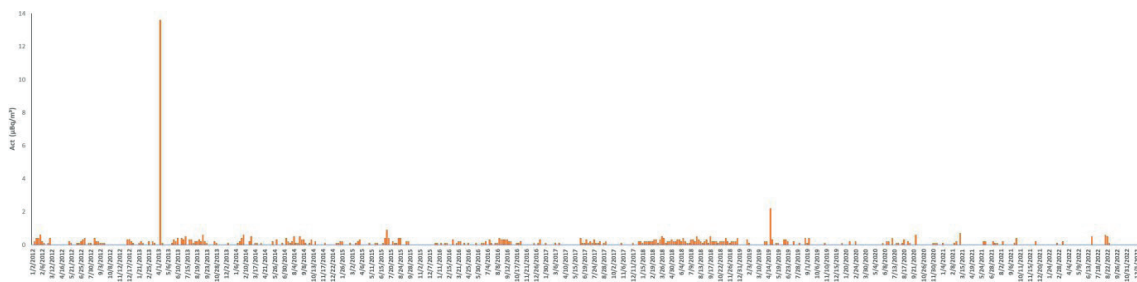


Figura 1. Concentración de actividad de ^{137}Cs en el periodo 2012-2022.

En las figuras 2 y 3, se han representado los niveles de actividad mensual y anual de ^{137}Cs presentes en las muestras de aerosoles analizadas. Pudiéndose observar que en los meses de invierno (noviembre, diciembre, enero, y febrero) las concentraciones de actividad son menores debido a que en esa época del año la cantidad de precipitaciones es mayor, la cual ejerce un efecto de lavado en la troposfera baja arrastrando, transportando y finalmente depositando los aerosoles en suspensión de la atmósfera al suelo, este efecto se acentúa en caso de nieve y en zonas con precipitaciones abundantes y regulares como el caso de Kiruna. En dicha figura se observa que los valores más altos corresponden a meses de verano en donde la cantidad de lluvias es menor, las temperaturas más altas por lo que las corrientes de convección son mayores.

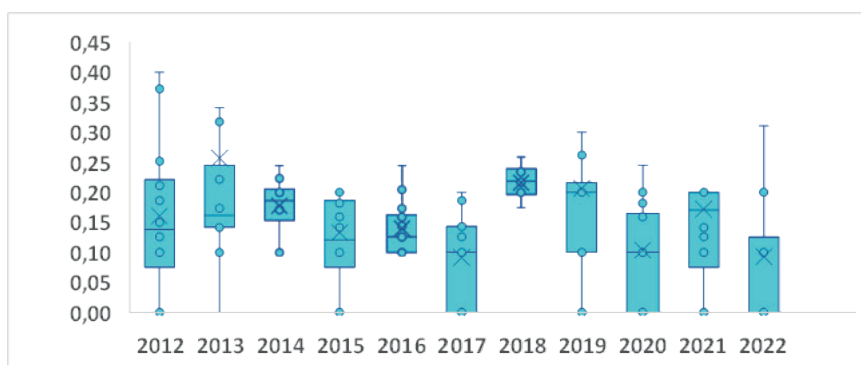


Figura 2. Estudio anual de los niveles de actividad de ¹³⁷Cs.

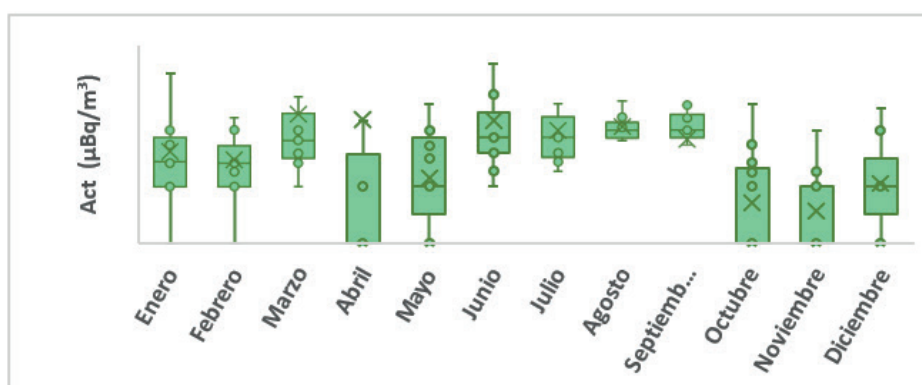


Figura 3. Estudio mensual de los niveles de actividad de ¹³⁷Cs.

3.1 Modelo PSFC

Con objeto de conocer el origen de las masas de aire transportadoras de los aerosoles asociados al ¹³⁷Cs en la atmósfera superficial de la zona del Ártico estudiada, se representan en las figuras 4 y 5 los resultados obtenidos de aplicación de este modelo PSFC. En los gráficos de PSFC, los colores (azul a rojo) representan la probabilidad condicional de que una celda sea una fuente de concentración de ¹³⁷Cs por encima del valor del percentil 75. En este análisis se han omitido las semanas con valores por debajo del LID, y los valores extremos, que podrían ser considerados como *outliers*, y fueron excluidos del análisis para evitar posibles anomalías en el modelo.

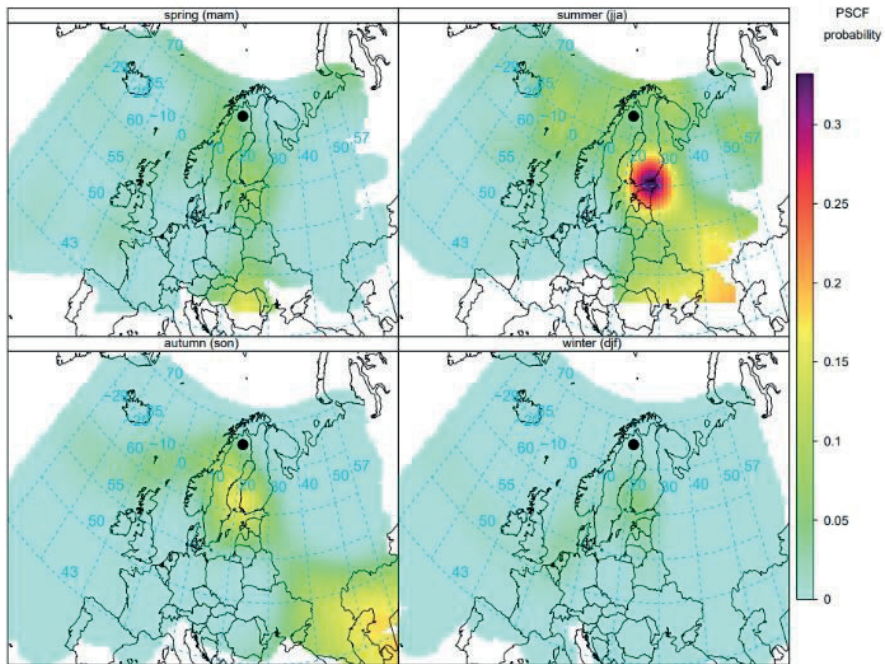


Figura 4. PSCF a 500 m sobre el punto de muestreo.

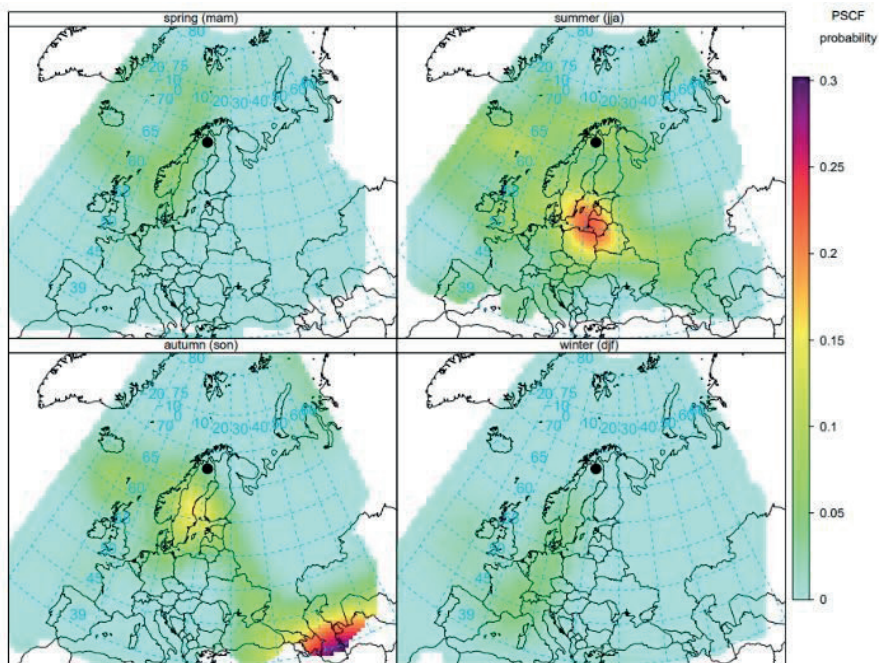


Figura 5. PSCF a 2000 m sobre el punto de muestreo

En las figuras 4 y 5 se puede observar que, tanto en el análisis realizado a 500 m, como a 2000 m de altitud, las masas de aire presentan el mismo comportamiento. Los niveles de mayor actividad de ^{137}Cs , para ambas altitudes estudiadas, siguen el orden: verano (2) > otoño (3) > primavera (1) > invierno (4) para todos los años estudiados, este hecho se debe a las mayores temperaturas, mayor turbulencia en la atmósfera superficial, durante estos meses de verano, así como a la menor cantidad de lluvia y ausencia de nieve en ellos. Por otro lado, los colores son más intensos (valores más altos de PSCF), cuando el estudio se hace durante los meses de verano y a 500 m de altitud, confirmando la probable resuspensión del suelo de las zonas contaminadas por Chernóbil, como responsables de la deposición final del ^{137}Cs en el suelo de Kiruna, ya que el material radiactivo en el accidente se dispersó sobre más de 140 000 kilómetros cuadrados del territorio de Ucrania, Bielorrusia y Rusia.

4. Conclusiones

Este trabajo estudia la evolución temporal de las concentraciones de actividad de ^{137}Cs presentes en los aerosoles atmosféricos encontrados y medidos en Kiruna, Suecia, en el periodo 2012-2022, y analiza e identifica las posibles causas de la presencia de este isótopo antropogénico en esta región, utilizando análisis de retrotrayectorias. Basándose en el análisis realizado, se puede concluir que según el estudio del modelo PSCF, los resultados obtenidos provienen de la resuspensión del suelo de las zonas contaminadas por Chernóbil. El impacto de estas masas de aire en la zona de estudio es más probable durante los meses de julio-agosto-septiembre, donde los aerosoles asociados al ^{137}Cs se depositan con mayor frecuencia, debido principalmente a la escasez de lluvia o nieve, así como a las mayores temperaturas y turbulencia en Kiruna, Suecia, durante estos meses. Además de las variaciones de actividad del ^{137}Cs , en este periodo de estudio se puede deducir el comportamiento estacional de los aerosoles en la atmósfera superficial sueca.

5. Referencias

- AMAP, 1997. AMAP assessment 1997: Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report (AMAP) (Oslo, Norway).
- AMAP, 2010. AMAP assessment 2009: radioactivity in the Arctic. In: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) (Oslo, Norway).
- Berriban, I., Azahra, M., Chham, E., Ferro-García, M. A., Milena-Pérez, A., Nouayti, A., Orza, J. A. G., Brattich, E., Tositti, L. PSCF and CWT methods as a tool to identify potential sources of ^7Be and ^{210}Pb aerosols in Granada, Spain. *J Environ Radioact* (2022) 251-252.

- Draxler, R., Hess, G., 1997. Description of the Hysplit_4 Modeling System Noaa Tech. Memo. ERL ARL-224. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, p. 24.
- Elmgren K., Hellesen C., Goliath M., Karlkvist L., Kastlander J., Olsson H. and Söderström C. Radionuclide particles in ground level air in Sweden during 2019. FOI.
- Pn, T., Steinbach, M., Kumar, V., 2006. Introduction to Data Mining.
- Söderström C., Kastlander J., Meister M., Tooloutalaie N. Radionuclide particles in ground level air in Sweden during 2013. FOI.
- Zhang, W., Sadi, B., Rinaldo, C., Chen, J., Spencer, N., Ungar, K. Evaluation of mean transit time of aerosols from the area of origin to the Arctic with $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ daily monitoring data. *J Environ Radioact* 188 (2018) 79–86.
- Zhang, W., Paatero, J., Leppänen, A., Møller, B., Jensen, L., Gudnason, K., Sofiev, M., Anderson, P., Sickel, M., Burakowska, A., Kubicki, M., Anderson, A. Evaluation of ^{137}Cs , ^{133}Xe and ^3H activity concentrations monitored in the Arctic atmosphere. *J Environ Radioact* 253–254 (2022).

Agradecimientos

A mis directores de tesis el Dr. Francisco García Piñero y la Dra. Esther Bailón García, a los miembros del grupo de investigación, la Dra. M^a Ángeles Ferro García, Dr. Francisco Carrasco Marín, y al Dr. Essaid Chham por sus aportaciones a este trabajo. También quiero agradecer al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), al Instituto Sueco de Física Espacial (IRF) y a la Agencia Sueca de Investigación de Defensa (FOI).

ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA A ORGANISMOS INDICADORES EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS EN CLIMA MEDITERRÁNEO

Ana María Gata Jaramillo¹

Resumen

La evaluación de la protección radiológica del medio ambiente depende de los parámetros de transferencia, los cuales dependen del ecosistema considerado. En la bibliografía, predominantemente, se encuentran datos de concentraciones correspondientes a zonas templadas y árticas, sin embargo, los datos para ecosistemas mediterráneos son muy escasos y, en particular para el medio acuático. Además, el hecho de que la concentración de radionucleidos artificiales en estos climas sea baja, hace que frecuentemente no se posea actividad neta para poder calcular los parámetros de transferencia.

En el presente estudio, se ha intentado solventar este problema mediante el análisis de los elementos estables presentes en estos ecosistemas que, además de ser químicamente equivalentes, pueden facilitar la obtención de los coeficientes de transferencia a organismos indicadores. De esta forma, se seleccionaron dos ecosistemas de clima mediterráneo, bien diferenciados, como son los embalses de Arrocampo (Almaraz) y del Jerte (Plasencia). En ellos se tomaron muestras del medio acuático y organismos indicadores. Se midieron en las muestras isótopos estables y radiactivos de Pb, Sr, Cs y Co mediante ICP-MS y, se comparó la medida de estos elementos estables con la medida de los isótopos radiactivos de estos mismos elementos, medidos mediante técnicas de espectrometría. Finalmente, se analizaron los factores de transferencia del agua a los organismos indicadores. Los resultados indican que la acción combinada de las dos metodologías empleadas proporciona una información muy completa para la caracterización de ecosistemas mediterráneos.

Palabras clave: Ecosistemas mediterráneos, organismos indicadores, medio acuático, coeficientes de transferencia.

¹ LARUEX, Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Extremadura, Avda. Universidad, s/n, 10003, Cáceres, España.

1. Introducción

En función del ecosistema que se considere, los parámetros de transferencia utilizados para la evaluación de la protección radiológica del medio ambiente son diferentes, siendo frecuentemente específicos para dicho ecosistema. La información recogida en la bibliografía está basada, sobre todo, en datos recogidos para zonas templadas y árticas, siendo escasa en el caso del clima mediterráneo y acuático.

Para este estudio se seleccionaron dos ecosistemas acuáticos de agua dulce diferentes de clima mediterráneo, concretamente en Extremadura, donde se encuentran los embalses del Jerte y Arrocampo. El embalse del Jerte está localizado en Plasencia, proviniendo su agua almacenada del río Jerte, en la cuenca hidrográfica del Tajo. En esta zona predominan localidades de tamaño medio, y muy pocos efluentes industriales. Sin embargo, predomina el cultivo intensivo, principalmente de cerezos.

Por su parte, el embalse de Arrocampo se localiza en el noreste de la provincia de Cáceres y sus aguas proceden del río Tajo. Este embalse tiene como misión principal la refrigeración de la central nuclear de Almaraz (Cáceres), por lo que sus características son diferentes a las de cualquier otro embalse de la región, ya que la refrigeración provoca que la temperatura del agua aumente unos 2 - 5 °C y, además, la continua oxigenación del agua favorece la concentración de nutrientes, por lo que en algunas de sus orillas crece una densa vegetación. El río Tajo está influenciado a lo largo de su recorrido por diferentes actividades como son la humana, agrícolas, ganaderas o industriales.

Los radionúclidos que se eligieron para este estudio fueron ^{90}Sr , $^{58,60}\text{Co}$ y $^{134,137}\text{Cs}$ debido a que son artificiales que pueden proceder de centrales nucleares, y son los que mayor impacto presentan a lo largo del tiempo; y los naturales $^{210,214}\text{Pb}$. Sin embargo, la concentración de estos radionucleidos artificiales es tan escasa en estos climas que en la mayoría de los casos no poseen actividad neta para poder calcular los coeficientes de transferencia. Este problema se ha intentado solventar en este estudio mediante el análisis de los correspondientes elementos estables (Sr, Co, Cs y Pb) presentes en estos ecosistemas. De manera que, como son químicamente equivalentes, conociendo sus coeficientes de transferencia y sus comportamientos se podría realizar una primera aproximación al comportamiento de sus isótopos radiactivos.

