

**ESTUDIO DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL EN SUELOS
DE LA COSTA NORTE DE A CORUÑA Y LUGO**

Memoria presentada por

ALBERTO OTERO PAZOS

Para optar al

GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

Bajo la dirección de

Dr. D. Jesús Manuel Castro Romero

Dra. D^a. Elena González Soto



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Química Analítica

Dr. D. JESÚS MANUEL CASTRO ROMERO y Dra. D^a. ELENA GONZÁLEZ SOTO, catedráticos de Escuela Universitaria del Departamento de Química Analítica

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “ESTUDIO DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL EN SUELOS DE LA COSTA NORTE DE A CORUÑA Y LUGO” se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica y el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, a 2 de enero de 2014.

Dr. D^a. Jesús Manuel Castro Romero

Dra. D^a. Elena González Soto



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Química Analítica

Dra. D^a. PURIFICACIÓN LÓPEZ MAHÍA, catedrática y directora del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZA a **D. ALBERTO OTERO PAZOS** a presentar el trabajo titulado “ESTUDIO DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL EN SUELOS DE LA COSTA NORTE DE A CORUÑA Y LUGO” para optar al grado de Doctor por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, 2 de enero de 2014




Dra. D^a. Purificación López Mahía

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer la colaboración de todas aquellas personas que han contribuido a la realización de esta tesis doctoral.

A mis directores de tesis, Jesús Manuel Castro Romero y Elena González Soto.

A los profesores María Victoria González Rodríguez y Benigno Antonio Rodríguez Gómez por su importante colaboración y ayuda.

A mis compañeros en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UDC, Alfonso y Sonia.

A mi mujer Lorena, y a toda mi familia, por estar siempre ahí.

RESUMEN

El estudio de la radiactividad ha cobrado una creciente relevancia en el mundo desde los años 40, debido a diversos episodios como han sido el lanzamiento de las bombas atómicas sobre Hiroshima y Nagashaki, las pruebas nucleares en las siguientes décadas y los graves accidentes ocurridos en Chernobyl en 1986 y, más recientemente, en Fukushima en 2011.

Todos estos acontecimientos han revelado la importancia del estudio y control de la radiactividad, sus técnicas de determinación y cuantificación, así como sus programas de vigilancia.

Ante esta situación surge la presente Tesis Doctoral, en la que se ha realizado la caracterización radiológica de los suelos de la costa norte de las provincias de A Coruña y Lugo mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa.

Los resultados obtenidos muestran el número y la concentración de actividad de radioisótopos de origen natural y artificial en dichas muestras de suelo, así como su relación en las diversas cadenas de desintegración, fruto de un exhaustivo análisis estadístico.

Las conclusiones obtenidas plantean futuras líneas de investigación que han quedado abiertas con este estudio.

RESUMO

O estudo da radioactividade cobrou unha crecente relevancia no mundo desde os anos 40, debido a diversos episodios como foron o lanzamento das bombas atómicas sobre Hiroshima e Nagashaki, as probas nucleares nas seguintes décadas e os graves accidentes acontecidos en Chernobyl en 1986 e, máis recentemente, en Fukushima en 2011.

Todos estes acontecementos revelaron a importancia do estudo e control da radioactividade, as súas técnicas de determinación e cuantificación, así como os seus programas de vixilancia.

Ante esta situación xorde a presente Tese Doutoral, na que se realizou a caracterización radiolóxica dos chans da costa norte das provincias da Coruña e Lugo mediante as técnicas de espectrometría gamma e espectrometría alfa.

Os resultados obtidos mostran o número e a concentración de actividade de radioisótopos de orixe natural e artificial nas devanditas mostras de chan, así como a súa relación nas diversas cadeas de desintegración, froito dunha exhaustiva análise estatística.

As conclusións obtidas expoñen futuras liñas de investigación que quedaron abertas con este estudo.

ABSTRACT

The study of the radioactivity has earned an increasing importance in the world since the 40s, because of diverse episodes as they have been the launching of the atomic bombs on Hiroshima and Nagashaki, the nuclear proofs in the following decades and the serious accidents occurred in Chernobyl in 1986 and, more recently, in Fukushima in 2011.

All these events have revealed the importance of the study and control of the radioactivity, its technicians of determination and quantification, as well as its programs of surveillance.

In front of this situation arises the present PhD Thesis, in which it has realised the radiological characterization of the soils of the coast north of the provinces of A Coruña and Lugo by means of the technician of gamma spectrometry and alpha spectrometry.

The results obtained show the number and the concentration of activity of radioisotopes of natural and artificial origin in said samples of soil, as well as his relation in the diverse chains of disintegration, fruit of an exhaustive statistical analysis.

The conclusions obtained pose future lines of investigation that have remained opened with this study.

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2. RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO.....	5
2.1. INTRODUCCIÓN.....	7
2.2. RADIATIVIDAD NATURAL.....	7
2.3. RADIONUCLEIDOS COSMOGÉNICOS.....	9
2.4. RADIONUCLEIDOS PRIMORDIALES.....	10
2.5. RADIONUCLEIDOS PERTENECIENTES A LAS SERIES DE DECAIMIENTO RADIATIVO.....	10
2.6. RADIATIVIDAD ANTROPOGÉNICA.....	13
2.7. RADIATIVIDAD EN SUELOS.....	15
2.8. COMPORTAMIENTO DE LOS RADIONUCLEIDOS EN SUELOS.....	15
2.9. TRANSFERENCIA DE RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO.....	16
CAPÍTULO 3. TOMA, TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO.....	21
3.1. INTRODUCCIÓN.....	23
3.2. TOMA DE MUESTRA DE SUELOS.....	24
3.2.1. Introducción.....	24
3.2.2. Características de los puntos de muestreo.....	26
3.2.3. Elección del número de puntos de muestreo.....	26

3.2.4. Instrumentos de muestreo.....	28
3.2.5. Procedimiento operativo para la extracción de muestra.....	33
3.3. CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO.....	40
3.4. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	41
CAPÍTULO 4. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS. DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE URANIO EN SUELOS.....	45
4.1. DETERMINACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DE URANIO.....	47
4.2. PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO.....	49
4.3. MÉTODO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	51
4.3.1. Precipitación de hidróxidos de hierro y uranio.....	51
4.3.2. Extracción de hierro de la muestra.....	53
4.3.3. Intercambio iónico.....	53
4.4. ELECTRODEPOSICIÓN DEL URANIO.....	54
CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN DE URANIO.....	57
5.1. INTRODUCCIÓN.....	59
5.2. ESPECTROMETRÍA ALFA.....	62
5.2.1. Detector.....	62
5.2.2. Cámara de medida.....	64
5.2.3. Electrónica asociada.....	65

5.3. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA.....	66
5.3.1. Calibración en energías del espectrómetro alfa.....	66
5.3.2. Determinación de la eficiencia de detección del espectrómetro alfa.....	67
5.3.3. Determinación del blanco de muestra.....	68
5.3.4. Medida de las muestras en el espectrómetro alfa.....	69
5.4. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD, INCERTIDUMBRE Y ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE DE LOS ISÓTOPOS RADIATIVOS DEL URANIO.....	69
5.4.1. Cálculo de la eficiencia global de la medida (separación radioquímica y detección).....	69
5.4.2. Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento.....	70
5.4.3. Cálculo de la actividad mínima detectable.....	71
5.4.4. Expresión de resultados. Incertidumbre expandida.....	72
CAPÍTULO 6. ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	73
6.1. PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	75
6.2. COMPONENTES DE UN SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	75
6.3. CALIBRACIÓN, VERIFICACIÓN Y ESTIMACIÓN DEL BLANCO DE MUESTRA.....	79
6.3.1. Calibración en energías.....	79

6.3.2. Calibración en eficiencias.....	80
6.3.3. Preparación de fuentes de calibración.....	93
6.3.3.1. Geometría “suelo 2,7 cm”	93
6.3.3.2. Geometría “cenizas-suelo 0,5 cm”	95
6.3.3.3. Geometría “aerosoles”	96
6.3.4. Verificación de los instrumentos de medida.....	97
6.3.5. Estimación del blanco de muestra.....	102
6.4. MEDIDA DE MUESTRAS.....	104
CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO.....	107
7.1. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL TIEMPO.....	109
7.1.1. Serie del uranio.....	110
7.1.2. Serie del torio.....	114
7.1.3. Otros isótopos de interés.....	117
7.2. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL ESPACIO.....	121
7.2.1. Introducción.....	121
7.2.2. Validación del método analítico.....	126

7.2.3. Aspectos generales de la medida de muestras por la técnica de espectrometría gamma.....	128
7.2.4. Resultados espectrometría gamma.....	130
7.2.5. Análisis estadístico de los resultados.....	141
7.2.5.1. Obtención de los parámetros descriptivos.....	141
7.2.5.2. Discusión de resultados.....	143
7.2.6. Estudio de las correlaciones y los factores para muestras de suelo.....	146
7.3. DETERMINACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DE URANIO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ALFA Y GAMMA.....	158
7.3.1. Validación del método analítico.....	159
7.3.2. Resultados y discusión.....	161
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES FINALES.....	167
BIBLIOGRAFÍA.....	171

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2. RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO.

Tabla 1. Clasificación de las series radiactivas.

Tabla 2. Rangos de concentración de actividad de isótopos naturales y artificiales en suelo de Estaca de Bares (A Coruña).

CAPÍTULO 3. TOMA, TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO.

Tabla 3. Puntos de muestreo seleccionados para el estudio.

Tabla 4. Programa de temperaturas y tiempos empleado para la calcinación de las muestras.

CAPÍTULO 4. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS. DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE URANIO EN SUELOS.

Tabla 5. Tiempos de vida media, energías y probabilidad de emisión de los isótopos de uranio.

Tabla 6. Programa de temperaturas y tiempo empleado por el microondas para la digestión de las muestras.

CAPÍTULO 6. ESPECTROMETRÍA GAMMA.

Tabla 7. t de Student en función de los grados de libertad.

Tabla 8. Especificaciones técnicas de resolución del detector de espectrometría gamma GX6020.

Tabla 9. Geometrías y tiempos de medida empleados para la medida de muestras en el detector gamma GX6020.

CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO.

Tabla 10. Concentración de actividad de isótopos: variación en el tiempo.

Tabla 11. Concentración de actividad de isótopos de la serie del uranio: variación en el tiempo.

Tabla 12. Concentración de actividad de isótopos de la serie del torio: variación en el tiempo.

Tabla 13. Concentración de actividad de ^{137}Cs : variación en el tiempo.

Tabla 14. Concentración de actividad de ^{40}K : variación en el tiempo.

Tabla 15. Concentración de actividad de ^7Be : variación en el tiempo.

Tabla 16: Puntos de muestreo, identificación y localización de las muestras objeto de estudio.

Tabla 17. Actividades mínimas detectables obtenidas para los diferentes radionucleidos en las muestras de suelo mineral y vegetación asociada, mediante la técnica de espectrometría gamma, con las diferentes geometrías empleadas.

Tabla 18. Resultados de los análisis por espectrometría gamma correspondientes al ejercicio de intercomparación del IAEA del año 2009 (IAEA-CU-2009-03).

Tabla 19. Concentraciones de actividad obtenidas por espectrometría gamma en muestras de suelo mineral, en Becquerelios/ kilogramo.

Tabla 20. Concentraciones de actividad obtenidas por espectrometría gamma en muestras de suelo vegetal, en Becquerelios/ kilogramo.

Tabla 21. Parámetros descriptivos calculados a partir del análisis de las muestras de suelo mineral por espectrometría gamma.

Tabla 22. Parámetros descriptivos calculados a partir del análisis de las muestras de suelo vegetal por espectrometría gamma.

Tabla 23. Representación de los radionucleidos estudiados en función de su correlación.

Tabla 24. Correlaciones del ^{232}Th frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 25. Correlaciones del ^{228}Th frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 26. Correlaciones del ^{212}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 27. Correlaciones del ^{228}Ac frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 28. Correlaciones del ^{208}Tl frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 29. Correlaciones del ^{212}Bi frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 30. Correlaciones del ^{234}Th frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 31. Correlaciones del ^{238}U frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 32. Correlaciones del ^{235}U frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 33. Correlaciones del ^{210}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 34. Correlaciones del ^{226}Ra frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 35. Correlaciones del ^{214}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 36. Correlaciones del ^{214}Bi frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 37. Correlaciones del ^{40}K frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 38. Correlaciones del ^{137}Cs frente al resto de radioisótopos estudiados.

Tabla 39. Resultados de Actividades Mínimas Detectables para los isótopos de Uranio en muestras de suelo mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa.

Tabla 40. Resultados de los análisis de isótopos de uranio por espectrometría alfa correspondientes al ejercicio interlaboratorios del CSN-CIEMAT 2010.

Tabla 41. Concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U obtenidas por las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa en muestras de suelo mineral.

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2. RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO

Figura 1. Tipos de radiaciones y su respectivo poder de penetración

Figura 2. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{238}U

Figura 3. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{232}Th

Figura 4. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{235}U

CAPÍTULO 3. TOMA, TRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Figura 5. Sacabocados con barra extractora y caperuza

Figura 6. Plantilla para la recogida de muestras de suelo

Figura 7. Anillo para la recogida de muestras de suelo

Figura 8. Caja Kubiena

Figuras 9-22. Pasos en el procedimiento operativo de la toma de muestra de suelos

Figura 23. Pesada de las muestras de suelo en bandeja de aluminio

Figura 24. Secado de la muestra de suelo en estufa

CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN DE URANIO

Figura 25. Espectrómetro alfa modelo Alpha Analyst de la casa Canberra™

CAPÍTULO 6. ESPECTROMETRÍA GAMMA

Figura 26. Espectrómetro gamma Canberra modelo GX6020

Figura 27. Geometrías empleadas para la preparación de fuentes de calibración.

Figura 28. Geometría “suelo 2,7 cm”.

Figura 29. Geometría “cenizas-suelo 0,5 cm”.

Figura 30. Geometría “aerosoles”.

CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO.

Figura 31. Grupos de equilibrio de la serie radiactiva del uranio

Figura 32. Diagramas de caja para los isótopos de medida directa de la serie radiactiva del uranio

Figura 33. Tendencia en el tiempo de las concentraciones de actividad de los isótopos de medida directa de la serie del uranio

Figura 34. Grupos de equilibrio de la serie radiactiva del torio

Figura 35 (I-II). Diagramas de caja para los isótopos de medida directa de la serie radiactiva del torio

Figura 36. Tendencia en el tiempo de las concentraciones de actividad de los isótopos de medida directa de la serie del torio

Figura 37. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad de ^{137}Cs .

Figura 38. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad de ^{40}K .

Figura 39. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad de ^7Be

Figura 40. Localización geográfica de los puntos de muestreo, distribuidos a lo largo de la costa norte de Galicia (España).

Figura 41. Concentración de actividad de ^{137}Cs (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 42. Concentración de actividad de ^{40}K (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 43. Concentración de actividad de ^{214}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 44. Concentración de actividad de ^{214}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 45. Concentración de actividad de ^{212}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 46. Concentración de actividad de ^{210}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 47. Concentración de actividad de ^{208}Tl (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 48. Concentración de actividad de ^{228}Ac (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 49. Concentración de actividad de ^{234}Th (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 50. Concentración de actividad de ^{212}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Figura 51. Concentración de actividad de ^{137}Cs (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 52. Concentración de actividad de ^{40}K (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 53. Concentración de actividad de ^{214}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 54. Concentración de actividad de ^{214}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 55. Concentración de actividad de ^{212}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 56. Concentración de actividad de ^{210}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 57. Concentración de actividad de ^{208}Tl (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 58. Concentración de actividad de ^{228}Ac (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 59. Concentración de actividad de ^7Be (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 60. Concentración de actividad de ^{212}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

Figura 61. Concentración de actividad de ^{238}U (Bq/kg) en muestras de suelo mineral mediante las técnicas de espectrometría gamma y alfa

Figura 62. Concentración de actividad de ^{235}U (Bq/kg) en muestras de suelo mineral mediante las técnicas de espectrometría gamma y alfa.