2. Materiales y métodos

Se analizaron tres tipos de muestras: agua y dos organismos indicadores (juncos y carpas) de ambos embalses durante el período de verano porque es donde mayor actividad hay en un ecosistema. Cada muestra se analizó por triplicado.

El análisis de elementos estables fue llevado a cabo mediante ICP-MS, usando un equipo Nexlon 350X de Perkin Elmer con analizador de masas cuadrupolo. Para ello, se prepararon las rectas de calibrado correspondientes. En el caso de las aguas, el método de medida elegido fue el Standard y el patrón interno de referencia utilizado el Sc. Para las carpas y los juncos el patrón interno elegido fue el Ge y para eliminar las interferencias poliatómicas el instrumento se configuró mediante discriminación de energía cinética (modo KED) con una celda de colisión de gas de helio. Los radionucleidos $^{212,214}\text{Pb}$, $^{58,60}\text{Co}$ y $^{134,137}\text{Cs}$ fueron determinados mediante espectrometría gamma, usando un detector HP (Ge) tipo n con una eficiencia relativa del 25 %. El ^{90}Sr por su parte se midió mediante contadores proporcionales de flujo de gas, previa separación radioquímica con resinas de intercambio iónico, en la que finalmente se mide el equilibrio ^{90}Y y ^{90}Sr a los 21 días.

3. Resultados

a. Aguas

En primer lugar, los resultados obtenidos para las aguas mostraron que los radionúclidos analizados se encontraron por debajo de su límite de detección (del orden de mBq/L), a excepción del ^{90}Sr (concentraciones obtenidas entre $2,2 \cdot 10^{-3}$ y $4,0 \cdot 10^{-3}$ Bq/L para Arrocampo, y entre $1,7 \cdot 10^{-3}$ y $7,2 \cdot 10^{-3}$ Bq/L para Jerte). Además, también se obtuvieron concentraciones para ^{40}K (Arrocampo entre 0,31 y 0,44 Bq/L y para Jerte $3,1 \cdot 10^{-2}$ y 0,1 Bq/L). Tras la medida de sus análogos estables, se vio que ocurría lo mismo, es decir, eran todos menores del límite de cuantificación, del orden de 50 ppt, a excepción del ^{88}Sr estable. De esta forma, el estroncio es el único elemento a partir del cual se pueden calcular los coeficientes de transferencia agua-organismo indicador, $\text{CR}_{\text{wo-water}}$.

Por otra parte, se determinó la presencia de otros elementos mayoritarios, alcalinos como el Na y K y alcalinotérreos como el Ca y Mg (Figura 5. Concentraciones de elementos estables, alcalinos y alcalinotérreos obtenidas por ICP-MS en muestras de agua.). Estos últimos prácticamente inexistentes en el río Jerte. El hecho de que haya más concentración en Arrocampo justifica la mayor conductividad de las aguas de Arrocampo respecto a las de Jerte.

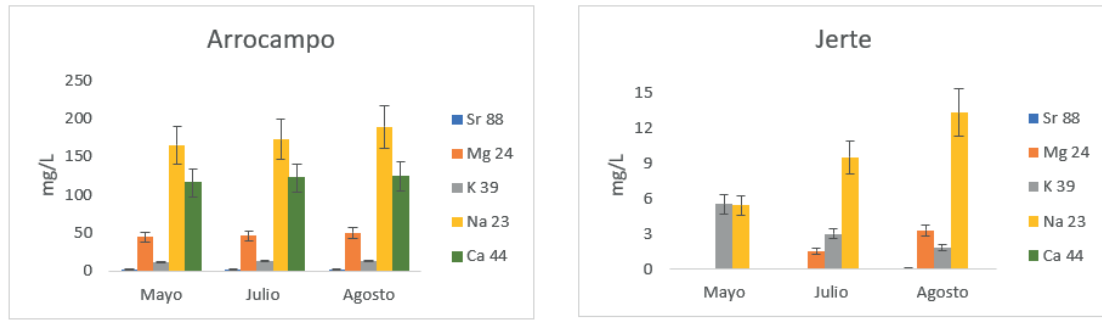


Figura 5. Concentraciones de elementos estables, alcalinos y alcalinotérreos obtenidas por ICP-MS en muestras de agua.

b. Carpas

Se determinaron los mismos isótopos estables y radiactivos en las carpas, diferenciando tres partes: piel, lomo y cabeza y espinas. La concentración en el organismo entero (*wo*, *whole organism*) se hizo mediante la media ponderada en función del peso, para así poder calcular los coeficientes de transferencia agua-carpa. Los radionucleidos artificiales presentaron el mismo comportamiento que en las aguas (concentraciones menores al límite de detección, alrededor de 0,1 Bq/Kg fresco). Sin embargo, se pudieron cuantificar sus análogos estables, alcalinos y alcalinotérreos.

Los coeficientes de transferencia agua-carpa ($CR_{wo-water}$) presentados en la tabla 1, fueron calculados para el Ca, Sr, Na y K con la ecuación 1. El resto de los elementos estudiados en las aguas, tal y como se ha comentado anteriormente, eran inferiores a sus límites de detección. Los datos se compararon con los valores procedentes de la experiencia y recogidos en diferentes Handbooks [1,2] para climas templados y referidos a cada elemento. Se observó que todos los datos están dentro de los intervalos, siempre en la parte inferior de estos. En la tabla 2 se presentan los valores medios e intervalos de los $CR_{wo-water}$ para carpas en climas templados [1].

$$CR_{wo-water}(L/kg) = \frac{[elemento]_{carpa} (Bq/kg fresco)}{[elemento]_{agua} (Bq/L)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Tabla 1. Coeficientes de transferencia agua-carpa, $CR_{wo-water}$

| Localización | Muestreo | ⁴⁴ Ca (L/Kg) | ⁸⁸ Sr (L/Kg) | ²³ Na (L/Kg) | ³⁹ K (L/Kg) |
|--------------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Arrocampo | Mayo | 182 | 53 | 73 | 5436 |
| | Julio | 139 | 34 | 12 | 220 |
| | Agosto | 79 | 21 | 6 | 246 |
| Jerte | Mayo | - | 4597 | 241 | 692 |
| | Julio | - | 932 | 131 | 113 |
| | Agosto | - | 530 | 87 | 1958 |

Tabla 2. Valor medio y rango de valores de $CR_{wo-water}$ para carpas en climas templados.

| | Ca (L/Kg) | Sr (L/Kg) | Na (L/Kg) | K (L/Kg) |
|-------------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| Valor medio | 1400 | 890 | 190 | 4000 |
| Intervalo | 16 - 1600 | 3,8 - 120000 | 2 - 980 | 570-15000 |

Además, se estudió la distribución porcentual de los elementos alcalinos y alcalinotérreos dentro de las distintas partes de la carpa (Figura 6. Distribución de elementos alcalinos Na, K y Cs en las tres partes de las carpas analizadas. En el eje y se representa el valor porcentual de las concentraciones halladas. y Figura 7. Distribución de elementos alcalinotérreos Ca, Sr, Ba y Mg en las tres partes de las carpas analizadas. En el eje y se representa el valor porcentual de las concentraciones.). En el caso de los alcalinos se observa una distribución más homogénea. En el caso de los alcalinotérreos, ambos sitios presentan la misma tendencia. Los alcalinotérreos Sr y Ca tienen un comportamiento similar, habiendo un mayor porcentaje en piel y cabeza debido, posiblemente, a funciones estructurales que presentan.

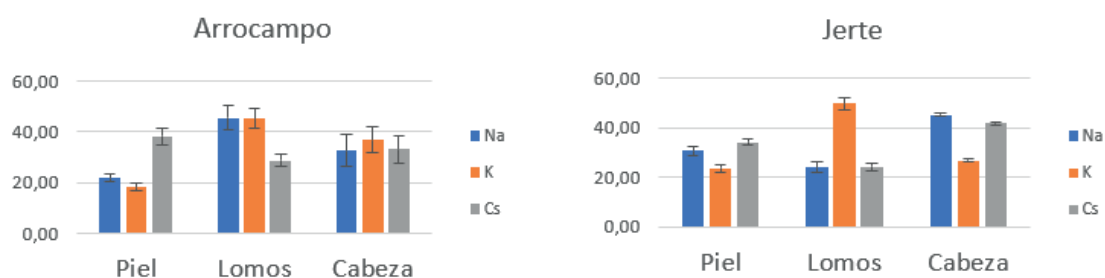


Figura 6. Distribución de elementos alcalinos Na, K y Cs en las tres partes de las carpas analizadas. En el eje y se representa el valor porcentual de las concentraciones halladas.

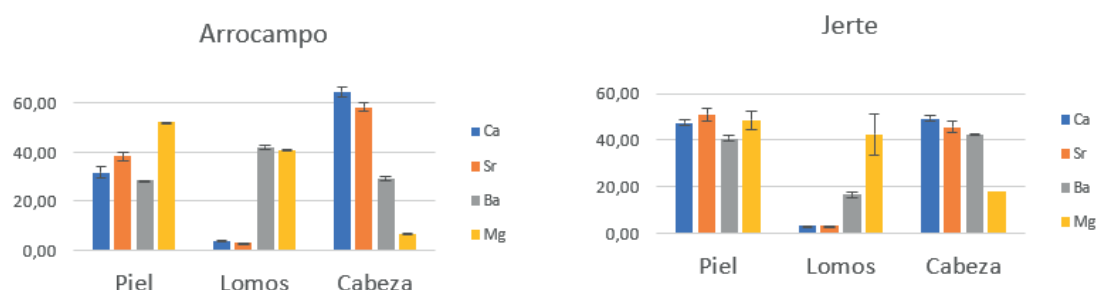


Figura 7. Distribución de elementos alcalinotérreos Ca, Sr, Ba y Mg en las tres partes de las carpas analizadas. En el eje y se representa el valor porcentual de las concentraciones.

c. Juncos

En el caso de los juncos, el otro organismo indicador, y a diferencia los resultados anteriores, se pudieron cuantificar en algunos casos el ^{214}Pb (en Arrocampo entre 0,44 y 1,9 Bq/Kg, y en Jerte entre 2 y 16 Bq/Kg) y el ^{60}Co (en Arrocampo 0,15 Bq/Kg). Sin embargo, no se pudieron utilizar para el cálculo de los $\text{CR}_{\text{wo-water}}$ al ser en el agua inferiores a sus límites de detección.

Se calcularon los coeficientes de transferencia agua-junco con la ecuación 2 para los mismos elementos (tabla 3), y se compararon con los reportados por la IAEA [1] para plantas vasculares (tabla 4). Como puede observarse, los $\text{CR}_{\text{wo-water}}$ para juncos muestran el mismo comportamiento que los calculados para las carpas, es decir, se encuentran en el extremo bajo de los intervalos para los distintos elementos.

$$\text{CR}_{\text{wo-water}}(\text{L/kg}) = \frac{[\text{elemento}]_{\text{junco}} (\text{Bq/kg fresco})}{[\text{elemento}]_{\text{agua}} (\text{Bq/L})} \quad \text{Ecuación 2}$$

Tabla 3. Coeficientes de transferencia agua-junco, $CR_{\text{wo-water}}$

| Localización | Muestreo | ^{44}Ca (L/Kg) | ^{88}Sr (L/Kg) | ^{23}Na (L/Kg) | ^{39}K (L/Kg) |
|--------------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Arrocampo | Mayo | 39 | 18 | 10 | 277 |
| | Julio | 55 | 31 | 12 | 217 |
| | Agosto | 71 | 41 | 14 | 179 |
| Jerte | Mayo | - | 405 | 43 | 631 |
| | Julio | - | 239 | 247 | 2852 |
| | Agosto | - | 134 | 151 | 3304 |

Tabla 4. Valor medio y rango de valores de $CR_{\text{wo-water}}$ para plantas vasculares en climas templados.

| | Ca (L/Kg) | Sr (L/Kg) | Na (L/Kg) | K (L/Kg) |
|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Valor medio | 200 | 180 | 46 | - |
| Intervalo | 20 - 440 | 17 - 4400 | 6,9 - 140 | - |

4. Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegó es que en ocasiones se detectó actividad neta en Arrocampo para algunos radionucleidos. Además, es factible el uso de elementos estables para ver cómo se distribuirían los radionucleidos dentro de organismos indicadores. Por otra parte, se pudo estimar los coeficientes de transferencia agua-organismo indicador para climas mediterráneos, aunque haya veces que los radionucleidos en el agua sean inferiores al LID y, por tanto, estos no se pudieron obtener. Además, los coeficientes de transferencias calculados fueron compatibles con el rango que queda recogido por la IAEA, aunque siempre se encuentren en el extremo más bajo del intervalo.

5. Referencias

- [1] I. Tecdoc, Handbook of parameter values radionuclide transfer to wildlife, *IAEA TRS 479*, p. 228, 2014.
- [2] S. Sheppard, Review of “Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments”, *IAEA TRS 472*, vol. 102, nº 2, 2011.

Agradecimientos

A mis directores de tesis Fco. Javier Guillén Gerada y Alejandro Salas García.
Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el CSN a través del proyecto “Regulación de la Evaluación del Impacto Radiológico Ambiental” y la Junta de Extremadura con su apoyo financiero al grupo de investigación LARUEX (FQM001).

PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE DATACIÓN DE SEDIMENTOS ANTÁRTICOS POR C-14 EN LA INSTALACIÓN “CARBONUS” DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Anxo Rodríguez Álvarez¹

Resumen

Además de su aplicación en disciplinas como paleontología, arqueología, antropología y estudios ambientales, la técnica de datación por C-14 desempeña un papel crucial en la investigación de los ciclos oceánicos y el cambio climático. Los testigos de sedimentos oceánicos sirven como registros tanto de los organismos vivos presentes como de las condiciones químicas en el momento de la sedimentación. Los sedimentos antárticos se caracterizan por tener concentraciones muy bajas de carbono inorgánico, lo que requiere el uso del carbono orgánico para la datación por ^{14}C . CARBONUS es la nueva instalación del Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación (LRI-D) de la Universidad de Salamanca, que cuenta con un laboratorio limpio para la preparación de muestras y un espectrómetro de masas con acelerador (AMS) modelo MICADAS, que utiliza la aceleración de iones de carbono y la separación isotópica mediante imanes para medir con alta precisión los valores de la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, equivalentes a una antigüedad de hasta 50 000 años. El objetivo de este trabajo es optimizar el método de preparación y medida de blancos sólidos a partir de carbono orgánico, con el fin de obtener una datación fiable y precisa de un testigo de sedimento marino antártico. Esto implica adaptar el pretratamiento de los sedimentos a las características de los antárticos, desarrollar estrategias para la extracción y grafitización del CO_2 , optimizar las medidas en el AMS y analizar los resultados obtenidos. Se han empleado materiales de referencia, estándares de intercomparación y muestras de sedimento marino del margen ibérico con edades conocidas proporcionadas por el ETH, así como las muestras del testigo sedimentario antártico. La validez del método implementado se ha confirmado mediante la medición de los estándares y las muestras de sedimentos de edades conocidas. Así, tras la puesta a punto del AMS, se reportan los primeros resultados de edades de muestras analizadas en la instalación CARBONUS del LRI-D.

¹ Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación (LRI-D), Universidad de Salamanca.

Paralelamente, se ponen de manifiesto las principales diferencias procedimentales entre los análisis de la radiactividad ambiental y los análisis conducentes al cálculo de edades por C-14.

Palabras clave: Espectrometría de masas con acelerador; carbono orgánico; radiocarbono; grafitización; Antártida.

1. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es desarrollar un método de datación de la materia orgánica de sedimentos marinos mediante ^{14}C , utilizando blancos sólidos. Para lograrlo, es necesario preparar las muestras, medir la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y posteriormente comparar los resultados obtenidos. La segunda fase consiste en la optimización del método, lo que implica obtener resultados reproducibles con otros laboratorios y reducir el fondo del sistema.

2. Introducción

El ^{14}C es un radionucleido cosmogénico, es decir, se genera a partir de la interacción de los rayos cósmicos con la atmósfera, concretamente cuando los neutrones térmicos secundarios interactúan con el nitrógeno atmosférico (^{14}N), formando ^{14}C . Existen tres isótopos naturales del carbono: ^{12}C (99% de abundancia), ^{13}C (1%) y ^{14}C , cuya abundancia actual es de aproximadamente 10^{-10} %. El ^{14}C es radiactivo y se desintegra mediante emisión β^- a ^{14}N , con un periodo de semidesintegración de 5700 años.

3. Datación por carbono-14

El ^{14}C formado en la atmósfera se oxida rápidamente a CO_2 y se distribuye por los distintos reservorios de la Tierra. En la biosfera, se acumula en plantas y animales, ya que las plantas lo adquieren mediante la fotosíntesis, y así entra en la cadena trófica. En el medio marino, se incorpora a través de la formación de ácidos carbónicos, que luego dan lugar a carbonatos, presentes en las conchas de organismos marinos.

Mientras los organismos están vivos, su relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es aproximadamente igual a la actual. Sin embargo, al morir, el ^{14}C se desintegra siguiendo la ley de desintegración radiactiva. Este método, desarrollado por Willard Libby en 1950, le valió el Premio Nobel de Química en 1960.