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Beta
γ	Gamma
λ	Constante de decaimiento
ν	Neutrino
$\bar{\nu}$	Antineutrino
A	Concentración de actividad
A₀	Concentración de actividad inicial
AFNOR	Association Francaise de Normalisation
AMD	Actividad Mínima Detectable
AMS	Acelerador de Espectrometría de Masas
ANSI	American National Standard Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
Bq	Becquerelio
CEEM	Comparative Evaluation of European Methods
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CSN	Consejo de Seguridad Nuclear

DIS	Draft International Standard
e	Electrón
eV	Electrónvoltio
F	Faradio
FWHM	Full Width at Half Maximum (Anchura total a la mitad de la altura)
FWTM	Full Width at Tenth Maximum (Anchura total a un décimo de la altura)
HASL	Health and Safety Laboratory
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo
IEEE	Institute of Electrical and Electronic Engineers
IAEA	International Atomic Energy Agency
ISO	International Organization for Standardization
LET	Transferencia Lineal de Energía
LLD	Lower Level Discriminator
LRA	Laboratorio de Radiactividad Ambiental
NCRP	National Council on Radiation Protection and Measurements
PIPS	Passivated Implanted Planar Silicon
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TIMS	Espectrometría de Masas de Ionización Térmica

ULD	Upper Level Discriminator
UNE	Una Norma Española
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
USA	Estados Unidos de América
UTM	Universal Transverse Mercator
V	Voltio

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS

El estudio de la presencia y dispersión de los radionucleidos tanto naturales como artificiales en el ambiente cobra cada día más importancia. Los accidentes de Chernobyl en 1986 y, más recientemente el de Fukushima en el año 2011, ambos con un valor de 7 (accidente mayor) en la Escala Internacional de Eventos Nucleares, han abierto los ojos a la sociedad a nivel mundial acerca de la importancia del estudio y control de la radiactividad, sus técnicas de determinación y cuantificación, así como de sus programas de vigilancia.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el contenido y comportamiento de isótopos analizados por las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa, en muestras de suelo de la costa norte de la comunidad autónoma de Galicia, recogidas durante el año 2007.

A continuación se detallan los objetivos que se han pretendido alcanzar con este estudio:

- Analizar el suelo de la costa norte de la comunidad autónoma de Galicia, utilizando muestras recogidas durante el año 2007, mediante la aplicación de las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa.
- Desarrollar y mejorar el pretratamiento de las muestras de suelo para su posterior análisis por espectrometría gamma.
- Mejorar la determinación para emisores alfa, mediante la puesta a punto de un método radioquímico para la extracción de isótopos de uranio en muestras de suelo, y su posterior análisis mediante la técnica de espectrometría alfa.
- Conocer las variaciones espaciales y temporales de la concentración de actividad de radionucleidos en muestras de suelo, obteniendo la correlación entre las mismas, y comparar los resultados con los estudios de Oczowski, en lo referente a los grupos de equilibrio en muestras de suelo.

En el **Capítulo 2** se realiza una breve introducción acerca de la radiactividad, para posteriormente centrarse en el comportamiento de los radionucleidos en muestras de suelo.

Los isótopos estudiados son emisores gamma, como el ^{212}Pb , ^{214}Bi y ^{228}Ac entre otros, y emisores alfa, como es el caso del Uranio. Los primeros, en general, no necesitan de un proceso excesivamente complicado para realizar el recuento directo, algo que sí sucede en el caso del uranio isotópico. Se ha desarrollado una metodología para el pretratamiento de la

muestra y su posterior medida por espectrometría gamma, como se puede observar en los **Capítulos 3 y 6**.

En lo referente a los emisores alfa, dichas partículas tienen un bajo poder de penetración, lo que impide el recuento directo de las mismas para su determinación. Es necesario una preconcentración y extracción radioquímica del uranio para su posterior recuento. Para ello se pueden emplear la espectrometría alfa con cámara de ionización, el detector proporcional o de semiconductor, o incluso el sistema de recuento global con detector de ionización gaseosa o de centelleo. En todos ellos, la muestra ha de ser lo suficientemente delgada para que ni la eficiencia de los detectores ni la resolución de los espectrómetros se vean mermados al ser la partícula alfa de alto **LET**.

Por ello, se ha puesto a punto y se ha aplicado un método radioquímico para la extracción de uranio en muestras de suelo, lo cual se detalla en el **Capítulo 4**. Para la medida de las muestras, se ha optimizado un sistema de espectrometría alfa para la medida de los isótopos de uranio, que se describe en el **Capítulo 5**.

En el **Capítulo 7** se presentan los resultados obtenidos, observando su variación tanto en el tiempo como en el espacio. Se ha realizado un estudio estadístico de los resultados, con el objetivo de conocer las posibles correlaciones entre isótopos pertenecientes a las mismas cadenas de desintegración, para así establecer si existen coincidencias con los estudios de Oczowski en lo referente a los grupos de equilibrio en muestras de suelo.

En el **Capítulo 8** se resumen y presentan las conclusiones más importantes que se pueden extraer del presente estudio.

CAPÍTULO 2. RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO

2.1. INTRODUCCIÓN

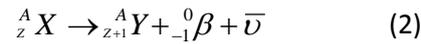
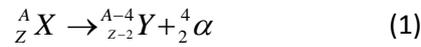
La radiación natural presente en nuestro planeta procede de diversas fuentes y genera la mayor parte de la radiactividad que nos rodea. Los radionucleidos primordiales, que se definen como los radionucleidos presentes desde la formación de la Tierra hace $4,6 \cdot 10^9$ años, juegan un papel decisivo para la comprensión de las condiciones geológicas de nuestro planeta a lo largo de su historia. La radiactividad se inicia por el decaimiento de ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U , y es el proceso responsable de que existan radioisótopos de plomo, polonio, bismuto, astato, radón, francio, radio y protactinio en la Tierra. Debido a sus cortos tiempos de vida media con respecto a la edad de la Tierra, el decaimiento de estos nucleidos provoca una significativa porción de las dosis de radiación de radiactividad natural recibida por los humanos. La radiación cósmica completa la lista de formas de producir radiactividad natural en la atmósfera y la litosfera. Otras fuentes de radiactividad menores (incluyendo radionucleidos producidos por el bombardeo cósmico de neutrones y la fusión espontánea en minerales de uranio y torio) generan isótopos transuránicos y productos de fisión, que están ligados normalmente al desarrollo de las plantas nucleares (Larivière et al, 2010).

2.2. RADIATIVIDAD NATURAL

Las sustancias radiactivas se definen como materiales que contienen átomos inestables que producen radiación ionizante por medio de un reordenamiento nuclear. A raíz del descubrimiento de la radiactividad en el sulfato de uranio por parte de Becquerel en 1896, muchos científicos se involucraron en la obtención y caracterización de sustancias radiactivas. Estas investigaciones llevaron rápidamente a la comprensión de que los decaimientos radiactivos no eran algo aislado en la naturaleza, ya que producían varios efectos ionizantes que dependían de la energía y del tipo de radiación.

En base a las observaciones de la radiactividad hechas a principios del siglo XX, se reconocieron tres tipos de reordenamientos: decaimientos α , β y γ . Las estructuras de las partículas α y β se identificaron como un átomo de helio cargado (${}^4_2\text{He}^{2+}$) y un electrón (${}^0_{-1}e^-$), respectivamente. Más tarde se descubrieron los neutrinos (ν) y antineutrinos ($\bar{\nu}$). En ocasiones, tras un decaimiento α ó β , el núcleo recién formado está todavía en un estado metaestable y excitado. El decaimiento desde un estado excitado hacia uno más estable

genera una onda electromagnética de alta energía (de 10 keV a varios MeV), conocida como radiación γ . Las ecuaciones 1-3 ilustran los decaimientos α y β , así como la radiación γ .



En las tres ecuaciones, ${}^A_Z X$ representa el isótopo inicial del decaimiento nuclear, al que normalmente se le llama isótopo padre. Los productos o isótopos hijos se representan en las ecuaciones 1 y 2 como ${}^{A-4}_{Z-2} Y$ y ${}^A_{Z+1} Y$, respectivamente. En la **Figura 1** se indican los distintos tipos de radiaciones y su poder de penetración frente a varios medios.