Para datar utilizando ^{14}C , es necesario conocer la concentración inicial de este isótopo en el momento de la muerte del organismo. Sin embargo, la concentración de ^{14}C ha fluctuado a lo largo del tiempo debido a causas naturales (variaciones en el campo magnético terrestre y la actividad solar) y antropogénicas (como la quema de combustibles fósiles y las pruebas nucleares de mediados del siglo XX).

La definición del año 1950 como punto de referencia (año 0 B.P.) se debe a la primera publicación de Libby y la necesidad de corregir las variaciones de ^{14}C con el tiempo. Para ello, se utilizan curvas de calibración que relacionan la concentración de ^{14}C en muestras de edades conocidas. Estas curvas varían según el reservorio (terrestre o marino) y el hemisferio (norte o sur). En muestras marinas, además, es necesario aplicar correcciones adicionales por el efecto reservorio debido a la dinámica oceánica.

4. Técnicas de medida del carbono-14

Existen dos técnicas principales para medir la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$:

- Técnicas radiométricas: se mide la desintegración de ^{14}C mediante la emisión de partículas β . Un ejemplo es la espectrometría por centelleo líquido.
- Espectrometría de masas con acelerador (AMS): se mide el número de átomos de ^{14}C presentes en la muestra. Este método es mucho más rápido y preciso en comparación con las técnicas radiométricas, especialmente para muestras antiguas.

5. Instalación CARBONUS

En el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca contamos con un espectrómetro de masas con acelerador tipo MICADAS, fabricado por IonPlus, que opera a 200 kV, permitiendo acelerar los iones de ^{14}C hasta 400 keV. También disponemos de una sala limpia, equipada para la preparación química de las muestras con un analizador elemental y un sistema de grafitización automática, que extraen y preparan el carbono para la medición en el AMS.

6. Preparación de muestras

Las muestras utilizadas son: muestras de ácido Phtálico (PhA) de fondo (sin ^{14}C), muestras de referencia de ácido oxálico (OxII) del NIST con un ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ conocido (para calibración) y sedimentos marinos de edades conocidas (Margen Ibérico) y desconocidas (Antártida). La preparación de las muestras implica la eliminación

de contaminantes externos y la preservación del carbono incorporado durante la vida del organismo. Por ejemplo, en muestras vegetales se realiza un ataque ácido para eliminar el carbono inorgánico.

Para las muestras de la Antártida, donde la presencia de foraminíferos es escasa debido a las bajas temperaturas, se datará la materia orgánica. Para ello, se utiliza el método de fumigación con ácido clorhídrico (HCl) para eliminar el carbono inorgánico dejando las muestras dentro de un desecador con HCl durante 4 días a 60°C y después otros 4 días con NaOH para neutralizarlas. Después de este tratamiento, las muestras se combustionan y el carbono se reduce a grafito para su análisis en el AMS.

7. Puesta a punto y medición

Antes de medir las muestras, se ajusta el acelerador utilizando muestras patrón y de fondo. Luego, se miden junto con las muestras de interés muestras patrón para normalizar las medidas y muestras de fondo para caracterizar el fondo del sistema.

En la tabla 1 se muestran las muestras medidas en cada carrusel.

Tabla 1. Muestras medidas en cada carrusel.

| Carrusel | Muestras medidas |
|----------------------------------|-----------------------|
| 221028LRI, 221031LRI y 221104LRI | Patrón y fondo |
| 221109LRI, 221110LRI y 221111LRI | Patrón, fondo y TG-01 |
| 230203LRI, 230208LRI y 230210LRI | 0,7381(61) |

8. Resultados

En la figura 1 se muestra la mejora del fondo del sistema a lo largo del tiempo. En la figura 2 se observa la estabilidad de los valores de las muestras de referencia. Los resultados de las muestras de sedimento marino medidas en el ETH son concordantes en cuatro casos, y en dos más, los valores son cercanos. Se realiza un test t de Student para comparar estos resultados.

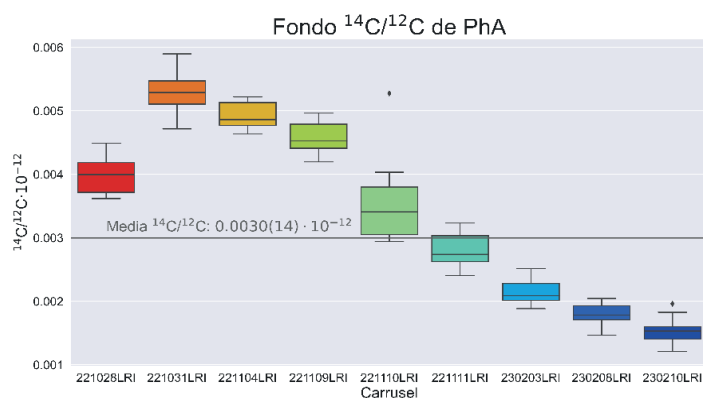


Figura 1. Evolución del fondo a lo largo del tiempo.

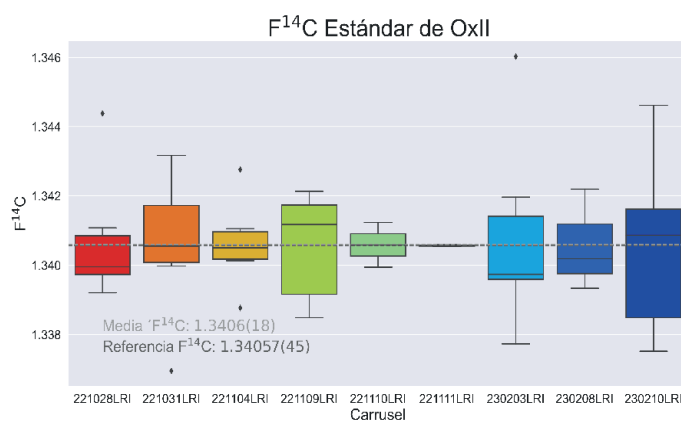


Figura 2. Evolución de los valores de las muestras patrón a lo largo del tiempo.

En la tabla 2 se presentan los resultados de $F^{14}C$ del ETH y del LRI-D para diversas muestras de sedimentos.

Tabla 2. Resultados de $F^{14}C$ del ETH y del LRI-D en muestras de sedimentos.

| Muestra | $F^{14}C_{ETH}$ | $F^{14}C_{CARBONUS}$ | T de Student |
|--------------|-----------------|----------------------|--------------|
| Shale | 0,018(1) | 0,01751(15) | 0,484 |
| Swiss Soil | 1,066(11) | 1,05356(90) | 1,127 |
| JC089 10 cm | 0,7381(61) | 0,7051(10) | 5,339 |
| JC089 70 cm | 0,3302(51) | 0,33089(51) | 0,135 |
| JC089 110 cm | 0,2153(29) | 0,21834(41) | 1,038 |

En las muestras del testigo TG-01 la campaña POWELL 2020, las réplicas medidas en cada carrusel concuerdan entre sí, demostrando la reproducibilidad del método (figura 3).

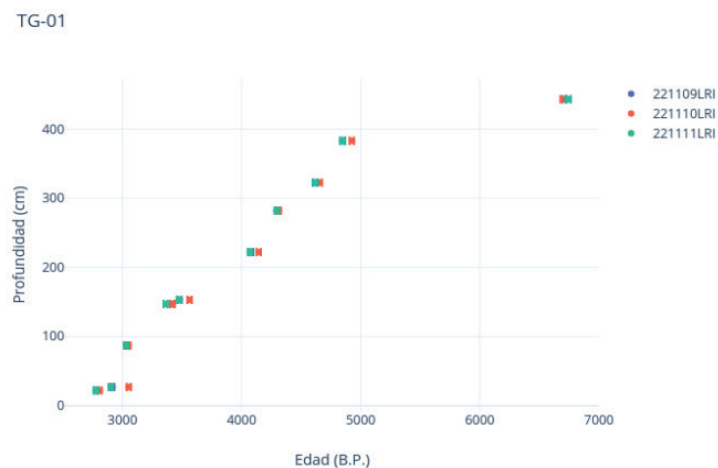


Figura 3. Resultados del TG-01 de la campaña POWELL 2020.

9. Conclusiones

Se ha logrado replicar valores correctos para las muestras patrón, manteniendo un fondo bajo, y se ha implementado con éxito el método de fumigación, obteniendo resultados comparables. Además, se ha realizado la primera datación por ^{14}C de muestras de edades desconocidas en las instalaciones de la Universidad de Salamanca. Para el futuro, se plantea mejorar los valores de fondo hasta alcanzar el límite de la técnica (~ 50.000 años), y medir ^{210}Pb junto con ^{14}C en las mismas muestras del top del testigo para caracterizar el efecto reservorio de la zona.

Agradecimientos

Begoña Quintana Anrés (directora).

Financiamiento: Consejo de Seguridad Nuclear, Junta de Castilla y León y Fondos FEDER.

ANÁLISIS DE MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS RADIOLÓGICOS

Asier Gamarra Morales¹

Resumen

A la hora de realizar un análisis de espectrometría alfa, existen factores que dificultan la interpretación de los espectros. Aunque se trata de emisiones de energía discreta, la lectura resultante sigue una distribución gaussiana asimétrica a causa de ellos.

La obtención de las funciones gaussianas de cada pico permitiría, en teoría, una obtención de datos fidedignos a pesar de la presencia de factores que perturban su comportamiento ideal. En el presente estudio, centrado en el estudio de espectros de polonio, se aspira a proponer diferentes métodos de aproximación, de manera que se puedan comparar las diferentes formas de representar los datos a costes computacionales asumibles.

Palabras clave: Espectrometría alfa; aproximación mínimo-cuadrática; deconvolución de espectros.

1. Introducción

Aunque las emisiones alfa ocurren a energías discretas, existen múltiples mecanismos que impiden una lectura en estas condiciones. Al ser partículas altamente cargadas, una medición carente de interacciones previas a la detección es imposible. Las interacciones pasan a seguir una distribución gaussiana, desplazada hacia bajas energías.

Estas interacciones, aunque desplazadas, es imprescindible que sean consideradas durante el análisis. No obstante, en ocasiones, resulta difícil hacerlo adecuadamente. Por ello, resulta de gran interés disponer de métodos que sean capaces de reproducir los espectros de manera correcta y permitan evaluar estos espectros de forma más certera.

¹ Laboratorio de Medidas de Baja Actividad – LMBA, Universidad del País Vasco, UPV/EHU.

Aunque ya ha habido otros estudios en este ámbito, el presente proyecto pretende simplificar y comparar algunas de las propuestas, con la intención de disponer de metodologías más accesibles y comparar cual se adecua mejor a las exigencias del laboratorio.

Para su realización, el trabajo gira en torno a la espectrometría del Polonio; particularmente, en su deconvolución en casos de solape energético de distintas emisiones. La gran simplicidad de las emisiones de los isótopos Po-209 y Po-210 permite desvincular los datos de las distintas variabilidades presentes en otros elementos.

2. Metodología y análisis matemático

2.1. Función de aproximación

2.1.1. Función gaussiana

La más simple, en las que las demás se basan, es la propia función gaussiana:

$$f(x) = a \exp\left(-\frac{(x - b)^2}{2c^2}\right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Esta función sigue la conocida campana de Gauss (o distribución normal), que tiene una gran densidad de probabilidad en su centro y se va reduciendo de forma exponencial al alejarse de dicho valor (figura 1).

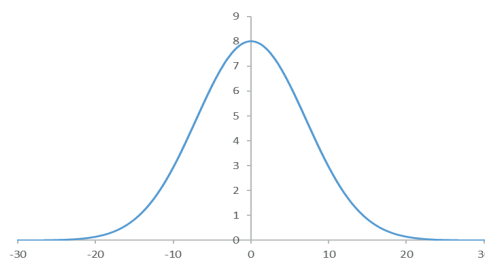


Figura 1. Campana de Gauss.

En este caso, disponemos de 3 parámetros que nos permitirán moldear la distribución, *a*: *valor máximo de la ordenada*, *b*: *abscisa del máximo*, y *c*: *ancho de la distribución*.

2.1.2. Función error complementaria

Otras variaciones modifican la curva para asemejarla en mayor medida a su distribución real. Destaca aquí el uso de la función error complementaria [1], que desplaza la distribución según parámetros ya utilizados en la definición de la gaussiana.

$$f(u - \mu; \sigma, \tau) = \frac{A}{2\tau} \exp\left(\frac{u - \mu}{\tau} + \frac{\sigma^2}{2\tau^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{u - \mu}{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau}\right)\right) \quad \text{Ecuación 2}$$

La curva se alarga en una de las direcciones por la izquierda y se reduce en la derecha (figura 2).

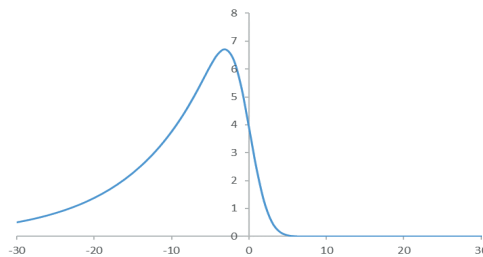


Figura 2. Distribución mediante la función error complementaria.

Las 4 variables existentes nos otorgan los grados de libertad necesarios, A : área, μ : posición, σ : ancho de ambas colas, y τ : ancho de la cola izquierda.

2.1.3. Funciones basadas en la convolución

Existen funciones que se sirven de la convolución para generar el espectro deseado [2]. Por su excesivo grado de complejidad y los objetivos establecidos, se descartan.

2.2. Criterio de selección

2.2.1. Restricción del rango

El espectro real no se anula en lugares donde no deberían existir cuentas. Esto podría interferir en una correcta implementación del algoritmo que desvirtuaría los resultados obtenidos, por lo que se reduce el área de trabajo a las regiones involucradas.

Se amplían las regiones (que seleccionará el analista durante el análisis espectral) a la extensión máxima de los picos, para poder caracterizar el espectro en su totalidad.

2.2.2. Tipos de error

La función aproximadora debe entrar dentro de la incertidumbre de la interpretación por el analista. El error debe mantenerse dentro de este baremo a lo largo de todo el espectro.

El algoritmo varía los parámetros, seleccionando el valor que reduzca el error elegido: *error absoluto*, *error absoluto relativo*, *error cuadrático*, y *error cuadrático relativo*.

2.3. Algoritmo

Aunque inicialmente se diseñó un algoritmo, se decidió uniformizar la metodología y evitar variaciones inesperadas. Se usa el *Solver* de Excel, con su método *Evolutionary*.

Se trata de un algoritmo genético: un tipo de algoritmo evolutivo que busca la solución mediante la generación aleatoria de generaciones de las cuales solo las que cumplan mejor el criterio serán las que sobrevivan. Dicho de otra manera: se generan varios valores aleatorios por iteración, y solo los que se acerquen más a la solución son seleccionados.

Este tipo tiene la desventaja de no poder garantizar el valor mínimo para todos los casos. Además, también requiere de un coste computacional mayor. No obstante, su carácter aleatorio hace que actúe de forma "más imparcial". Así, su comportamiento será más homogéneo en todos los casos, independientemente del tipo de problema.

3. Resultados y discusión

3.1 Selección del error mínimo cuadrático

La figura 3 (a y b) muestra los errores cometidos al intentar minimizar el error absoluto y el cuadrático de un pico de Po-209, tanto en su variante normal como relativa.

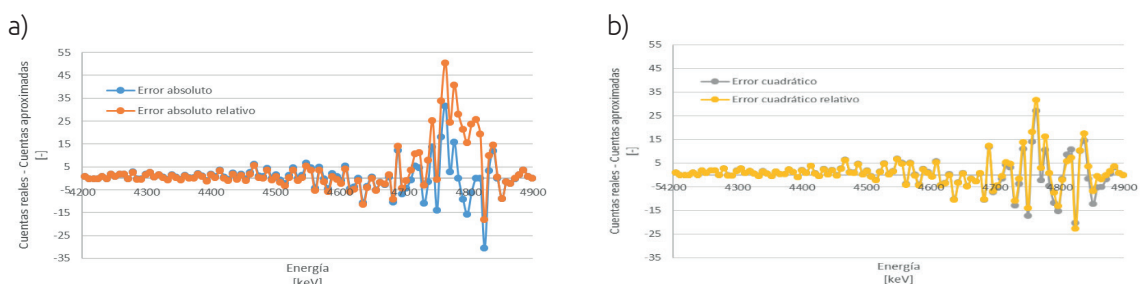


Figura 3. Errores de las aproximaciones según el error absoluto (a) y cuadrático (b).

Un cálculo relativo ocasiona valores muy altos y dispara la media del error, mientras que el error cuadrático presenta extremos relativos mucho menores que su contraparte absoluta. Así, prima el error cuadrático, que castiga mucho más los valores exagerados.

Se procederá con el criterio del error mínimo cuadrático para los cálculos subsiguientes, aunque el error cuadrático relativo podría considerarse interesante en alguna aplicación.

Se valora la idoneidad de los resultados mediante la diferencia neta de los valores.

3.2. Resultados de las aproximaciones

Una aproximación del pico anterior puede observarse en la figura 4 (a y b). Se observa que las funciones siguen el espectro de forma bastante precisa, aunque el uso de la función gaussiana requiere de aproximaciones parciales debido a la asimetría. A continuación, en la tabla 1 se recogen algunos valores de interés.

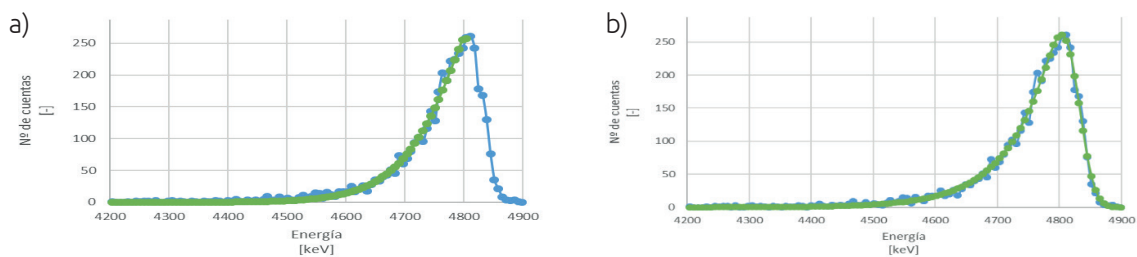


Figura 4. Lectura espectrométrica del Po-209 con aproximaciones de media gaussiana (a) y la función error complementaria (b).

Tabla 1. Comparativa de datos de las aproximaciones.

| | Rango de energías [keV] | Cuentas reales [-] | Cuentas estimadas [-] | Δ_{cuentas} [-] | Err _{cuentas} [-] |
|----------|-------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Media | 4217,453 | 3353 | 3239,714678 | -113,285 | -3,379% |
| | 4804,616 | | | | |
| Err comp | 4217,453 | 3353 | 3314,967936 | -38,0321 | -1,134% |
| | 4804,616 | | | | |
| Err comp | 4217,453 | 4484 | 4444,198607 | -39,8014 | -0,888% |
| | 4899,102 | | | | |

3.3. Aplicaciones

Una aplicación particularmente interesante es la deconvolución de espectros, pues no es fácil atribuir las cuentas a una emisión, como ilustra la figura 5 (a y b) y la tabla 2.

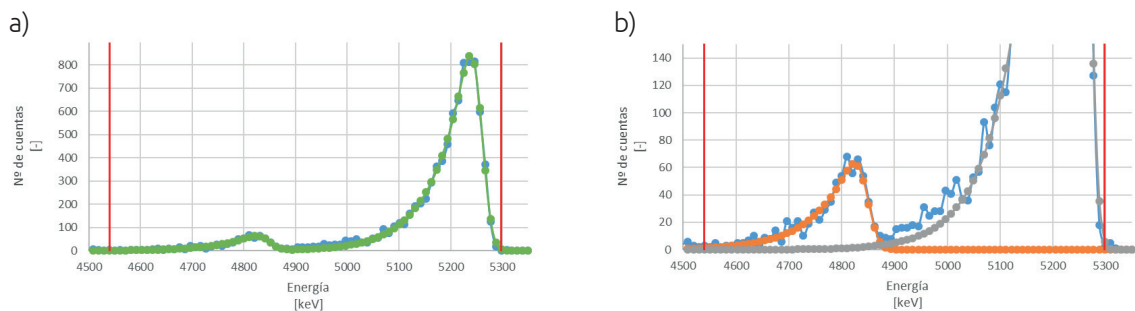


Figura 5. Aproximación de un espectro de Po-209 y Po-210 en su totalidad (a) y una ampliación con las funciones de cada pico (b).

Tabla 2. Comparativa de datos de las aproximaciones.

| | Rango de energías [keV] | Cuentas reales [-] | Cuentas estimadas [-] | Λ_{cuentas} [-] | Err _{cuentas} [-] |
|--------|-------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Po-209 | 4540,22 | 711 | 689,24 | -21,76 | -3,061% |
| | 4893,14 | | | | |
| Po-210 | 4820,48 | 8360 | 8235,84 | -124,16 | -1,485% |
| | 5329,1 | | | | |
| Total | 4540,22 | 8816 | 8671,96 | -144,04 | -1,634% |
| | 5329,1 | | | | |

3.4. Mejoras a explorar

En base a la experiencia obtenida, se consideran de interés las siguientes alternativas:

- Introducir grados de libertad para el corrimiento: se observa que, con frecuencia, las colas de baja energía se minusvaloran; se sospecha que puede ser debido a que este no permanece constante para todos los valores de energía de emisión.
- Uso de métodos de filtrado de ruido: para discernir el error de la función de la variabilidad estadística.
- Contemplar la estadística del fondo para la determinación del error: un fondo variable se contabiliza como error de la función sin ser esta la causante.

4. Conclusiones

La aproximación de espectros mediante funciones otorga resultados aceptables sin una complejidad excesiva, por lo que se considera una buena metodología. Es posible obtener resultados al margen de perturbaciones que podrían dar lugar a valores erróneos.

El uso de más grados de libertad (por ejemplo, mediante el uso de varias funciones de aproximación para un mismo pico) otorga errores más bajos, pero impide la caracterización del pico y se considera de menor utilidad en la mejora del análisis.

Se requiere investigar algunas consideraciones adicionales: parece importante precisar el impacto de fuentes de error secundarias no consideradas en la realización de este trabajo.

5. Referencias

- [1] S. Pommé, B. Caro Marroyo. Improved peak shape fitting in alpha spectra. *Applied Radiation and Isotopes* 96 (2015), 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.11.023>
- [2] E. Steinbauer, G. Bortels, P. Bauer, J.P. Biersack, P. Burger, I. Ahmad. A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 339 (1994), 102-108. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)91787-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91787-6)

Agradecimientos

C. Olondo; M. Herranz; S. Rozas; Universidad del País Vasco, UPV/EHU; SEPR.

DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ROBUSTA Y PRECISA PARA LA MEDIDA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DEL RADÓN EN DIVERSOS TIPOS DE MATERIALES

Elena Castaño Casco¹

Resumen

La principal fuente de radón en interiores proviene de la infiltración desde el suelo a través de fisuras, grietas o por la difusión a través de los elementos constructivos. Estos mismos elementos, en función de su composición radiactiva, pueden generar radón y liberarlo hacia el ambiente. El parámetro que regula el transporte de radón a través de los materiales del edificio es el coeficiente de difusión, D . Este parámetro es crítico a la hora de estudiar las posibles fuentes de acumulación de radón en interiores, que es de gran importancia, ya que la exposición a largo plazo a altos niveles de radón puede desencadenar en problemas de salud. Existen varias metodologías para determinar D , pero tienen ciertos problemas, como se refleja en la ISO 11665-13, que impone condiciones restrictivas en el sistema experimental y la necesidad de aplicar métodos numéricos. La idea principal del método propuesto en este estudio se basa en colocar el material problema entre dos cámaras, una de ellas vacía y otra con una fuente de radón, midiéndose la concentración de radón en ellas a lo largo del tiempo. A continuación, se resuelve la ecuación de difusión de radón en el material para distintos valores de D y se calcula la concentración de radón en la cámara vacía. Luego se selecciona el D que proporciona mayor similitud entre las concentraciones calculadas y experimentales. En este trabajo, se han realizado mejoras sobre el método experimental propuesto por la ISO y se ha desarrollado un algoritmo que lo complementa. El algoritmo no solo resuelve las ecuaciones físicas del sistema, además busca el valor óptimo de D minimizando las diferencias entre las concentraciones calculadas y las experimentales hasta que convergen estadísticamente. Al no existir un material certificado de referencia, se ha desarrollado un proceso de validación interna del método, y además se ha realizado una comparación con la literatura para la validación externa. Para las muestras no encontradas en la literatura se presenta el valor de D obtenido para futuros trabajos de la comunidad científica.

¹ Grupo de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA), Centro de Recursos Naturales Salud y Medioambiente (RENSMA), Universidad de Huelva.

En resumen, un algoritmo de código abierto para la obtención de D se ha desarrollado, estudiado y validado, facilitando así su medida.

Palabras clave radón; coeficiente de difusión del radón; materiales de construcción.

1. Introducción

Una de las mayores contribuciones a la dosis efectiva por la radioactividad natural en la corteza terrestre es debido a los radionucleidos de la serie del ^{238}U , que genera ^{222}Rn . Dado que es un gas noble, puede escapar del material donde se genera hacia la atmósfera donde decaerá en sus descendientes de vida corta que pueden adherirse al aparato respiratorio al ser respirados. En espacios cerrados el radón puede acumularse y alcanzar niveles altos, de hasta 2-3 órdenes de magnitud mayores que en el exterior, y su inhalación a largo plazo bajo concentraciones altas puede llegar a causar cáncer de pulmón [1]. El control de radón en interiores es cada vez de mayor importancia, apareciendo en el código técnico de la edificación [2] desde 2020.

La fuente principal de radón en interiores es la infiltración desde los cimientos del edificio a través de grietas y fisuras, o por la difusión a través de los elementos constructivos, que, en función de su composición radioactiva, también pueden generar radón. El coeficiente de difusión del radón de los diferentes materiales de construcción será el parámetro que regula este transporte de radón a través de ellos y afectará al flujo resultante de radón desde la superficie del material hacia el interior. Por lo tanto, este parámetro tendrá que ser considerado cuando se estudie la posible acumulación de radón en interiores.

La norma ISO 11665-13 [3] para la determinación del coeficiente de difusión del radón, D, que está basada en el trabajo de Jiránek & Svoboda [4], propone 3 metodologías distintas. La más versátil, la que realiza menos aproximaciones y da un resultado más exacto, tiene ciertas problemáticas, como son la necesidad de resolver el problema de difusión numéricamente, cuya solución no es trivial, y la necesidad de un proceso iterativo de prueba y error de distintos valores de D.

Teniendo en cuenta el problema definido anteriormente, el objetivo principal de este estudio [5] fue desarrollar y aplicar un nuevo algoritmo para obtener el coeficiente de difusión de radón de materiales que sea fácil de replicar y aplicar por un usuario general.

2. Metodología

La idea principal del método propuesto por la ISO [3] es colocar el material problema entre 2 cámaras, una de ellas estará vacía (contenedor receptor) y en la otra se colocará una fuente de radón (contenedor fuente) (figura 1). La diferencia de concentración entre las cámaras forzarán un transporte de radón a través del material que las separa y se estudiará la difusión a través del material problema a partir del traspaso de concentración de radón de una cámara a otra. A partir de la medida de la concentración de radón a lo largo del tiempo en los contenedores se obtendrá el valor de D que mejor se ajuste a las concentraciones experimentales.

Tendremos entonces un problema de difusión a través del material, cuya ecuación unidimensional es la siguiente:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \lambda_{Rn} C(x,t) + f, \text{ for } 0 \leq x \leq d, t > 0 \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo $C_{(x,t)}$ (Bq m^{-3}) la concentración de radón dentro del material, D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) el coeficiente de difusión del material, λ_{Rn} (s^{-1}) la constante de desintegración del material, d (m) el espesor del material, x (m) la dirección que va desde el contenedor fuente hacia el contenedor receptor.

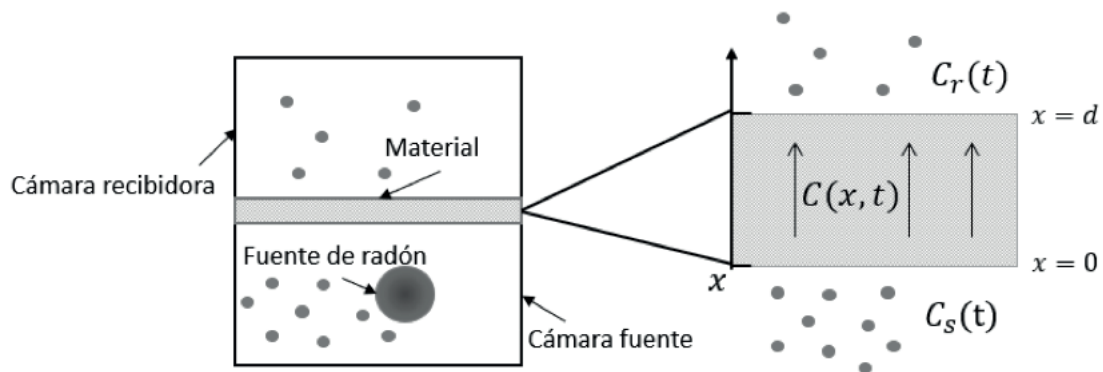


Figura 8. Montaje experimental de la metodología para la obtención del coeficiente de difusión de radón.

La ecuación 1 se resolverá de forma numérica y la concentración en el contenedor receptor podrá calcularse siguiendo una ecuación de acumulación conocida [6], y que dependerá de la concentración de radón en el material. Las medidas experimentales en el contenedor receptor se compararán con las calculadas con el algoritmo para así obtener el valor óptimo de D .

3. Materiales

El montaje experimental consiste en dos cámaras de acumulación de 2,4 L cada una, una tapa perforada que encaja entre las dos cámaras donde se colocará el material problema, una fuente de radón, y dos detectores de radón, a RTM 1688-2 (SARAD) y un RAD7 (DURRIDGE). La metodología se ha aplicado a 2 membranas comerciales proporcionadas por el grupo BMI (<https://www.bmigroup.com/es/>) y algunos materiales de construcción típicos.

4. Resultados y discusión

4.1. Algoritmo de búsqueda del coeficiente de difusión del radón

La idea principal de código es minimizar las diferencias entre los valores calculados y los experimentales para obtener el D óptimo. Mostramos un ejemplo de la convergencia del código en la figura 2 hasta que se alcanza el valor final de $4,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

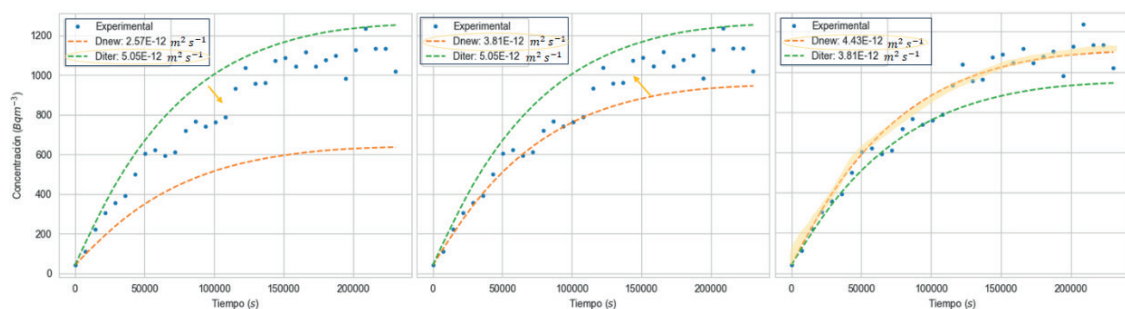


Figura 9. Ejemplo de convergencia del código al valor óptimo de D.

Los pasos a seguir por el algoritmo son los siguientes:

1. El usuario da 2 valores iniciales de D. Para esos 2 valores la ecuación 1 es resuelta a través del método de elementos finitos y se calcula la concentración de radón simulada en el contenedor receptor para ambos casos.
2. Luego se selecciona el valor de D cuyos resultados simulados sean más cercanos a los experimentales utilizando el parámetro MAE [5], el error mínimo absoluto.
3. Se genera un nuevo valor con el que comparar. El paso utilizado es la mitad de la diferencia entre los valores de D anteriores. Para decidir si aumentar o disminuir el valor de D se utiliza el parámetro BIAS [5] del valor seleccionado, que determina si el valor escogido para D fue sobrestimado o subestimado.
4. Este proceso se repite hasta que se alcanza un resultado satisfactorio que puede definirse con las condiciones de parada establecidas en el código [5].

4.2. Validación interna

La validación interna de la metodología se llevó a cabo mediante la repetición de los experimentos en cada una de las muestras. En la figura 3 se muestra el valor de D obtenido con el algoritmo para los diferentes experimentos realizados en las muestras y el valor medio obtenido entre estos con la incertidumbre calculada con la desviación estándar de la media.

Al repetir los experimentos los resultados obtenidos son siempre del mismo orden de magnitud mostrando la consistencia de la metodología, es decir, mostrando una buena validación interna.

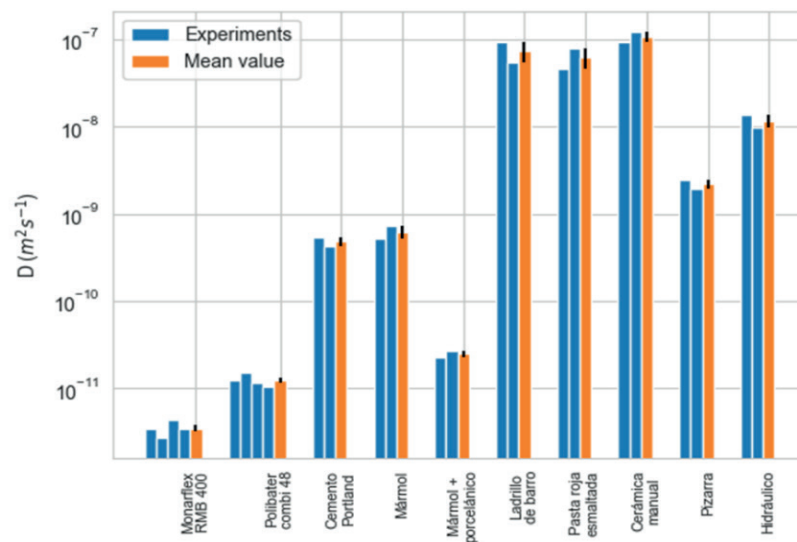


Figura 3. Coeficiente de difusión del radón obtenido para las diferentes muestras en los distintos experimentos junto al valor medio.