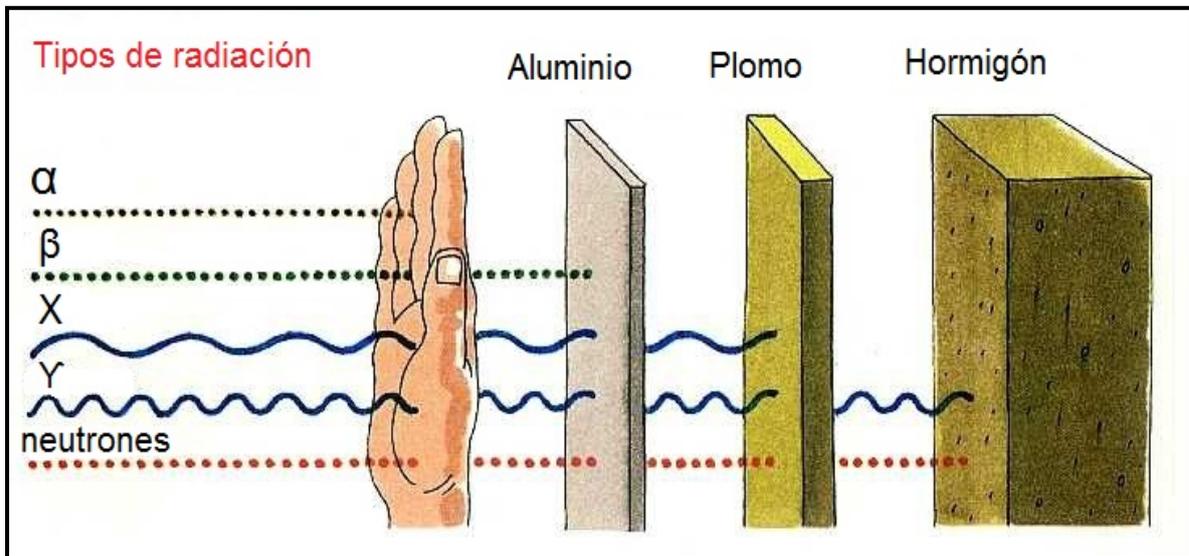


Figura 1. Tipos de radiaciones y su respectivo poder de penetración

En la actualidad se han identificado otros tipos de reordenamientos nucleares como la captura electrónica, el decaimiento β^+ y la fisión espontánea, que han ayudado a comprender mejor la naturaleza de la radiactividad.

Los reordenamientos nucleares suceden aleatoriamente dentro de un grupo de átomos radiactivos; sin embargo, estadísticamente, es posible determinar el número de desintegraciones que tienen lugar dentro de un período de tiempo definido. Cada isótopo

posee una constante de decaimiento única, representada como λ , que indica el número de desintegraciones por unidad de tiempo. La concentración de actividad (A) de la muestra se define como:

$$A = N\lambda \quad (4)$$

Donde N representa el número de átomos de un radioisótopo presente en la muestra. Con frecuencia, la constante de decaimiento se expresa como el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), concepto que se define como el tiempo que se necesita para que un cierto número de átomos radiactivos decaiga a la mitad. La relación entre λ y $t_{1/2}$ es la siguiente:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (5)$$

La concentración de actividad de la muestra, para un intervalo comprendido entre t_0 y t , puede calcularse usando la concentración de actividad inicial (A_0) de la muestra empleando la siguiente ecuación:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (6)$$

Los isótopos radiactivos se encuentran distribuidos por toda la Tierra, divididos entre la atmósfera y la litosfera. Se han identificado en torno a 320 isótopos en la naturaleza. De todos ellos, aproximadamente 70 tienen propiedades radiactivas. Aunque algunos elementos que se encuentran en la naturaleza tienen isótopos estables y radiactivos, aquéllos con un número atómico superior a 83 presentan sólo los radiactivos. La radiactividad en la Tierra se debe a los radioisótopos producidos naturalmente así como a la contaminación antropogénica radiactiva iniciada durante la era nuclear.

2.3. RADIONUCLEIDOS COSMOGÉNICOS

La Tierra se encuentra continuamente bombardeada por radiación cósmica que se compone fundamentalmente de partículas de elevada energía procedentes de fuentes extraterrestres. Dependiendo de su origen, la composición de esta radiación cósmica varía apreciablemente. El flujo de la radiación cósmica galáctica se compone de protones (87%), partículas α (11%), unos

pocos núcleos pesados con número atómico entre 4 y 26 (1%), y electrones de alta energía (1%). En cambio, la radiación cósmica solar presenta una composición de protones mucho más elevada (98%) y una contribución de partículas α menor (2%) (NCRP-94, 1987). Al entrar en la atmósfera terrestre, la radiación cósmica interacciona con los gases y las partículas de la misma, produciendo varios radioisótopos cosmogénicos, como es el caso del ^3H ó el ^7Be .

2.4. RADIONUCLEIDOS PRIMORDIALES

La radiactividad se originó a partir de radionucleidos que tienen unos tiempos de vida media comparables a la edad de la Tierra ($4,5 \cdot 10^9$ años). Debido a sus elevados tiempos de vida media, los radionucleidos primordiales no han decaído hasta el punto de no poder detectarse. Todos los radionucleidos primordiales que se encuentran en la Tierra tienen unos tiempos de vida media superiores a $5 \cdot 10^8$ años. Entre ellos se encuentran el ^{40}K , los isótopos de uranio y torio, y sus descendientes ^{226}Ra , ^{222}Rn y ^{210}Pb .

2.5. RADIONUCLEIDOS PERTENECIENTES A LAS SERIES DE DECAIMIENTO RADIOACTIVO

La inmensa mayoría de la radiactividad natural detectada en la Tierra, y su correspondiente dosis, pertenecen a las series de decaimiento originadas por los radionucleidos primordiales. Existen cuatro series naturales de decaimiento radiactivo en la Tierra (Larivière et al, 2010), que se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Clasificación de las series radiactivas

SERIES RADIOACTIVAS				
Nº MÁSSICO	CADENA	PADRE	VIDA MEDIA (AÑOS)	ISÓTOPO FINAL
4n	Torio	^{232}Th	$1,41 \cdot 10^{10}$	^{208}Pb
4n+1	Neptunio	^{237}Np	$2,14 \cdot 10^6$	^{209}Pb
4n+2	Uranio-Radio	^{238}U	$4,51 \cdot 10^9$	^{206}Pb
4n+3	Uranio-Actinio	^{235}U	$7,18 \cdot 10^8$	^{208}Pb

Una de ellas, la del ^{297}Np , debería haberse extinguido, pero las pruebas nucleares realizadas, junto con accidentes como los de Chernobyl en 1986 o Fukushima en 2011, han liberado estos núcleos y, por lo tanto, ha vuelto a aparecer. En cada serie, todos los núcleos están relacionados. Estas series se caracterizan en términos de número másico (A) de sus constituyentes, por medio de la expresión:

$$A = 4n + m \quad (7)$$

donde n es el mayor número entero divisible en A y m es el resto. Por ejemplo, todos los radioisótopos que comprenden la serie 4n presentan una masa divisible por 4, con un resto igual a cero. Todas las series presentan las siguientes características:

- Se originan a partir de un radionucleido primordial con un elevado tiempo de vida media (mayor de 10^8 años).
- Poseen un radioisótopo gaseoso del radón.
- Terminan con un isótopo estable de plomo.
- El decaimiento se debe a una serie de transformaciones α y β .

Tres de las series radiactivas naturales dan lugar a la mayor parte de la radiactividad natural de origen terrestre. La primera de ellas, encabezada por el ^{238}U , se conoce como la serie del uranio. Las series segunda y tercera, encabezadas por el ^{232}Th y ^{235}U , se denominan series del torio y del actinio. Cada uno de estos isótopos presenta una semivida comparable a la edad de la Tierra, $4,51 \cdot 10^{10}$ años, $1,41 \cdot 10^{10}$ años y $7,1 \cdot 10^8$ años, respectivamente, de ahí su actual presencia en la misma.

Las **Figuras 2-4** muestran las tres series radiactivas naturales que dan lugar a la mayor parte de la radiactividad natural de origen terrestre (Browne y Firestone, 2002).