4.3. Validación externa

En el caso del coeficiente de difusión del radón no hay un material de referencia certificado con un valor establecido de D, por esta razón la validación externa se realizó mediante la comparación con la literatura. Los valores medios obtenidos para cada muestra junto con valores encontrados en la literatura se encuentran en la figura 4.

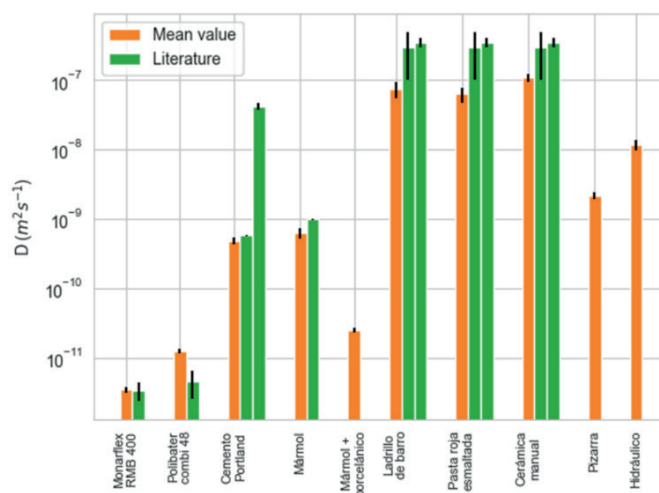


Figura 10. Coeficiente de difusión del radón medio obtenido junto con el valor encontrado en la literatura para las diferentes muestras.

Para las membranas comerciales cuyo valor de D vienen dados en su ficha técnica. Para la primera membrana el resultado es muy similar al de referencia. La segunda tiene un valor de referencia con una incertidumbre muy alta y es compatible con nuestro resultado considerando un intervalo de confianza con 2σ .

Para el resto de los materiales las muestras de la literatura no son exactamente las mismas, sino el mismo tipo de material. En el caso del cemento de Portland, [7,8] existen muchos factores del proceso de producción (porcentajes de aditivos, días de curado, las proporciones agua/cemento, etc.) que pueden afectar a las propiedades del material y en consecuencia el D resultante, pero vemos que el valor obtenido está dentro del rango encontrado en la literatura. Para comparar con la muestra de mármol, solo un resultado se ha encontrado en la literatura [9], que vemos que coincide en orden de magnitud con nuestro resultado. Al añadir el porcelánico obtenemos un valor menor, significando que el material añadido tiene un D menor. Las muestras de ladrillo de barro, pasta roja con esmaltado y cerámica manual están fabricadas con el mismo tipo de material, arcilla, y se compararon con resultados encontrados en la literatura para ladrillos de arcilla [10,11] con las que coinciden en orden de magnitud.

Las muestras pizarra e hidráulico no se encontraron en la literatura, pero se obtuvo un valor de $(2,20 \pm 0,24) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y $(1,17 \pm 0,20) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente, y quedan recogidas para futuras comparaciones.

5. Conclusiones

Las principales conclusiones del trabajo desarrollado fueron las siguientes:

1. Se ha desarrollado un algoritmo para complementar y facilitar la obtención del coeficiente de difusión bajo las condiciones experimentales que establece la ISO.
2. Se ha validado internamente y demostrado la repetibilidad de la metodología mediante su aplicación a diferentes materiales realizando al menos dos medidas por muestra, lo que además nos permite estimar una incertidumbre.
3. Se ha validado externamente la metodología mediante la comparación de los resultados con los encontrados en la literatura.

6. Referencias

- [1] UNSCEAR, "Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation," *Radiat Res*, vol. 120, no. 1, p. 187, Oct. 2008, doi: 10.2307/3577647.
- [2] BOE, Códigos electrónicos Código Técnico de la Edificación (CTE). 2024. [Online]. Available: www.boe.es/mi_boe/
- [3] ISO, "Measurement of radioactivity in the environment-Air: radon 222-Part 13: Determination of the diffusion coefficient in waterproof materials: membrane two-side activity concentration test method," 2017. [Online]. Available: www.iso.org
- [4] M. Jiranek and Z. Svoboda, "Transient radon diffusion through radon-proof membranes: A new technique for more precise determination of the radon diffusion coefficient," *Build Environ*, vol. 44, no. 6, pp. 1318–1327, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.buildenv.2008.09.017.
- [5] E. Castaño-Casco, I. Gutiérrez-Álvarez, A. Barba-Lobo, and J. P. Bolívar, "Development of a robust and precise methodology for the measurement of the radon diffusion coefficient in diverse materials," *Constr Build Mater*, vol. 440, p. 137402, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137402.
- [6] I. Gutiérrez-Álvarez, J. E. Martín, J. A. Adame, C. Grossi, A. Vargas, and J. P. Bolívar, "Applicability of the closed-circuit accumulation chamber technique to measure radon surface exhalation rate under laboratory conditions," *Radiat Meas*, vol. 133, p. 106284, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.radmeas.2020.106284.
- [7] R. P. Chauhan and A. Kumar, "Radon resistant potential of concrete manufactured using Ordinary Portland Cement blended with rice husk ash," *Atmos Environ*, vol. 81, pp. 413–420, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.09.024.
- [8] R. P. Chauhan and A. Kumar, "Study of radon transport through concrete modified with silica fume," *Radiat Meas*, vol. 59, pp. 59–65, 2013, doi: 10.1016/j.radmeas.2013.10.009.

- [9] A. Kumar and R. P. Chauhan, "Active and passive measurements of radon diffusion coefficient from building construction materials," *Environ Earth Sci*, vol. 72, no. 1, pp. 251–257, 2014, doi: 10.1007/s12665-013-2951-5.
- [10] B. Ruvira, B. García-Fayos, B. Juste, J. M. Arnal, and G. Verdú, "Experimental estimation of the diffusion coefficient in radon barrier materials based on ISO/TS 11665-13:2017," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 193, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.109993.
- [11] S. R. Soniya, S. Abraham, M. U. Khandaker, and P. J. Jojo, "Investigation of diffusive transport of radon through bricks," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 178, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.108955.

Agradecimientos

Isidoro Gutiérrez-Álvarez, Alejandro Barba-Lobo y Juan Pedro Bolívar.
Contrato predoctoral financiado por el Proyecto "Exhalación de Radón de materiales de construcción; Impacto radiológico y medidas correctoras" (EXRADON), Ref.: PR-047-2021, del Consejo de Seguridad Nacional (CSN).

ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL FONDO DE MEDIDA CON UN DETECTOR MULTISEGMENTADO DE HPG_e FRENTE AL SISTEMA DE DETECCIÓN MAZINGER

Gala González Briz¹

Resumen

En la actualidad, se busca desarrollar sistemas de detección de bajo fondo que proporcionen medidas con ratios P/T cada vez mayores. En efecto, hoy en día se recurre a la utilización de detectores en instalaciones subterráneas o anillos anti-Compton para alcanzar las mejores caracterizaciones cuantitativas posibles de muestras radiológicas. Además, actualmente se está desarrollando una nueva generación de detectores de radiación γ que cuentan con tecnología de segmentación eléctrica. Dichos detectores permiten adquirir medidas en las que el fondo se reduce significativamente respecto a lo que proporcionan espectrómetros convencionales. La técnica en la que se fundamentan estos detectores segmentados se conoce como *tracking* o seguimiento de los rayos γ , y consiste en la reconstrucción de la trayectoria del rayo dentro del cristal para determinar su energía y posición de emisión. Para realizar el *tracking* es necesario conocer previamente la energía depositada y la posición de cada interacción de los fotones dentro del cristal. Estas magnitudes se obtienen a través del análisis de la forma de pulsos (PSA) y, una vez conocidas, constituyen la base de la reconstrucción del rayo γ , que se realiza por medio de algoritmos. Uno de los principales beneficios que ofrece el *tracking* es la reducción del fondo de medida, puesto que puede funcionar como un detector anti-Compton. Ciertamente, el *tracking* de los rayos γ permite descartar aquellos eventos en los que los fotones escapan del detector, incrementando, de ese modo, la ratio P/T. Asimismo, mediante la reconstrucción de la trayectoria del rayo γ es posible conocer su posición de emisión. En los casos en que esa posición no se corresponde con la localización de la fuente, se asume que ese fotón no proviene de la muestra y se rechaza el evento, contribuyendo, por tanto, a la reducción del fondo de medida. Gracias a la segmentación eléctrica y al *tracking*, ya no es necesario colocar blindajes activos para reducir el fondo y se puede utilizar ese espacio incorporando más volumen de detector/es. Así, se puede cubrir un mayor ángulo sólido que conduce, directamente, a un aumento

¹ Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Universidad de Salamanca.

en la eficiencia. Finalmente, en este trabajo se presenta la comparación por simulación Montecarlo entre un detector operando en anticoincidencia con un anillo anti-Compton frente a un detector segmentado, con el fin de valorar la utilidad de la implantación de este método como medida de reducción del fondo.

Palabras clave: Radiación γ ; fondo; *tracking*; segmentación; simulación MC.

1. Estado del arte

En el presente trabajo se comparan, por simulación, un detector multisegmentado de HPGe frente al sistema de detección Mazinger, compuesto por dos cristales BEGe y dos anillos centelleadores antiCompton, en términos de la reducción que proporcionan del fondo de medida.

Por un lado, se estudia la operación de un cristal multisegmentado de AGATA (figura 1). AGATA es una colaboración europea que busca el desarrollo de un espectrómetro 4 π para la detección de radiación γ . Se utiliza en experimentos de estructura nuclear en instalaciones de haces radiactivos. Actualmente, la estructura cuenta con 33 de los 180 detectores que supondrían la cobertura total de 4 π ; y, en esta, los cristales de HPGe se organizan en criostatos de clúster triples [1].

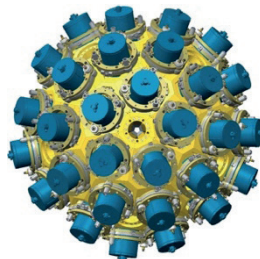


Figura 1. Diseño del espectrómetro AGATA, compuesto por 180 detectores de HPGe segmentados.

Los detectores de AGATA consisten en cristales coaxiales de HPGe tipo n, de 2-3 kg y volumen aproximado de 380 cm³ (figura 2). Lo que caracteriza y distingue a estos cristales de otros convencionales es que el contacto externo tipo p está segmentado eléctricamente; mientras que el contacto interno tipo n actúa como *core*, colectando la carga total. La segmentación eléctrica del contacto externo hace que se pueda interpretar el detector como un volumen subdividido en 36 segmentos, partes, más un núcleo central. Gracias a la segmentación, es posible determinar la posición en la que interacciona la radiación dentro del cristal. En

efecto, por cada interacción se genera una señal neta en el segmento donde ha ocurrido y señales transitorias inducidas en los segmentos vecinos. De este modo se puede determinar con precisión la posición de interacción de la radiación. Sabiendo las posiciones de interacción, es posible realizar el *tracking* o seguimiento de los fotones en el cristal, para reconstruir su trayectoria. Es decir, conociendo las posiciones donde interacciona cada fotón en el detector, mediante algoritmos de *tracking*, se reconstruye la trayectoria o camino seguido por el fotón dentro del cristal.

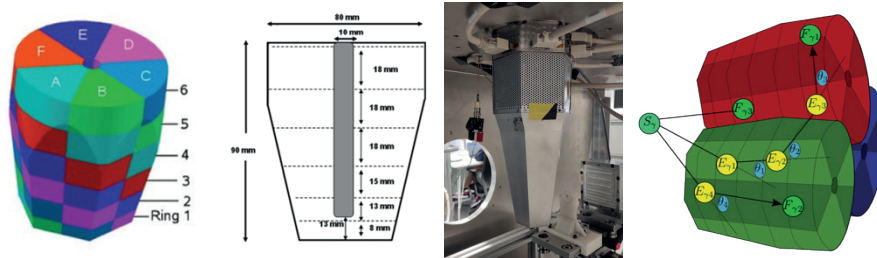


Figura 2. Segmentación de un cristal de AGATA (izq) y dimensiones (centro-izq). Detector de AGATA encapsulado (centro-dcha). Representación del *tracking* o reconstrucción de la trayectoria (dcha).

Gracias al *tracking*, se consigue una importante reducción del fondo de medida y, consecuentemente, un aumento de la sensibilidad. Ciertamente, la reconstrucción de la trayectoria seguida por el fotón permite rechazar todos aquellos eventos que no proceden de la posición de emisión de la fuente, y que forman, por tanto, parte del fondo [2]. Por otro lado, el *tracking* permite identificar los eventos que se corresponden con una absorción completa y, en consecuencia, es posible descartar aquellos que no se identifican con un proceso de absorción total, lo que conlleva una disminución del fondo Compton. Es objeto del presente trabajo estudiar esta reducción del fondo Compton por medio de la ratio *peak-to-Compton* y el factor de mérito. Cabe mencionar, por consiguiente, que en este tipo de detectores no es necesario incorporar sistemas antiCompton que funcionen como blindaje activo, y que el espacio liberado se podría invertir en un mayor volumen activo de germanio, que conduciría a un incremento del ángulo sólido de medida y a una mejora en la eficiencia del sistema.

Por su parte, Mazinger es un sistema de espectrometría de rayos g de muy bajo fondo y alta eficiencia (figura 3). Está compuesto por dos detectores enfrentados de HPGGe tipo p, modelo BEGe5030 de Canberra, entre los que se coloca la mues-

tra a estudio. El sistema de detección se encuentra dentro de un blindaje pasivo con 10 cm de hierro dulce, 5 cm de plomo antiguo y 2 mm de cobre electrolítico. Además, sendos detectores de germanio están rodeados por anillos antiCompton, constituidos por cristales centelleadores de NaI(Tl) acoplados a 4 tubos fotomultiplicadores cada uno. Los anillos antiCompton operan como blindaje activo, de forma que se seleccionan los eventos en los que hay señal en uno o dos de los detectores de HPGe y no hay respuesta de ninguno de los anillos AC; lo que se conoce como medida en anticoincidencia. Asimismo, sobre el blindaje pasivo y en la parte posterior están colocados dos centelleadores VETO, para la detección de radiación cósmica. Como medida adicional, el sistema de espectrometría se encuentra instalado a 12 m bajo tierra [3].

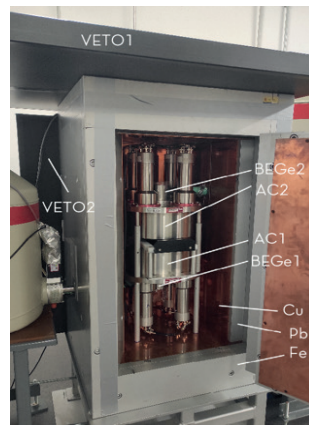


Figura 3. Sistema de espectrometría de rayos g Mazinger.

2. Metodología. Simulación Montecarlo con Geant4

Por medio de simulaciones Montecarlo con la herramienta Geant4, se lleva a cabo la comparación de reducción del fondo de medida entre un detector de AGATA y el sistema de espectrometría Mazinger.

Para AGATA, se adapta el *tracking* a los resultados de simulación de forma que [4-5]:

- Se aceptan todos los eventos que se corresponden con una absorción completa y los de una única interacción, puesto que no es posible realizar *tracking* con una sola interacción.
- Se rechazan los eventos de 2 o más interacciones que no se absorben completamente en el cristal.

Para Mazinger, se adapta la condición de anticoincidencia a la simulación:

- Se aceptan los eventos que se registran en alguno de los cristales de HPGe y no se detectan a la vez en un anillo AC.
- Se rechazan los eventos que se detectan simultáneamente en algún cristal de HPGe y en un anillo AC.

3. Resultados

Se estudia el efecto del *tracking* en un detector de AGATA y el empleo de anillos AC en el espectrómetro Mazinger, en términos de la reducción del fondo de medida que producen. Con ese fin, se simulan cuatro emisores g monoenergéticos: ^{51}Cr (320,084 keV), ^7Be (477,604 keV), ^{137}Cs (661,655 keV) y ^{54}Mn (834,848 keV). Se ha de tener en cuenta que para las energías consideradas el fenómeno de interacción más probable en un detector de germanio es el efecto Compton.

En la figura 4 se presentan los resultados obtenidos por simulación empleando el detector de AGATA. Se advierte que gracias al *tracking* se reduce de forma muy significativa la componente debida exclusivamente a varios procesos Compton que no finalizan en una fotoabsorción. En la figura 5 se presentan los espectros de la simulación de Mazinger.

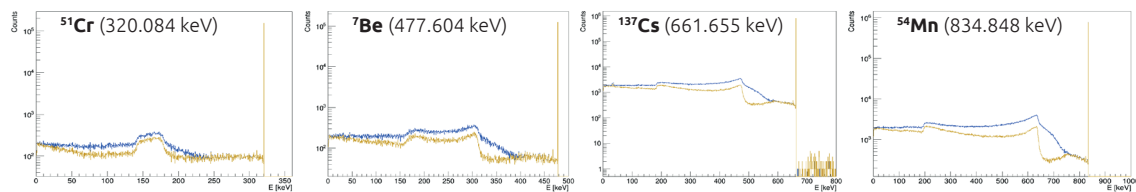


Figura 4. Espectros obtenidos con el detector AGATA, antes (azul) y tras (amarillo) el *tracking*.

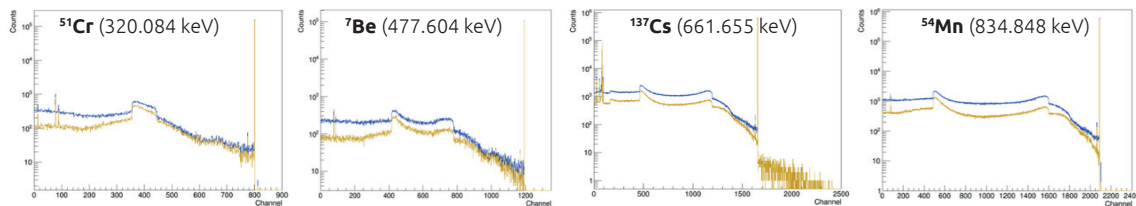


Figura 5. Espectros obtenidos con Mazinger, sin anillos AC (azul) y con anillos AC (amarillo).

La incorporación de los anillos AC supone una importante mejora en la ratio *peak-to-Compton*, como se verá a continuación, puesto que el fondo Compton se reduce muy significativamente.

Estudiando la ratio *peak-to-Compton* (%), calculada como el cociente entre el número de cuentas en el fotopico y el número de cuentas que forman parte del fondo Compton, y comparando ambos sistemas de detección, se alcanzan los resultados presentados en la tabla 1.

Se advierte que cuanto mayor es la energía de la emisión considerada, más beneficioso resulta el *tracking*, porque mayor es la probabilidad de que ocurran múltiples *scattering* Compton. En lo que respecta a Mazinger, se advierte que la incorporación de anillos AC supone importantes mejoras en la operación del detector. Comparando ambos sistemas, se observa que el empleo de dispositivos AC resulta muy ventajoso a bajas energías, mientras que el *tracking* es más fructífero a altas energías.

Tabla 1. Comparación de la ratio *peak-to-Compton* (%) entre AGATA y Mazinger. ^{51}Cr : 320,084 keV; ^7Be : 477,604 keV; ^{137}Cs : 661,655 keV; ^{54}Mn : 834,848 keV.

| Ratio P/C (%) | AGATA | | | Mazinger | | | 1 HPGe + 1 AC | | |
|-------------------|----------------|---------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|---------------|--------|-----------------|
| | Antes tracking | Tras tracking | Mejora relativa | Sin AC | Con AC | Mejora relativa | Sin AC | Con AC | Mejora relativa |
| ^{51}Cr | 104,53 | 136,57 | 30,65 | 93,39 | 153,28 | 64,13 | 84,95 | 119,77 | 40,99 |
| ^7Be | 70,70 | 102,23 | 44,60 | 55,23 | 103,85 | 88,03 | 49,72 | 78,00 | 56,88 |
| ^{137}Cs | 54,54 | 82,68 | 51,60 | 32,79 | 56,00 | 70,78 | 31,07 | 47,72 | 53,59 |
| ^{54}Mn | 46,68 | 72,50 | 55,31 | 32,41 | 67,72 | 108,95 | 29,18 | 50,08 | 71,62 |

Por último, se estudia el factor de mérito para ambos sistemas (tabla 2), calculado como el cociente entre el cuadrado de la eficiencia a una cierta energía y el número de cuentas de fondo a esa energía. Con ese propósito se analizan las emisiones a las energías de interés de ^{210}Pb (46,539 keV), ^{234}Th (63,30 keV), ^{226}Ra (186,211 keV) y ^{214}Pb (351,932 keV), sobre el fondo que introducen los isótopos radiactivos estudiados anteriormente (^{51}Cr , ^7Be , ^{137}Cs y ^{54}Mn).

Tabla 2. Comparación del factor de mérito (e^2/Fondo) entre AGATA y Mazinger. ^{51}Cr : 320,084 keV; ^7Be : 477,604 keV; ^{137}Cs : 661,655 keV; ^{54}Mn : 834,848 keV.

| | AGATA (Tras <i>tracking</i>) | | | | Mazinger (Con AC) | | | |
|--------------------|-------------------------------|---------------|-------------------|------------------|-------------------|---------------|-------------------|------------------|
| | ^{51}Cr | ^7Be | ^{137}Cs | ^{54}Mn | ^{51}Cr | ^7Be | ^{137}Cs | ^{54}Mn |
| 46,539 keV | 29,37 | 11,45 | 2,91 | 2,38 | 334,74 | 568,05 | 65,43 | 96,88 |
| 63,30 keV | 337,76 | 128,67 | 31,15 | 26,04 | 842,07 | 1072,78 | 134,33 | 191,01 |
| 186,211 keV | 1432,64 | 470,24 | 112,51 | 114,10 | 467,73 | 299,67 | 47,16 | 123,40 |
| 351,932 keV | - | 853,28 | 83,38 | 61,04 | - | 335,23 | 36,52 | 54,57 |

A partir de los resultados recogidos en las tablas anteriores, se observa que en AGATA la sensibilidad aumenta cuanto menor es la energía de emisión de los fotones que generan el fondo (sensibilidad aumenta hacia la izquierda), y cuanto mayor es la energía de las emisiones de interés, energía del fotopico (sensibilidad aumenta hacia abajo). En cuanto a Mazinger, como la reducción del fondo es más constante a diferentes energías, el factor de mérito presenta una mayor dependencia de la eficiencia.

4. Conclusiones

Además del uso de blindajes activos, como anillos antiCompton, e instalaciones subterráneas, se propone la utilización del *tracking* como método para reducir el fondo de medida. A la vista de los resultados obtenidos, se afirma que el *tracking* es más eficaz a altas energías, puesto que son más probables los procesos de *scattering* Compton múltiples. No obstante, el empleo de anillos AC supone una disminución del fondo de medida mucho más constante en energía. En términos absolutos, el *tracking* proporciona mejores resultados en la ratio P/C que el uso de anillos AC, aunque éstos suponen una mayor mejora de forma relativa. De acuerdo con el factor de mérito, la sensibilidad de medida aumenta con la energía de los fotones de interés en AGATA. Finalmente, puesto que la reducción del fondo en Mazinger no presenta tanta dependencia con la energía, el factor de mérito está más influido por la eficiencia, a diferentes energías.

5. Referencias

- [1] Akkoyun, S., Algora, A., Alikhani, B., Ameil, F., de Angelis, G., Arnold, L., Astier, A., Ataç, A., Aubert, Y., Aufranc, C., Austin, A., Aydın, S., Azaiez, F., Badoer, S., Balabanski, D. L., Barrientos, D., Baulieu, G., Baumann, R., Bazzacco, D., ... Zucchiatti, A. AGATA - Advanced GAMMA Tracking Array. NIM-A, 668. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.081>
- [2] Doncel, M., Recchia, F., Quintana, B., Gadea, A., & Farnea, E. Experimental test of the background rejection, through imaging capability, of a highly segmented AGATA germanium detector. NIM-A, 622(3), 614–618. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.07.069>.
- [3] B. Quintana, C. Pedrosa, R. Bombín, S. Martín, J.C. Lozano. MazingeR, a γ -ray spectrometry system of high efficiency and very low background for palaeoclimate applications. Applied Radiation and Isotopes, Volume 126, Pages 116-120, ISSN 0969-8043. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.02.017>.
- [4] Crespi, F. C. L., Ljungvall, J., Lopez-Martens, A., & Michelagnoli, C. (2023). AGATA: performance of γ -ray tracking and associated algorithms. EPJ-A, 59(5), 111. (2023). <https://doi.org/10.1140/epja/s10050-023-01019-2>
- [5] Tashenov, S., & Gerl, J. TANGO-New tracking ALGORITHM for gamma-rays. NIM-A, 622(3), 592–601. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.07.040>

Agradecimientos

A mi directora de tesis, la Dra. Begoña Quintana Arnés.

Al grupo del Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca, en especial a Daniel Romero Fuentes, por su contribución en la simulación de MazingeR.

Proyecto de investigación: Contribuciones a AGATA, el sistema de espectroscopía gamma por seguimiento de trayectorias: construcción, experimentación y caracterización en posición de los detectores. PID2021-129061NB-100. AEI, Ministerio de Ciencia e Innovación.

Contrato pre-doctoral: Financiación con cargo a la convocatoria de contratos pre-doctorales USAL 2022, cofinanciada por el Banco Santander.

COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN CAUCES AFECTADOS POR DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN LA PROVINCIA DE HUELVA

Irati Chasco Díaz¹

Resumen

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) se extiende desde el noroeste de Sevilla al sur de Lisboa, atravesando la provincia de Huelva. Se trata de una de las mayores reservas de sulfuros polimetálicos del mundo, lo que ha favorecido que esté sometida a una fuerte actividad minera desde hace más de 5500 años. El mayor problema ambiental al que se enfrenta la minería en la FPI es el Drenaje Ácido de Minas (DAM), que supone la acidificación ($\text{pH} < 3$) de las aguas que interaccionan con los residuos mineros, así como la filtración al medio de aguas contaminadas desde cortas, túneles y galerías de explotación abandonadas. Estas aguas presentan una enorme carga de contaminantes, tanto de metales y metaloides como de sulfatos que permanecen en disolución en estas condiciones. Entre estos contaminantes, se ha observado que las aguas afectadas por DAM presentan importantes concentraciones de radionucleidos naturales (principalmente isótopos de U y Th), los cuales han sido escasamente estudiados en estas condiciones. Por ello, el principal objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento que presentan los radionucleidos naturales, metales pesados y metaloides en función de las diferentes condiciones fisicoquímicas del agua. El área de estudio comprende los ríos y arroyos que parten desde las minas de Tharsis, San Telmo y Lomero-Poyatos hasta su desembocadura en la ría de Huelva, principalmente los asociados a los ríos Odiel, Oraque y Meca. Se han medido los parámetros fisicoquímicos *in situ*, así como las concentraciones de aniones, cationes, y radionucleidos naturales. Las concentraciones de U son hasta 3 órdenes de magnitud superiores (4-5 en el caso del Th) a las de aguas superficiales no contaminadas, y muy dependientes del pH del medio. El cociente de actividades de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que es en torno a la unidad en aguas superficiales no alteradas, se sitúa cercano a 2 en las aguas afectadas por DAM. Los niveles de metales pesados (Cu, Cd, Zn, etc.), son también 3-4 órdenes

¹ Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España.

de magnitud superiores a los de las aguas de cauces no afectados, lo cual se debe a su disolución por la elevada acidez.

Palabras clave: DAM; radionucleidos naturales; fraccionamiento isotópico; cociente de actividades; elementos tóxicos.

1. Estado del arte

El presente trabajo se desarrolla en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), que supone una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo. Esta condición ha hecho que durante siglos se haya visto sometida a una fuerte actividad minera que tiene su auge en la segunda mitad del siglo XIX [1]. La minería polimetálica es considerada una actividad NORM (*Naturally Occuring Radioactive Material*) ya que supone el manejo de materiales con una concentración significativa de radiactividad natural. En la actualidad existen alrededor de 100 minas abandonadas en la zona, cuya actividad durante el pasado hace que nos encontremos en el presente con una gran cantidad de residuos mineros, además de numerosas cortas y galerías. Estas estructuras han quedado expuestas tras su abandono a las condiciones atmosféricas (oxígeno y agua), haciendo que se produzca la transformación de los sulfuros originales (insolubles) en sulfatos solubles, lo que va a desembocar en una acidificación del medio acuoso. Esta alteración del pH va a favorecer la liberación de contaminantes en un proceso conocido como Drenaje Ácido de Mina (DAM) [2].

El DAM además supone una fuente de radionucleidos naturales, especialmente aquellos correspondientes a las series del ^{238}U y el ^{232}Th , debido a que las aguas ácidas van a favorecer la disolución de estos elementos presentes en el medio [3]. Es por ello, y atendiendo a otras investigaciones llevadas a cabo en la zona, que esperaríamos encontrar una lixiviación preferencial que produzca el incremento en los niveles de radionucleidos naturales. Del mismo modo, se espera que haya un fraccionamiento de los distintos radioelementos, cuya consecuencia sería un desequilibrio secular [4]. En la actualidad es de gran interés el comportamiento de estos radionucleidos naturales en medios acuosos afectados por DAM, especialmente los procesos hidrogeoquímicos relacionados con la neutralización que ocurre en la zona de mezcla de aguas contaminadas por DAM y aguas no afectadas. El principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento que presentan los radionucleidos naturales, además de contaminantes como metales pesados y metaloides, en función de las diferentes condiciones fisicoquímicas del agua.

2. Metodología

Se ha realizado un muestreo de distintos cauces fluviales asociados al río Oraque, afluente del río Odiel, que desemboca en la ciudad de Huelva. El Oraque nace en las cercanías de las minas de San Telmo y Lomero-Poyatos, desde donde se extiende el área de muestreo, que llega hasta el Odiel (figura 1). Para definir los puntos de muestreo se han buscado aquellas zonas donde confluyan un cauce afectado por DAM y otro no afectado, como el caso de la zona B (figura 1) donde se unen Rivera de la Fresnera y Rivera de la Panera, que procede directamente de la mina San Telmo. De este modo, tendríamos dos arroyos y un tercer punto (B3) que correspondería con la mezcla de ambos. En cada punto se tomó una muestra de agua de entre 2 y 5 L, y se midieron *in situ* los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica, potencial redox y temperatura). Las muestras se transportaron al laboratorio y una vez allí fueron filtradas. Se reservó una alícuota para medir por cromatografía iónica y el resto se aciduló (pH < 2) con HNO₃ concentrado. De la muestra acidificada se reservó una alícuota para su análisis por ICP-OES e ICP-MS y el resto se empleó para el análisis de emisores alfa por espectrometría.

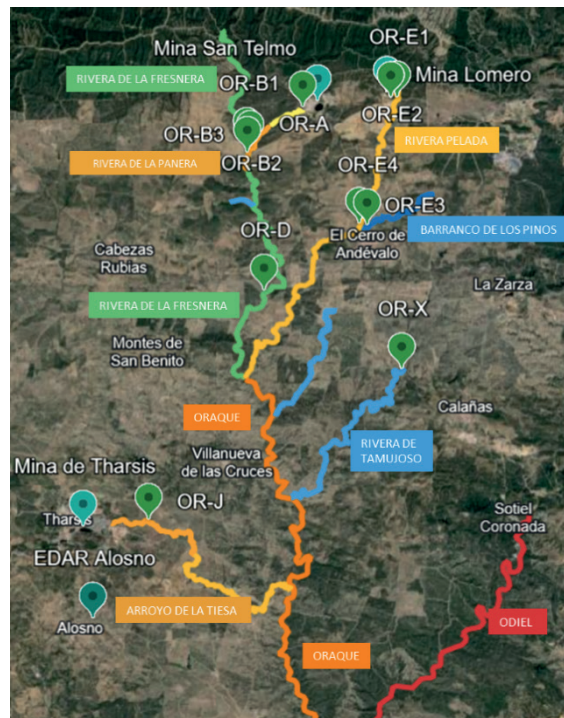


Figura 1. Mapa de los puntos de muestreo del río Oraque.

3. Resultados

3.1. Parámetros físicoquímicos y elementos mayoritarios

El pH en aquellos puntos afectados por DAM es más bajo, con valores que se encuentran entre 2 y 3 (figura 2). Por el contrario, los valores de pH en arroyos aparentemente no afectados se sitúan en torno a 6-7 (figura 2). En las zonas de mezcla no se observa una variación significativa del pH, manteniendo valores similares a los de las zonas afectadas. Asociado a este pH se puede observar el comportamiento de algunos elementos mayoritarios, concretamente Fe, Al y S. Las zonas con un pH más ácido presentan una concentración más elevada de estos elementos, y viceversa (figura 2). Para corroborar esto se analizó la correlación entre el pH y las concentraciones de los tres elementos mencionados anteriormente y en todos los casos se obtuvo un coeficiente de correlación negativo en torno a 0,9.

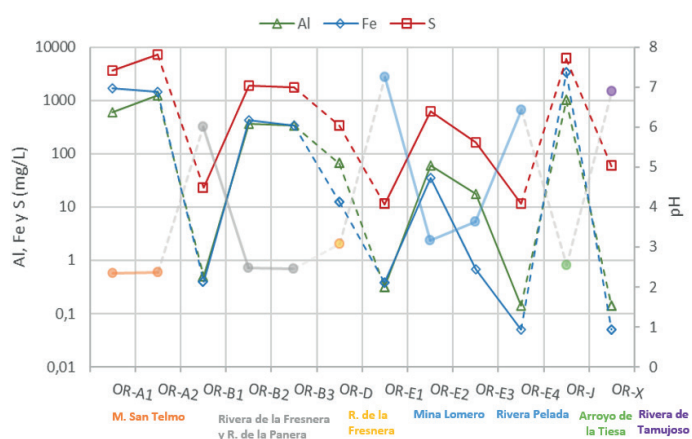


Figura 2. Concentración (mg/L) de Al, Fe y S en los distintos puntos de muestreo y su relación con el pH.