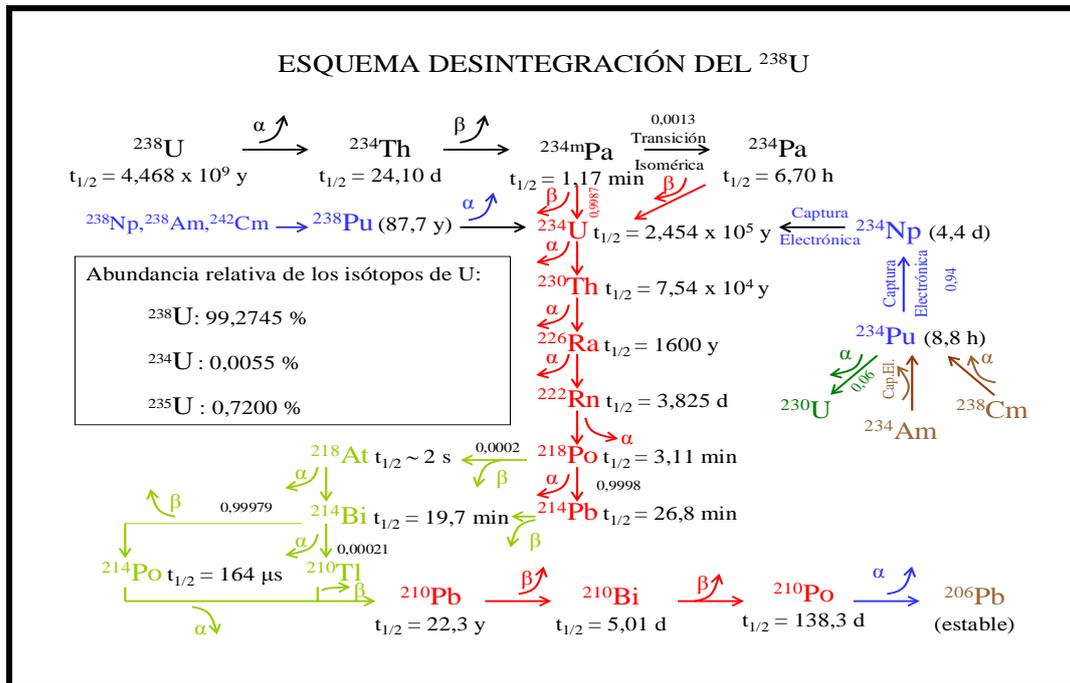


Figura 2. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{238}U

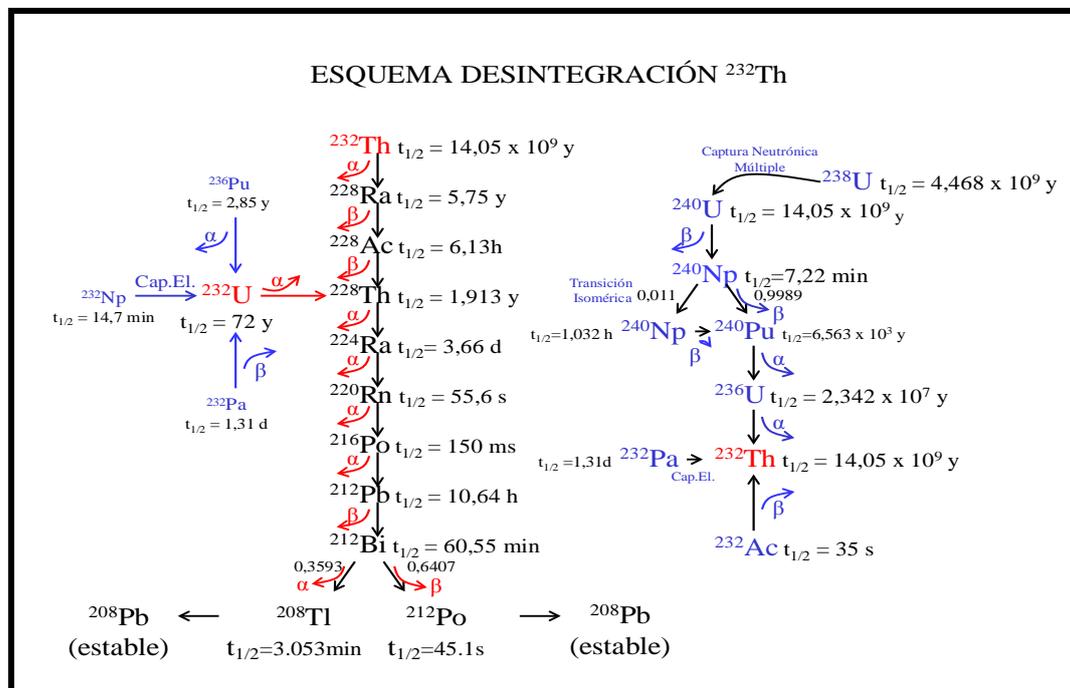


Figura 3. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ^{232}Th

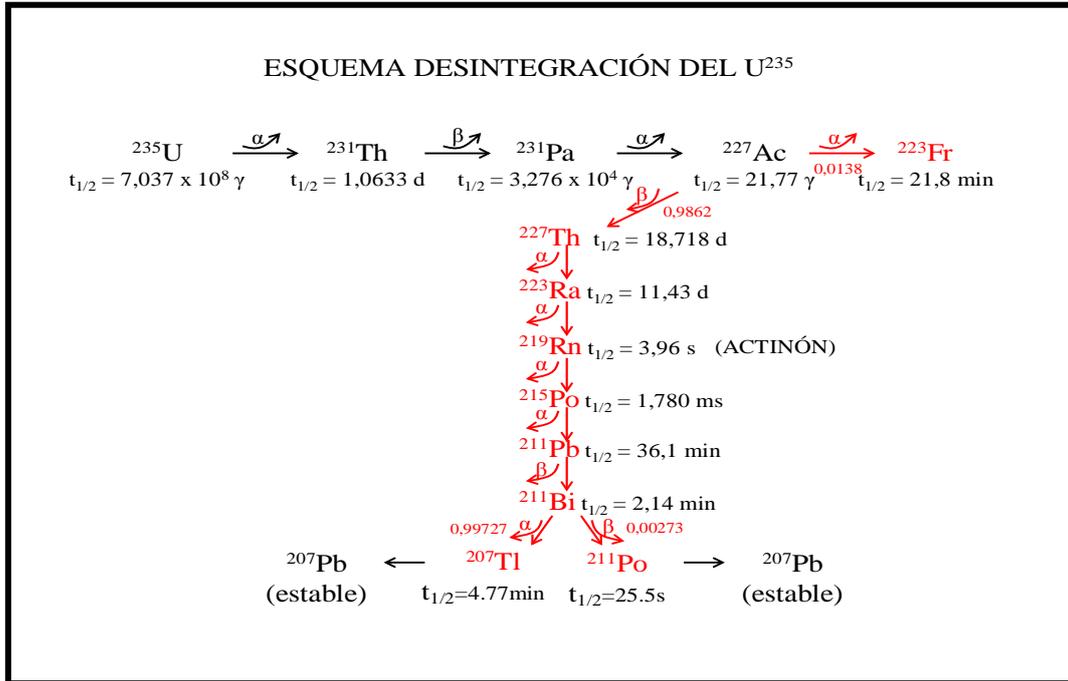


Figura 4. Esquema de desintegración de la serie radiactiva del ²³⁵U.

2.6. RADIATIVIDAD ANTROPOGÉNICA

El fenómeno de la radiactividad fue descubierto casualmente por Henri Becquerel en 1896. Estudiaba los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia, para lo cual colocaba un cristal de pechblenda, mineral que contiene uranio, encima de una placa fotográfica envuelta en papel negro y las exponía al sol. Cuando desenvolvía la placa la encontraba velada, hecho que atribuía a la fosforescencia del cristal. Los días siguientes no hubo sol, y dejó en un cajón la placa envuelta en papel negro y con la sal de uranio encima. Al sacar la placa fotográfica, ésta estaba velada lo cual no podía deberse a la fosforescencia al no haber estado expuesta al sol. La única explicación era que la sal de uranio emitía una radiación muy penetrante. Sin saberlo, Becquerel había descubierto lo que Marie Curie llamaría más tarde radiactividad (Lariviere et al., 2010). La radiactividad artificial fue descubierta casi cuarenta años después por Frederic Joliot y su esposa, Irene Joliot-Curie, el 11 de enero de 1934 (Guillaumont et al., 1996).

La radiactividad antropogénica se debe a dos causas fundamentales. La primera, la radiactividad de materiales radiactivos causada por actividades realizadas por el hombre,

como pueden ser la producción de fertilizantes fosfatados empleados en la agricultura, el uso de combustibles fósiles, los materiales de construcción, el tratamiento y purificación del agua, las actividades sísmicas y volcánicas o los incendios forestales (Mietelsky, 2010). La segunda, y quizás la más importante, la denominada radiactividad artificial.

Los radionucleidos artificiales se encuentran presentes en el medio ambiente terrestre como consecuencia de las pruebas nucleares llevadas a cabo, y que han dado lugar a la existencia de radionucleidos como el ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^3H , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{85}Kr , ^{95}Zr , $^{103/106}\text{Ru}$ y ^{144}Ce , entre otros (Eisebund, 1987). Actualmente, las fuentes más importantes de radionucleidos son los procesos rutinarios que tienen lugar en las plantas nucleares así como su desmantelamiento. Emisiones anormalmente elevadas de estos isótopos pueden ocurrir como consecuencia de accidentes en plantas nucleares. En el caso de Chernobyl, se han incrementado las concentraciones de actividad de $^{134/137}\text{Cs}$ (IAEA, 2006) y ^{90}Sr (UNSCEAR, 2000). En la **Tabla 2** se muestran los rangos de concentración de actividad de diferentes isótopos naturales y artificiales en el suelo superficial perteneciente a Estaca de Bares (A Coruña), valores que han sido determinados durante la realización del presente trabajo.

Tabla 2. Rangos de concentración de actividad de isótopos naturales y artificiales en suelo de Estaca de Bares (A Coruña).

Isótopo	Fuente	Contenido (Bq/Kg) en suelo superficial (5 cm)
^{40}K	Natural	650-900
^{210}Pb	Natural	80-330
^{226}Ra	Natural	35-60
^{90}Sr	Pruebas nucleares	1-4
	Accidente nuclear	
^{137}Cs	Pruebas nucleares	20-50
	Accidente nuclear	

2.7. RADIATIVIDAD EN SUELOS

El suelo está constituido por una gran cantidad de minerales y, entre ellos, algunos que contienen elementos radiactivos naturales, emitiendo así radiación que afecta a todo el medio ambiente terrestre. En los últimos años se han depositado en el suelo elementos radiactivos artificiales producto de pruebas de bombas nucleares y accidentes en plantas de generación de electricidad a partir de energía nuclear. Caracterizar el contenido radiactivo del suelo es determinar la actividad de las cadenas radiactivas naturales que se encuentran presentes en el suelo de todo el mundo y determinar los elementos radiactivos artificiales y la concentración de actividad de los mismos. La caracterización se realiza con el objetivo de establecer niveles de referencia de radiación del suelo para futuras investigaciones y, además, saber el daño causado al medio ambiente en caso de ocurrir un accidente nuclear.

Se puede encontrar una amplia gama de radionucleidos en el medio ambiente geológico, cuyo número de radioisótopos específicos identificados está limitado por la sensibilidad de la técnica analítica empleada. Hay que resaltar que los radioisótopos específicos podrían tener más de una fuente: por ejemplo, el ^3H , que puede producirse in situ, se forma cosmogénicamente, siendo un componente antropogénico de la lluvia radiactiva atmosférica y es también el componente mayoritario en muchos desechos para almacenamiento geológico (Gerzabek et al., 2003).

2.8. COMPORTAMIENTO DE LOS RADIONUCLEIDOS EN SUELOS

En una escala a largo plazo, el suelo es la mayor fuente de entrada de radionucleidos en la cadena alimentaria así como de la contaminación de las aguas subterráneas por medio de la lixiviación de los mismos. Una entrada adicional para los humanos puede ser a través de la inhalación de partículas del suelo contaminadas que son resuspendidas. No existen diferencias significativas entre los isótopos radiactivos y los isótopos estables de un elemento químico dado con respecto a su comportamiento en el medio ambiente. Las características del suelo que tienen un mayor impacto en la movilidad de los radionucleidos son (Bunzl, 2003):

- La composición del suelo (pH, concentración de iones inorgánicos, potencial de oxidación-reducción, concentración de sustancias orgánicas).

- Las propiedades físicas y químicas del suelo (especies, características, óxidos y materia orgánica, superficie y cargas de partículas).
- Microorganismos y hongos.
- Temperatura

Debido a que la mayor parte de los radionucleidos presentes en los suelos se encuentran en forma catiónica, un bajo pH junto con un bajo contenido en arcillas y una baja capacidad de intercambio catiónico, llevan a un incremento de la movilidad de los radionucleidos dentro del perfil del suelo y, en mayor medida, en la planta. Cambios en el contenido de materia orgánica del suelo pueden producir diferentes efectos, dependiendo de la habilidad del radionucleido para formar complejos orgánicos (Frissel et al., 1990).

2.9. TRANSFERENCIA DE RADIONUCLEIDOS EN EL SUELO

En el sistema suelo-planta, los radionucleidos se encuentran presentes en cantidades traza, aún en el caso de accidentes en instalaciones radiactivas. En consecuencia, la captación de muchos radionucleidos por parte de la planta (incluso la de aquéllos de alta importancia radiológica) no debería depender principalmente de su concentración absoluta en el sistema suelo-planta, sino del ratio entre dicha concentración y otros micro y macro nutrientes. Por ejemplo, en el caso del cesio radiactivo y el estroncio, estos efectos competitivos forman la base de las contramedidas destinadas a reducir la absorción de la planta y transferencia a través de cadenas de alimentación de estos nucleidos después de un accidente nuclear (Howard et al., 1993)

El uranio se encuentra concentrado en rocas de la corteza terrestre, fundamentalmente en granitos y pegmatitas. En la zona oxidada de la superficie terrestre, el uranio puede ser movilizado por diferentes caminos: puede moverse en disolución como ion complejoado o en fase resistente. El uranio aparece en el estado de valencia +4 en las rocas ígneas y los minerales primarios, pero puede ser oxidado a estados de valencia +5 y +6 en el medio ambiente cercano a la superficie terrestre. Su estado de valencia +6 es el más soluble, y forma el ion uranil (UO_2^{+2}) que juega un papel esencial en el transporte del uranio en el medio

ambiente. De esta forma, el uranio es móvil bajo condiciones oxidantes e inmóvil bajo atmósferas reductoras (Vandenhove et al., 2010).

En sistemas cerrados, los radionucleidos hijos del uranio se encuentran presentes en concentraciones de actividad determinadas por la del radionucleido padre y por el tiempo desde el cual el sistema se cerró a la migración. Si éste se cerró en un tiempo suficientemente grande en comparación con el tiempo de vida media del radionucleido padre, las concentraciones de actividad de los radionucleidos hijos deben ser iguales a los de su progenitor, es decir, deberán encontrarse en equilibrio secular. Sin embargo, en el medio ambiente superficial, dichos radionucleidos están sujetos a numerosas migraciones por procesos físicos y químicos. Un claro ejemplo es el caso del radón, un gas noble que está presente como radionucleido intermedio en las series radiactivas del uranio, torio y actinio, y que puede migrar fuera del medio físico si la estructura es lo suficientemente porosa.

Los procesos de diferenciación que dan lugar a la pérdida de equilibrio secular pueden ser tanto físicos como químicos, y tanto isotópicos como elementales. En general, se producen en las interfases líquido/sólido, gas/sólido y sólido/sólido. Sin embargo, disolución y precipitación son, con mucha diferencia, los procesos de adsorción más importantes, siendo la interfase líquido/sólido la más interesante desde el punto de vista geológico en los estudios de desequilibrio.

Existen, en general, diversos procesos que dan lugar a la aparición de desequilibrio en una serie de decaimiento:

- **Disolución y precipitación**

Un proceso de diferenciación común es la disolución de elementos cuando el agua pasa a través del grano sólido que constituye el mineral. Algunos de los descendientes de la serie radiactiva son más solubles que otros bajo determinadas condiciones de oxidación y de pH. El resultado será una fase sólida con una superficie deficiente en descendientes solubles y una fase líquida con exceso de los mismos. Posteriormente, las especies solubles producirán sus descendientes por decaimiento, los cuales pueden ser menos solubles que el progenitor. De este modo, procesos como la precipitación o la adsorción pueden llegar a causar un desequilibrio radiactivo.