3.2. Metales pesados

Para los metales pesados la tendencia fue similar, observándose que los puntos no afectados y con pH más elevado presentan valores menores de metales pesados y viceversa (figura 3). Destacan las elevadas concentraciones de Cu y Zn, estando por encima de $10^5 \mu\text{L}$ en zonas afectadas por DAM.

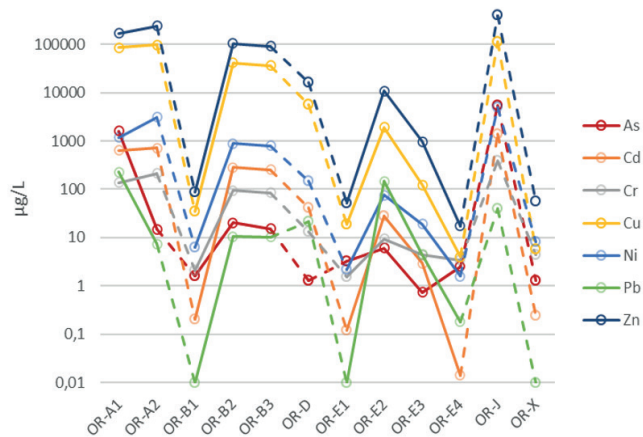


Figura 3. Concentración ($\mu\text{g/L}$) de los metales pesados en los distintos puntos de muestreo.

3.3. Isótopos de uranio

El ^{238}U presenta unas concentraciones de actividad entre 200 y 800 mBq/kg de agua en aquellas zonas contaminadas. Estos valores son 2-3 órdenes de magnitud superiores a los observados en las zonas no afectadas. Esto muestra la alta solubilidad de U en las condiciones del AMD [3]. Del mismo modo, el cociente de actividad presenta un desequilibrio significativo en aquellos puntos afectados por DAM, con valores entre 1,5 y 2,5 (figura 4).

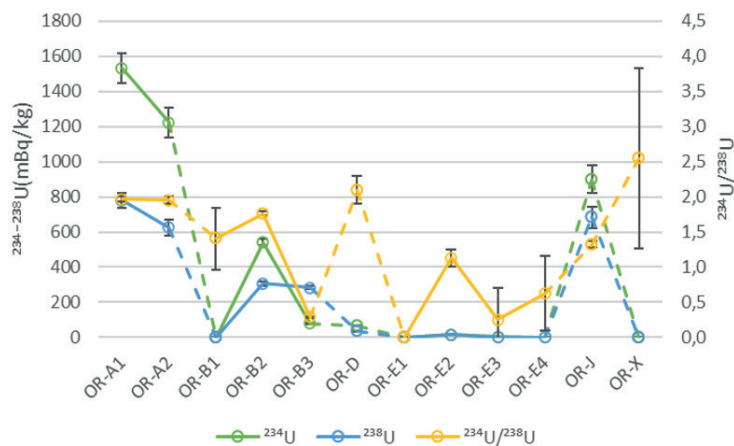


Figura 4. Concentración (mBq/kg) de ^{234}U y ^{238}U en los distintos puntos de muestreo.

La concentración de actividad del ^{232}Th osciló entre 40 y 90 mBq/L, lo que de nuevo supone valores 3 órdenes de magnitud superiores a los encontrados en zonas no afectadas ($< 0,1$ mBq/L) [5]. En algunas muestras se observaron valores del cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ superiores a 2.

4. Conclusiones

El Drenaje Ácido de Mina (DAM) produce la acidificación del medio, alcanzando un pH en torno a 2-3, lo que promueve la disolución y transporte de metales y metaloides contaminantes. Las concentraciones de Fe, Al y S en los cauces estudiados afectados por DAM fueron entre 2 y 3 órdenes de magnitud más elevadas que las que se encuentran en zonas no afectadas, y de hasta 3-4 órdenes de magnitud superiores para el caso del Cu y el Zn.

Respecto a los radionucleidos naturales, podemos concluir que las concentraciones de actividad de ^{238}U en zonas afectadas por DAM son 3 órdenes de magnitud superiores a las encontradas en zonas no perturbadas. Además, el cociente de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ presenta valores entre 1,5 y 2,5 en zonas contaminadas. De la misma manera, las concentraciones de ^{232}Th en zonas afectadas son notablemente superiores a las encontradas en aguas naturales, en torno a 3 órdenes de magnitud. El cociente de actividad $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ presenta valores superiores a 2 en zonas afectadas por DAM, lo que muestra una disolución preferencial de ^{230}Th respecto al ^{232}Th , lo que probablemente se deba a que los minerales a los que se asocia el ^{238}U y sus descendientes sean más solubles que los del Th bajo condiciones de DAM [6].

5. Referencias

- [1] M. Leblanc, J.A. Morales, J. Borrego, F. Elbaz-Poulichet. 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95 (2000) 655-662. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.3.655>
- [2] C.R. Cánovas, M. Olías, J. M. Nieto, A. M. Sarmiento, J.C. Cerón. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment* 373 (2007) 363-382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- [3] L. Barbero, M.J. Gázquez, J.P. Bolivar, M. Casas-Ruiz, A. Hierro, M. Baskaran, M.E. Ketterer. Mobility of Po and U-isotopes under acid mine drainage conditions: an experimental approach with samples from Río Tinto area (SW Spain). *Journal of Environmental Radioactivity* 138 (2013) 384-389. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.11.004>
- [4] G. Manjón, J. Mantero, I. Vioque, J. Galvan, I. Díaz-Francés, R. García-Tenorio. Some naturally occurring radionuclides (NORM) in a river affected by acid mining drainages. *Chemosphere* 223 (2019) 536-543. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.059>

- [5] F. Chabaux, J. Riotte, O. Dequincey. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52 (2003) 533-576. <https://doi.org/10.2113/0520533>
- [6] G.M Henderson, B.L. Hall, A. Smith, L.F. Robinson. Control on ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in lake water: a study in the Dry Valleys of Antarctica. *Chemical Geology* 226 (2006) 298-308. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.026>

Agradecimientos

José Luis Guerrero Márquez, Alejandro Barba Lobo y Juan Pedro Bolívar Raya. Financiamientos recibidos: proyectos de la AEI, Ref. TED2021-130361B-I00, y del CSN (EXRADON), Ref. PR-047-2021.

DETERMINACIÓN DE LOS ÍNDICE ALFA Y BETA TOTALES MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO EN MUESTRAS DE INTERÉS PARA LA VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL. TÉCNICA ALTERNATIVA A LA MEDIDA POR DETECTOR DE GAS PROPORCIONAL

José Luis García León^{1,2}

Resumen

Este trabajo presenta un resumen de la implementación de la técnica de espectrometría por centelleo líquido para la medida de los índices alfa y beta totales tanto en agua potable como en matrices sólidas. La calidad de esta implementación se ha evaluado en base al resultado obtenido en el ejercicio de intercomparación propuesto por el CSN en 2023. Los parámetros empleados para valorar la implementación son la interferencia, las eficiencias de conteo alfa y beta y el z-score obtenido en dicho ejercicio.

Palabras clave Centelleo líquido; alfa total; beta total; vigilancia radiológica; agua potable.

1. Introducción

Los índices alfa y beta totales no constituyen resultados que permitan caracterizar en profundidad una muestra desde un punto de vista radiológico, sino que aportan una estimación de la radiactividad total de esta, de manera que se pueden utilizar como parámetros de referencia en un contexto de vigilancia. Sin embargo, cuentan con simplicidad y rapidez en la preparación de las muestras. Típicamente, es posible llevar a cabo un análisis completo en un mismo día en el caso de muestras de agua potable.

En estos índices se incluyen todos los emisores radiactivos que puedan aparecer en la matriz de interés salvo emisores alfa volátiles y tritio [1]. En nuestro laboratorio, estos índices se determinan mensualmente de manera sistemática en agua potable. Además, se han obtenido en matrices sólidas respondiendo a solicitudes particulares y en ejercicios de intercomparación.

1 Departamento de Física Aplicada II, ETS Arquitectura, Universidad de Sevilla.

2 Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla.

Aunque para la determinación de estos índices se han utilizado en nuestro laboratorio contadores proporcionales de flujo de gas, recientemente se ha abierto una nueva línea que usa espectrómetros de centelleo líquido. En este trabajo se expone la implementación de la espectrometría de centelleo líquido en nuestro laboratorio para la determinación de los índices como sustitución al contador proporcional de gas, cuya principal desventaja es la autoabsorción en la muestra [2].

2. Desarrollo experimental

Presentamos aquí los procedimientos de preparación de muestras y de medida que se han puesto a punto para la determinación de los índices alfa y beta totales.

2.1. Preparación de muestras de agua

Aunque el tratamiento de una muestra de agua se puede encontrar publicado [1], presentamos un breve resumen. Se toma una alícuota de 1 L de muestra y se acidula con HNO_3 para su preservación. Se evapora a sequedad un volumen variable de muestra comprendido entre 100 ml y 500 ml, dependiendo de las necesidades de actividad mínima detectable (AMD) de cada análisis. El residuo se disuelve en 10 ml de HCl con un pH comprendido entre 1 y 2. Se toman 8 ml de la disolución resultante, los cuales se mezclan con 12 ml de centelleador Revvity OptiPhase HiSafe 3 en un vial de polietileno, el cual se cierra con firmeza. En este estado, la muestra está lista para su medida. Paralelamente, se prepara un blanco para el cálculo de la AMD de la determinación en particular.

2.2. Preparación de muestras sólidas

Con el objeto de utilizar el procedimiento descrito en el apartado anterior en el caso de matrices sólidas, se añaden pasos previos de pretratamiento de la muestra. Estos pasos pueden incluir secado, molienda, calcinación y digestión ácida. Tras este pretratamiento, se obtiene una disolución ácida, la cual se evapora a sequedad, se disuelve el residuo restante en 10 ml de HCl con pH 1 a 2, y 5 ml de esta disolución se mezclan con 15 ml del centelleador Revvity OptiPhase HiSafe 3. Las muestras sólidas suelen presentar una extinción (*quenching*) mayor, de manera que se deben utilizar patrones preparados con un *quenching* similar para la calibración.

2.3. Procedimiento de medida

El instrumento empleado es el Quantulus 1220, que se puede programar con un modo de detección "Alpha/Beta". Con este modo, se pueden obtener en una misma medida dos espectros correspondientes, respectivamente, a la detección de partículas alfa y beta.

Este proceso de clasificación de pulsos entre alfa y beta no es totalmente eficaz, sino que se da una cierta proporción de pulsos clasificados incorrectamente (interferencia). Esta interferencia depende del parámetro discriminador de pulsos (PSA) ajustable por el analista, el cual debe ser optimizado minimizando la interferencia (ecuación 1) previamente a la medida. Adicionalmente, es necesario determinar las interferencias alfa en beta y beta en alfa individualmente para llevar a cabo correcciones después de cada medida:

$$\chi_{\alpha} = \frac{N_{\beta,Am}}{N_{\alpha,Am} + N_{\beta,Am}}$$

$$\chi_{\beta} = \frac{N_{\alpha,Sr}}{N_{\alpha,Sr} + N_{\beta,Sr}}$$

$$\chi_{total} = \chi_{\alpha} + \chi_{\beta} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde χ_{α} y χ_{β} son, respectivamente, las interferencias alfa y beta en tanto por uno $N_{\alpha,Sr}$ y $N_{\beta,Sr}$ representan, respectivamente, el número de cuentas neto por unidad de tiempo en los canales alfa y beta, producidos por los viales patrón de ^{90}Sr .

$N_{\alpha,Am}$ y $N_{\beta,Am}$ representan, respectivamente, el número de cuentas neto por unidad de tiempo en los canales alfa y beta, producidos por los viales patrón de ^{241}Am .

χ_{total} es la interferencia total y la cantidad que debe minimizarse antes de llevar a cabo la medida.

Una vez minimizada la interferencia total en base al PSA, se lleva a cabo la medida, con una duración típica de entre 300 y 600 min, y se utilizan las interferencias alfa o beta determinadas previamente y correspondientes al PSA óptimo para llevar a cabo correcciones (ecuaciones 2 y 3). Nuestra elección de fórmula para la corrección aparece en publicaciones previas [2,3]. En este trabajo, se integraron los espectros completos para obtener los números de cuentas:

$$A_{\alpha} = \frac{cpm_{\alpha} \cdot (1 - \chi_{\beta}) - cpm_{\beta} \cdot \chi_{\beta}}{60 \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot (1 - \chi_{\alpha} - \chi_{\beta})} \cdot \frac{V_{final}}{V_{inicial} \cdot V_{vial}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$A_{\beta} = \frac{cpm_{\beta} \cdot (1 - \chi_{\alpha}) - cpm_{\alpha} \cdot \chi_{\alpha}}{60 \cdot \varepsilon_{\beta} \cdot (1 - \chi_{\alpha} - \chi_{\beta})} \cdot \frac{V_{final}}{V_{inicial} \cdot V_{vial}} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde ϵ_α y ϵ_β son, respectivamente, las cuentas por minuto netas en los canales alfa y beta del espectro correspondiente a la muestra; mientras que A_α y A_β son, respectivamente, las eficiencias de recuento para el patrón alfa y beta (ecuación 4). Finalmente, A_α y A_β son, respectivamente, las concentraciones de actividad alfa y beta en agua corregidas por interferencia y V_{inicial} , V_{final} y V_{vial} los volúmenes inicial y final (tras la disolución en HCl) y el volumen introducido en el vial en el caso de muestras de agua.

$$\epsilon_i = \frac{\text{cpm}_{\text{patron},i}/60}{A_{\text{patron},i}}, \quad i = \alpha, \beta \quad \text{Ecuación 4}$$

donde $\text{cpm}_{\text{patron},i}$ se refiere a las cuentas por minuto netas obtenidas para el patrón, mientras que $A_{\text{patron},i}$ es la actividad de dicho patrón.

3. Resultados

3.1. Implementación en las medidas periódicas de agua potable

Nuestro laboratorio está realizando medidas de los índices alfa y beta total en agua potable de la ciudad de Sevilla, mediante el uso de un espectrómetro de centelleo líquido, desde septiembre de 2021. Los parámetros de medida relevantes para las determinaciones son la eficiencia (figura 1) así como el PSA óptimo junto con las interferencias individuales (tabla 1).

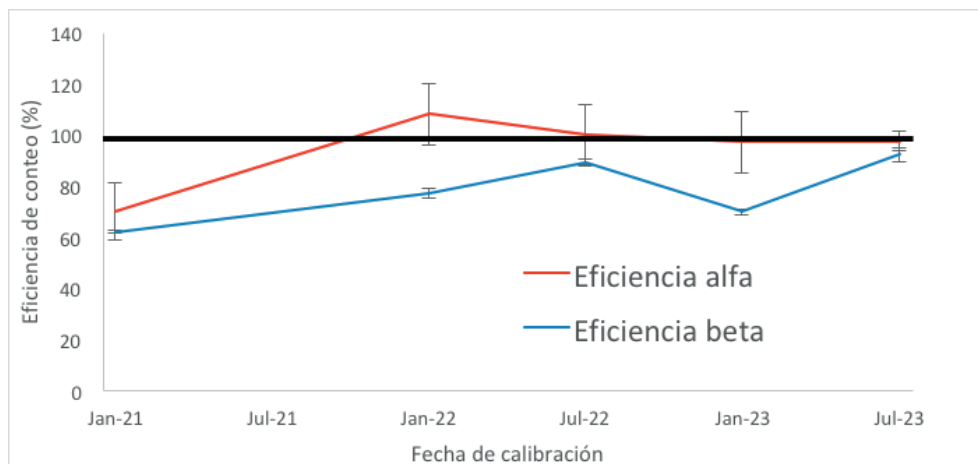


Figura 1. Eficiencias de recuento en los canales alfa y beta en cada calibración realizada desde el inicio de la implementación de la técnica en enero de 2021. En negro, una línea que marca el 100 % de eficiencia de recuento a modo de referencia.

En la figura 1 se aprecia la evolución temporal de la eficiencia de recuento desde la implementación de la técnica de medida. Se puede apreciar que, a partir de

enero de 2022, la eficiencia de recuento en el canal alfa es compatible con el 100 %, mientras que la eficiencia beta es ligeramente inferior, los cuales son resultados acordes con lo esperado.

Como se aprecia en la tabla 1, el PSA óptimo y su interferencia correspondiente resultaron no ser estables a lo largo del tiempo para nuestro espectrómetro en particular, mientras que la eficiencia de recuento sí ha variado en menor medida para las últimas tandas de muestras. Esto respalda la necesidad de llevar a cabo determinaciones de estos parámetros periódicamente para actualizar sus valores.

Tabla 1. PSA óptimos y sus interferencias alfa, beta y total correspondientes.

| Calibración | PSA | χ_{α} (%) | χ_{β} (%) | χ_{total} (%) |
|---------------|-----|---------------------|--------------------|--------------------|
| Enero de 2021 | 90 | 16,67 | 13,31 | 29,98 |
| Enero de 2022 | 85 | 1,92 | 2,34 | 4,26 |
| Julio de 2022 | 110 | 18,06 | 7,31 | 25,37 |
| Enero de 2023 | 130 | 3,27 | 21,72 | 24,99 |
| Julio de 2023 | 120 | 1,60 | 6,11 | 7,71 |

3.2. Medida de una muestra de intercomparación sólida

A modo de validación, se aplicó el procedimiento descrito previamente a la medida de la muestra de cenizas de alimentos que formó parte del ejercicio de intercomparación de 2023, para lo cual se emplearon 2,38 g de muestra. La tabla 2 recoge un resumen de los resultados de la determinación.

Tabla 2. Resultados obtenidos en la medida de los índices alfa y beta totales en la muestra de cenizas de intercomparación del CSN de 2023.

| Índice | $\varepsilon \pm \delta\varepsilon$ | $A \pm \delta A$ (Bq/kg) | AMD (Bq/kg) | z-score |
|------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------|---------|
| Alfa total | $1,03 \pm 0,04$ | $54,3 \pm 6,8$ | 12,9 | 0,0 |
| Beta total | $0,955 \pm 0,013$ | 4220 ± 110 | 60 | -0,5 |

Los resultados fueron favorables de acuerdo con la tabla 2, lo cual indica que la implementación de la medida de los índices mediante centelleo líquido parece ser adecuada para la matriz sólida del ejercicio de intercomparación.

4. Conclusiones

Se ha introducido de manera satisfactoria la medida de los índices alfa y beta totales mediante la técnica de espectrometría por centelleo líquido en la Universidad de Sevilla, tanto para la medida rutinaria de agua potable como parte del programa de monitorización de la Red de Vigilancia de Ámbito Nacional, así como para la determinación en matrices sólidas para análisis puntuales.

5. Referencias

- [1] J. Fons Castells, D. Zapata García, J. Tent Petrus, M. Llauradó Tarragó, «Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido», Colección Informes Técnicos 11.2014 Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimiento 1.18.
- [2] M. Palomo, M. Villa, N. Casacuberta, A. Peñalver, F. Borrull, C. Aguilar, «Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples», Applied Radiation and Isotopes, vol. 69, n.o 9, pp. 1274-1281, 2011, doi: 10.1016/j.apradiso.2011.04.020.
- [3] K. Norlin, H. Ramebäck, A. Tovedal, «Measurement of gross alpha and gross beta activities at low alpha-to-beta activity ratios using LSC- a method for emergency preparedness», Applied Radiation and Isotopes, vol. 201, 2023, doi: 10.1016/j.apradiso.2023.110983.

Agradecimientos

El autor agradece a los profesores Guillermo Manjón Collado, Manuel García León, Rafael García-Tenorio García-Balmaseda su ayuda en este trabajo. Agradece también la financiación del Consejo de Seguridad Nuclear y del Gobierno de España a través del proyecto PID2022-140680NB-I00 con entidad financiadora MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

CARACTERIZACIÓN RADIATIVA Y FISICOQUÍMICA DE RESIDUOS MINEROS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Juan Antonio Ramírez Pérez¹

Resumen

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) está situada en el suroeste de la Península Ibérica, entre España y Portugal, albergando la mayor concentración de depósitos de sulfuros masivos del mundo. En este lugar se han llevado a cabo diferentes procesos mineros y metalúrgicos desde la prehistoria hasta el año 2001, cuando se realizó el cese de actividades. Debido a las intensas extracciones y procesados de los minerales, existen grandes cantidades de residuos mineros almacenados. Muchos de estos residuos poseen una alta naturaleza tóxica, pudiendo generar una seria amenaza ambiental y a su vez un grave problema de seguridad y de salud pública.

El principal objetivo de este proyecto es realizar una caracterización radiativa y fisicoquímica de los diferentes residuos mineros localizados en diferentes puntos de la FPI. Se realiza un análisis multielemental, mineralógico y de radionucleidos. De la misma forma, también se estudian los lixiviados acuosos ricos en metales pesados y con alta acidez, centrándonos en el posible impacto por drenaje ácido de minas (AMD). Finalmente, se procede a un diagnóstico de potenciales líneas de valorización para dar solución y viabilidad a los problemas ocasionados por los residuos mineros. En general, las concentraciones de actividad obtenidas por los radionucleidos de las series de desintegración del ^{238}U y ^{232}Th , tanto del ^{40}K , son del mismo orden de magnitud para las esperadas por suelos no perturbados. De forma contraria, elementos con alta toxicidad como As, Cu, Pb o Zn en bastantes residuos superan en 3-4 órdenes de magnitud las concentraciones para suelos no contaminados en la zona.

Finalmente, los residuos poseen índices de riesgo radiológico externo e interno, tanto índices de concentración de actividad para la radiación gamma emitida menores que 1. Esto sugiere la posibilidad de potencial línea de valorización de los residuos como material de construcción.

¹ Grupo de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRyMA). Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA), Universidad de Huelva.

Palabras clave: Residuos mineros; Caracterización radiactiva; Radionucleidos; Diagnóstico de valorización; Índice de riesgo radiológico.

1. Estado del arte

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), situada en el suroeste de la Península Ibérica, alberga la mayor concentración de sulfuros masivos polimetálicos del mundo. Esta zona posee una alta actividad minera desde hace unos 5000 años, pero fue especialmente intensa durante el periodo inglés, especialmente entre 1870 y 1930 [1], generando una gran cantidad de residuos mineros, pertenecientes a las más de 100 minas de esta zona, la mayoría abandonadas.

Estos residuos poseen altos contenidos en metales/metaloideos como As, Cu, Zn, y Pb. Además, son residuos de tipo NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*). Por tanto, poseen implicaciones radiológicas y de liberaciones de contaminantes. Existe un posible riesgo ambiental y problemas para la salud pública [2].

2. Muestreos y metodología

Se seleccionaron 3 minas situadas en la FPI, las cuales cubren la mayoría de los procesos mineros y metalúrgicos desarrollados: Sotiel Coronada, Cueva de la Mora y Tharsis (figura 1). Se realizó una caracterización fisicoquímica y radiactiva. Los residuos estudiados fueron: lodos de la flotación de pirita (FP), cenizas de la tostación de la pirita (RP), escorias de fundición de pirita (SL), pirita de cobre lixiviada (PY) y rechazos de pizarras (SH).

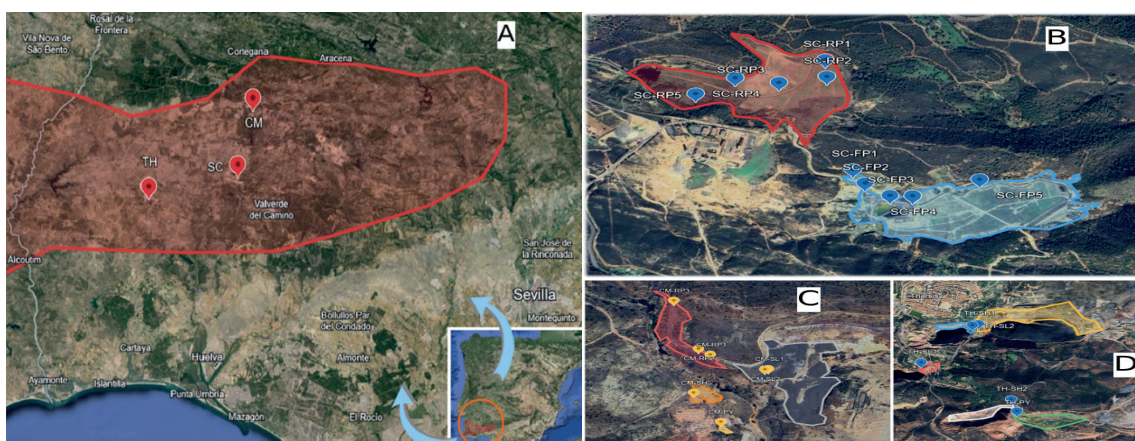


Figura 1. Localización de minas en la Faja Pirítica Ibérica (A), incluyendo la ubicación de las muestras de Sotiel Coronada (B), Cueva de la Mora (C) y Tharsis (D).

Respecto a la metodología, primero se realizó la toma *in situ* de los residuos mineros. Posteriormente, se procedió al pretratamiento y al cálculo de parámetros fisicoquímicos. Después se hizo el análisis multielemental mediante ICP-MS/ICP-OES & FRX y el análisis de radionucleidos a través de espectrometría alfa y gamma. También se calcularon los índices de riesgo radiológico (Ra_{eq} , H_{ex} , H_{in} y I_c). Se aplicó un control de calidad mediante blancos, réplicas, muestras de referencia certificadas, e intercomparaciones.

3. Resultados

Las concentraciones medias de los elementos mayoritarios se muestran en la figura 2. Cada residuo posee unas concentraciones características para cada elemento. Destaca que los principales elementos sean el Fe, Si y Al. Los residuos de piritas lixiviadas y flotación poseen alto contenido en azufre, 3-4 órdenes de magnitud por encima de un suelo no perturbado. Esto generará un posible impacto por drenaje ácido de minas (AMD) [3]. También, todos los residuos poseen concentraciones entre 3 y 4 órdenes de magnitud por encima de suelo típico en metales/metaloides como As, Cu, Zn y Pb, lo que generará una alta toxicidad [2].

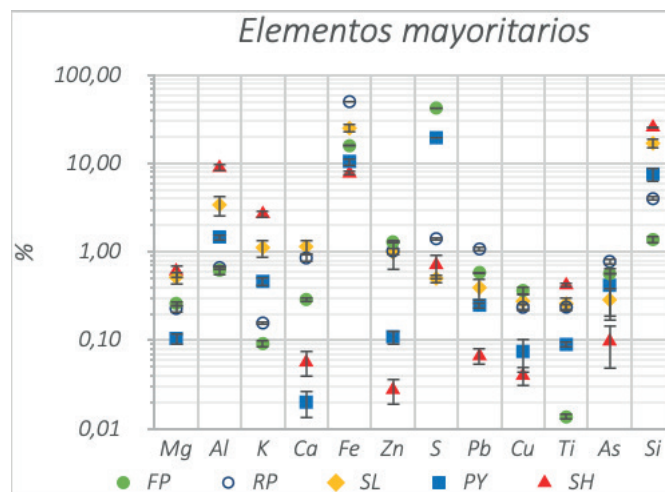


Figura 2. Concentraciones medias de los elementos mayoritarios de flotación de piritas (FP), tostación de piritas (RP), escorias de fundición (SL), piritas lixiviadas (PY) y rechazos de pizarra (SH).

Los valores medios de concentraciones de actividad de radionucleidos naturales se muestran en la figura 3. Para la serie del ^{238}U , puede observarse que existe equilibrio secular entre los radionucleidos, y que cada residuo posee unas concentraciones de actividad distintivas, siendo las escorias y las piritas lixiviadas las que mayores concentraciones de actividad poseen. Los valores esperados son

los de suelo típico (^{238}U : 26-82 Bq/kg [4]). Para la serie de desintegración del ^{232}Th y para el ^{40}K se pueden aplicar las mismas conclusiones, valores distintivos para cada residuo y los esperados para suelos no alterados (^{232}Th : 11-84 Bq/kg; ^{40}K : 25-1650 Bq/kg [4]).

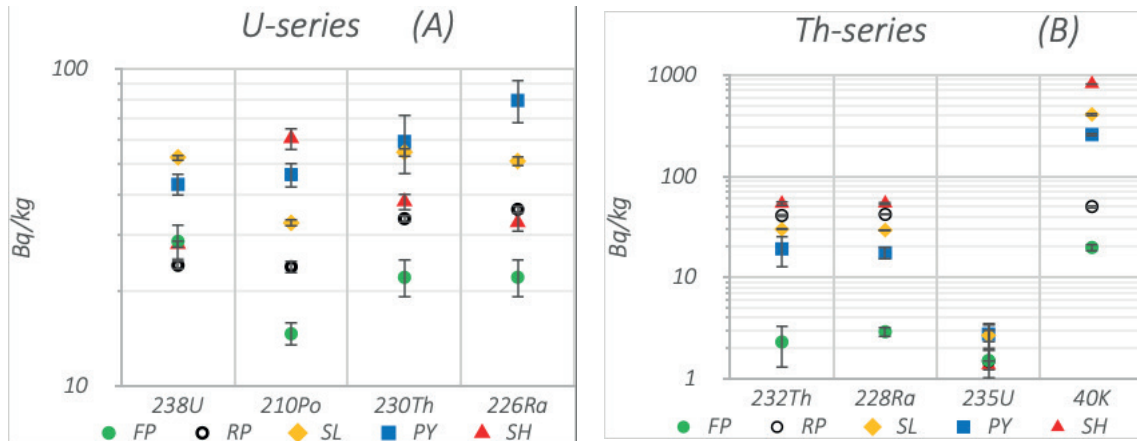


Figura 3. Concentraciones de actividad de la serie de desintegración del ^{238}U (A) y de la serie de desintegración del ^{232}Th junto al serie de desintegración del ^{40}K (B) para flotación de pirita (FP), tostación de pirita (RP), escorias de fundición (SL), pirita lixiviada (PY) y rechazos de pizarra (SH).

Los índices de riesgo radiológico calculados fueron: el radio equivalente (Ra_{eq}), los índices de radiación externo (H_{ex}) e interno (H_{in}) y el índice de concentración de actividad para materiales de construcción (I_c) (figura 4). Estos quedan definidos por las expresiones [5,6]:

$$Ra_{eq} (\text{Bqkg}^{-1}) = C_U + 1.43C_{Th} + 0.077C_K \quad \text{Ecuación 1}$$

$$H_{ex} = \frac{C_U}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$H_{in} = \frac{C_U}{185} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$I_c = \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_K}{3000} \quad \text{Ecuación 4}$$

Los valores del Ra_{eq} obtenidos son menor que 370 Bq/kg, por lo que pueden ser comercializados en Estados Unidos. Los valores de H_{ex} y H_{in} están por debajo del valor límite 1, por lo que no suponen un riesgo radiológico [5]. De la misma forma, el Ic al ser menor que 1 en todas las muestras, pueden usarse como materiales de construcción [7].

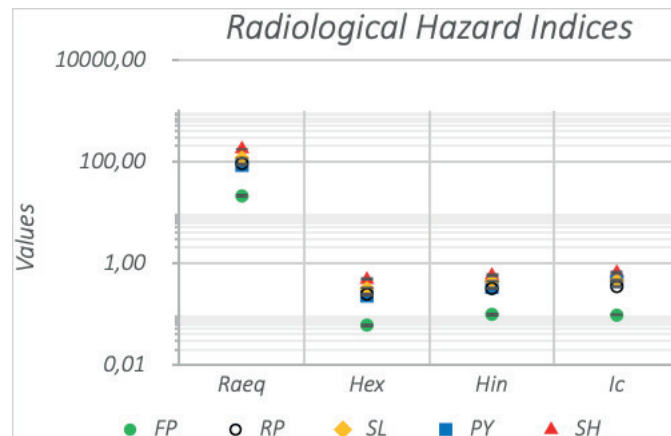


Figura 4. Valores medios de índices de riesgo radiológico Ra_{eq} (Bq/kg), H_{ex} , H_{in} e Ic para flotación de pirita (FP), tostación de pirita (RP), escorias de fundición (SL), pirita lixiviada (PY) y rechazos de pizarra (SH).

4. Conclusiones

Se ha realizado un análisis multielemental de diferentes residuos mineros de 3 minas situadas en la FPI: Sotiel Coronada, Cueva de la Mora y Tharsis, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. Existen concentraciones entre 3-4 órdenes de magnitud por encima de lo esperado para metales/metaloideos con altas implicaciones toxicológicas.
2. Se han caracterizado radiactivamente los residuos mineros mediante radionucleidos naturales, obteniéndose concentraciones de actividad esperadas para suelo típico.
3. Los índices de riesgo radiológico obtenidos calculados demuestran que los residuos no aportan riesgo radiológico para la salud.
4. Finalmente, estos residuos cumplen las regulaciones españolas exigidas para la radiación gamma emitida como materiales de construcción. Igualmente, es necesario la búsqueda de métodos de extracción y recuperación de metales/metaloideos (Zn, Cu, Pb, As).

5. Referencias

- [1] L. Yesares. The Las Cruces deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Ore Geology Reviews* 66 (2015), 25-46.
- [2] A. Álvarez-Valero. Evaluation of heavy metal bioavailability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration* 102.2 (2009), 87-94
- [3] R. Moreno-González. Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned Tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). *Environmental Pollution* 295 (2022), 118697.
- [4] C. Monty. UNSCEAR Report 2000: sources and effects of ionizing radiation. (2001), 83-85.
- [5] B.C. Eke. Assessment of Radiation Hazard Indices Due to Natural Radionuclides in Soil Samples from Imo State University, Owerri, Nigeria. *Environmental Health Insights* 18 (2024), 11786302231224581.
- [6] European Comission. Application of the Concepts of Exemption and Clearance to Natural Radiation Sources (2002).
- [7] BOE, Real Decreto 1029/2022, de 20 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección de la salud contra los riesgos derivados de la exposición a las radiaciones ionizantes.

Agradecimientos

Juan Pedro Bolívar Raya, Alejandro Barba Lobo. *Diagnosis and proposals for the environmental recovery of areas affected by industrial and mining activities; Implications for the Huelva estuary* (RESTOREHU), Ref.: TED2021-130361B-I00.