- **Difusión**

Otra causa del desequilibrio radiactivo puede deberse a la difusión del radón, radionucleido de vida corta descendiente de las series radiactivas del uranio, torio y actinio. Aunque el radón es por sí mismo relativamente poco importante en la mayoría de las consideraciones geoquímicas, el desequilibrio aparece en los radionucleidos de la serie que permanecen en la correspondiente fase.

- **Retroceso alfa**

Otro de los mecanismos que puede causar desequilibrio en cualquier interfase es el retroceso de los descendientes en el proceso de decaimiento alfa. Dado que las partículas alfa de las tres series naturales tienen energías comprendidas entre 4 y 9 MeV, la conservación de la cantidad de movimiento requiere que el radionucleido hijo retroceda con una energía inversamente proporcional a la razón de su masa y la de la partícula alfa, como se muestra en la siguiente expresión:

$$E_d = E_\alpha \frac{4}{M_d}$$

En sistemas geológicos donde la fase dominante es de pequeño tamaño, los procesos por retroceso alfa pueden ser una importante causa de desequilibrio radiactivo. Es lo que ocurre en suelos arcillosos o donde los gradientes de concentración entre las fases adyacentes son grandes, como el caso de granos de mineral en contacto con acuíferos.

Los minerales presentan, por lo general, una concentración de uranio más alta que la correspondiente a las fases disueltas. Así, la transferencia de radionucleidos descendientes desde la fase sólida a la líquida excederá a la transferencia inversa. Si sólo se consideran las probabilidades de desplazamiento por retroceso alfa, las actividades relativas de los sucesivos descendientes en el sólido (cerca de la interfase) se espera que disminuyan, mientras que las actividades relativas en la fase líquida deberán aumentar. Esto explica la baja relación y actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontradas en rocas de grano fino y sedimentos.

Es difícil aislar los procesos de retroceso alfa como mecanismo causante del desequilibrio en los procesos naturales, debido al papel competitivo de los procesos de disolución. Sin embargo, el papel que tiene el retroceso alfa debe ser importante. El desequilibrio del ^{234}U

relativo al ^{238}U es difícil de explicar de otra forma. El padre y el hijo tienen el mismo comportamiento químico y, además, los radionucleidos intermedios (^{234}Th y ^{234}Pa) son relativamente insolubles y tienen un tiempo de semivida muy corto, por lo que la disolución de éstos es poco probable.

- **Retroceso y vulnerabilidad**

Otro proceso que puede causar el desequilibrio radiactivo es el efecto Sialard-Chalmers. Aplicado a las series naturales, se traduce en una vulnerabilidad a los procesos de disolución. El decaimiento radiactivo, especialmente una emisión alfa, destruye la estructura cristalina a lo largo del camino de retroceso así como los alrededores del descendiente desplazado. Este puede situarse en una posición no habitual de la estructura cristalina y puede, como resultado de la transformación nuclear, presentar una configuración electrónica inestable. Este nucleido llegará a ser más vulnerable a la disolución que sus átomos vecinos, incluyendo otros miembros de la misma serie de vida más larga e incluso de otros isótopos de la misma especie química. Este proceso debería ser especialmente significativo en la pareja ^{234}U y ^{238}U , en el que uno de los isótopos no proviene de un decaimiento anterior.

El hecho de que un radionucleido aparezca como parte de una serie, lleva a una amplificación de su potencial para ser disuelto. Incluso si un nucleido no es emisor alfa, el tener un antecedente que decae de esta forma hace que incremente su posibilidad de estar situado en una posición inestable de la estructura cristalina. Además, si uno de sus progenitores ha estado en disolución, el hijo se formará en la fase líquida, habrá precipitado o habrá sido adsorbido en la superficie sólida donde puede estar sujeto a una redisolución.

- **Oxidación**

Durante el decaimiento del ^{238}U al ^{234}U , puede producirse un aumento en el estado de oxidación de +4 a +6. Así, un átomo de ^{238}U inicialmente en el estado de valencia +4 puede crear por decaimiento un átomo de ^{234}U en el estado de valencia +6, el cual es más soluble

y, por tanto, puede estar sujeto a una disolución y pasar de esta forma a la fase líquida, dando lugar a un desequilibrio radiactivo entre ambos isótopos.

**CAPÍTULO 3. TOMA, TRATAMIENTO Y
CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO**

3.1. INTRODUCCIÓN

Se denomina suelo a la capa más superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que resulta de la descomposición o alteración física y química de las rocas por los cambios bruscos de temperatura y por la acción del agua, del viento y de los seres vivos. El suelo es una mezcla de minerales, materia orgánica, bacterias, agua y aire. Los suelos son sistemas complejos donde ocurren una amplia gama de procesos físicos y biológicos que se ven reflejados en la gran variedad de suelos existentes en la tierra (Buol et al., 1997).

El proceso mediante el cual los fragmentos de roca se hacen cada vez más pequeños, se disuelven o van a formar nuevos compuestos, se conoce con el nombre de meteorización. Los productos rocosos de la meteorización se mezclan con el aire, agua y restos orgánicos provenientes de plantas y animales para formar suelos. Así el suelo puede ser considerado como el producto de la interacción entre la litosfera, la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera. En el suelo se desarrolla gran parte de la vida terrestre, en él crece una gran cantidad de plantas, y viven muchos animales.

En la Tierra existe una gran variedad de radionucleidos, muchos de los cuales se encuentran presentes en el medio ambiente geológico, entre los que se incluyen:

- Isótopos primordiales, con un tiempo de vida media lo suficientemente elevado para encontrarse en cantidades medibles desde la formación de la Tierra hace 5000 millones de años.
- Los descendientes radiactivos, que suelen ser de vida corta y que se producen de manera continua por el decaimiento de los isótopos primordiales. De particular relevancia son las cadenas de las series naturales de decaimiento producidas por la desintegración de ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th .
- Los radionucleidos producidos in situ debido a reacciones nucleares. De particular importancia son los neutrones debidos al fondo de la fisión espontánea de algunos actínidos que pueden producir radionucleidos por reacciones (n, α) y (n, p).
- Los radionucleidos cosmogénicos, que se producen continuamente en las partes altas de la atmósfera y entran en la geosfera a través del ciclo del agua.

- Los radionucleidos “antropogénicos” producidos por la actividad del hombre. La mayoría de las fuentes de entrada en la geosfera incluyen los ensayos con armas nucleares y las actividades/accidentes derivados del ciclo del combustible nuclear.

Se debe destacar que los radioisótopos específicos podrían tener más de una fuente. Por ejemplo, el ^3H , que puede producirse in situ, se forma cosmogénicamente, siendo un componente antropogénico de la lluvia radiactiva atmosférica y es también el componente mayoritario en muchos desechos para almacenamiento geológico (Larivière et al., 2010).

3.2. TOMA DE MUESTRA DE SUELOS

3.2.1 Introducción

En la bibliografía, así como en la normativa internacional, existe una amplia metodología referente al muestreo de suelos, como son las normas ISO (International Organization for Standardization), ASTM (American Society for Testing and Materials) o HASL (Health and Safety Laboratory), entre otras. El principal problema para los organismos nacionales e internacionales radica en asegurar y controlar la calidad del muestreo, así como se asegura y controla la calidad de los análisis que se realizan sobre las muestras.

Los criterios de elección del muestreo están directamente relacionados con los objetivos que se quieran conseguir. De todas maneras, existen otros factores como pueden ser el uso del suelo, sus características, la vegetación, las condiciones ambientales, o la orografía de la zona.

Otro punto a destacar es que la elección del tipo de muestreo va a depender del tipo de radionucleido que se vaya a determinar. Es diferente tratar de determinar radionucleidos pertenecientes a una serie radiactiva natural o radionucleidos naturales de vida media larga, que determinar otros procedentes de deposiciones atmosféricas. En el primer caso, estarán distribuidos en el suelo en función de su perfil y, para cada horizonte de éste, puede esperarse que la concentración sea homogénea. En el segundo caso, existe una distribución en profundidad que sigue un determinado patrón marcado por el coeficiente de distribución y la velocidad de migración, que dependerá del tiempo transcurrido entre la deposición y la

medida, del perfil del suelo, del patrón de lluvias, de la existencia de escorrentías o corrientes subterráneas, y del radionucleido de que se trate.

Existe otro criterio fundamental a la hora de definir el plan de muestreo, y éste es: ¿qué se quiere determinar? Es posible que se quiera estimar el inventario total de un radionucleido debido a un proceso de deposición que se sabe ha ocurrido. Para ello, habrá que muestrear en profundidad de forma acumulada llegando hasta el horizonte en el que el radionucleido ya no sea detectable. Si se pretende calcular su velocidad de migración o su coeficiente de distribución, entonces deberá realizarse un muestreo en profundidad pero, esta vez, de carácter seccional. Para calcular la dosis de la población debida a esa deposición, habrá que realizar un muestreo hasta una determinada profundidad que estará en función del tipo de emisión del isótopo y de su energía. Si se pretende conocer el contenido de radionucleidos naturales, se tomarán muestras a cualquier profundidad indicando en cualquier caso cuál es ésta. Para evaluaciones dosimétricas debido a la exposición al inventario radiológico del suelo, muestreo superficial; y así sucesivamente.

La última consideración es: ¿para qué medimos? La respuesta es más breve: para caracterizar radiológicamente un suelo, analizar su evolución, disponer de una serie de datos que sirvan como nivel de referencia y que permitan detectar posibles anomalías o incidentes y, en su caso, evaluarlos y hacer predicciones evolutivas y dosimétricas.

Como se puede apreciar, el tema es extraordinariamente amplio y complejo, por lo que en muchas ocasiones no resulta sencillo programar y realizar un muestreo con unos objetivos parciales, concretos y bien definidos. Atendiendo a todo esto, es evidente que hay que restringir cuál va a ser el campo de aplicación y también la definición de objetivos.

Para la realización de la toma de muestra se han consultado diferentes protocolos, como la ASTM C998-90, la HASL-300, las normas ISO/DIS 10381-1 y 10381-2, así como las UNE 73311-1 y 73311-5.

Los criterios que se han seguido para la realización de la toma de muestras se indican a continuación.

3.2.2. Características de los puntos de muestreo

En este trabajo se ha definido como zona objeto de estudio la costa norte de A Coruña y Lugo (desde el Faro del cabo Prioriño Chico, en el ayuntamiento de Ferrol, con coordenadas UTM 0553402 4812018, hasta el faro de Ribadeo, situado en el ayuntamiento del mismo nombre, con coordenadas UTM 0658092 4824156). Para ello se han seleccionado 33 puntos a lo largo de esta costa. En todos ellos se cumplen las siguientes características:

- Los puntos de muestreo se sitúan en un terreno despejado, alejado de árboles, arbustos y edificaciones.
- Los puntos de muestreo están situados en zonas con poca inclinación, para evitar que las precipitaciones arrastren el posible depósito radiactivo, y están lo suficientemente drenados para impedir encharcamientos prolongados.
- En los puntos de muestreo no existen manipulaciones por actividades humanas, ni alteraciones por muestreos anteriores.
- Los puntos de muestreo no contienen excesiva cantidad de piedras.
- Siempre que sea posible, no debe haber vegetación asociada. En caso de que la hubiera, se elegirá una zona con vegetación de tallo corto.

3.2.3. Elección del número de puntos de muestreo

Como norma general, una vez definida el área de estudio, se realizará el muestreo en una o más zonas de ésta en función de su interés y del objetivo del muestreo. Del mismo modo, se medirá en uno o más puntos de la o las zonas elegidas.

- a) Para la realización de un seguimiento sistemático, bastará con muestrear en un solo punto de cada zona si las características edáficas del terreno son tales que permiten deducir que no habrá variaciones importantes del contenido de radionúclidos, ni de su migración, de un punto a otro de la zona.
- b) Para el establecimiento de niveles de fondo, se tendrá que establecer una malla regular y rectangular que permita definir un determinado número de puntos de muestreo en función de las características de la zona, para cada una de las zonas

definidas en el área de estudio. En este caso, no sería necesariamente de aplicación la característica a) del punto de muestreo.

- c) Cuando se trate de una posible anomalía, habrá que analizar en cada caso la situación. No obstante, se definirá el número de puntos de muestreo en cada una de las zonas de forma que su densidad sea mayor en la zona en que se espere una influencia mayor de la anomalía. En este caso, tampoco sería necesariamente de aplicación la característica a) del punto de muestreo.

En este trabajo se ha optado por seleccionar puntos que estén distribuidos a lo largo de la zona de estudio (Costa Norte de A Coruña y Lugo). En la **Tabla 3** se recogen los puntos estudiados.

Tabla 3. Puntos de muestreo seleccionados para el estudio.

Nº	Punto de muestreo	Tipo de suelo
1	Faro Poriño Chico (Ferrol)	Granito
2	Lobadiz (Ferrol)	Granito
3	Extremo playa San Jorge (Cobas) Acantilado	Granito-Esquisto
4	Playa Ponzos (Cobas)	Arena de playa
5	Entre playas de Meirás y Faro (Valdoviño)	Granito-Esquisto
6	Punta A Coba (Valdoviño)	Esquisto
7	Pantín (Valdoviño)	Anfibolitas-Metabasitas
8	Vilarrube (Valdoviño)	Arena de playa
9	Capilla de San Antonio do Corbeiro (Cedeira)	Anfibolitas
10	Mirador de Punta Candieira (Cedeira)	Anfibolitas
11	Peña Gabeira (San Andrés de Teixido)	Metabasitas
12	Entre punta de Limo (Cedeira) y punta Robaliceira (Cariño)	Serpentinitas
13	Punta Aguillóns (Cabo Ortegal, Cariño)	Eclogitas
14	Playa de Fornos (Figueiroa, Cariño)	Gneises

Nº	Punto de muestreo	Tipo de suelo
15	San Clodio (Ortigueira)	Arena de playa
16	Playa A Concha (Espasante)	Arena de playa
17	Acantilado junto a playa del Sarridal (Ortigueira)	Arenisca-Esquisto
18	Picón (Ortigueira)	Pizarra
19	Estaca de Bares (Mañón)	Granito
20	O Barqueiro (Mañón)	Granito
21	Ribeiras do Sor (Mañón)	Gneises
22	Playa Xillo (O Vicedo)	Arena de playa
23	Playa Abrela (O vicedo)	Arena de playa
24	Galdo (Viveiro)	Pizarra-Esquisto
25	Playa Area Faro (Viveiro)	Arena de playa
26	Punta Roncadoira (San Ciprián)	Granito
27	Playa Lago (San Ciprián)	Arena-Granito
28	Playa A Marosa (Burela)	Granito
29	Cangas de Foz (Foz)	Pizarra
30	Castro de Fazouro (Foz)	Arena de playa
31	Playa de Remior (San Cosme de Barreiro)	Arena de playa
32	Acantilado playa de Reinante (San Cosme de Barreiro)	Cuarcita-Pizarra
33	Faro de Ribadeo (Ribadeo)	Cuarcita-Pizarra

3.2.4. Instrumentos de muestreo

Para la toma de muestras de suelos existe una amplia variedad de instrumentos, tanto comerciales como de elaboración propia. Algunos son de utilización manual y otros no, determinándose el uso de unos u otros en función de la profundidad de la muestra y de la superficie de ésta. Dado que se está considerando un muestreo de la primera capa, a tan solo

cinco centímetros, realizado sobre superficies pequeñas, los instrumentos necesarios para realizar el muestreo son los manuales (ISO/DIS 10381-2, 1995).

De entre todos los existentes en el mercado, los más habituales son el sacabocados, la plantilla, el anillo y la caja Kubiena. A continuación se indican las características generales de cada uno, aunque a la hora de diseñarlos o adquirirlos se pueden obtener con toda una serie de complementos o modificaciones adecuados a las necesidades de cada muestreo.

El **sacabocados** no es más que un cilindro metálico de un diámetro adecuado (entre 5 y 10 centímetros en función del volumen requerido de muestra) provisto de un borde afilado en su parte inferior y de dos orificios enfrentados en su parte superior, que se hincan en el punto señalado del terreno hasta la profundidad deseada. Los sistemas de control de profundidad no son más que una escala adecuada en el exterior del cilindro, aunque es recomendable muestrear a una profundidad ligeramente mayor que la deseada y controlar ésta en el momento de la extracción de la muestra. La magnitud de la posible compactación de la muestra se puede obtener por diferencia entre profundidad medida y espesor de ésta. El sistema se completa con una caperuza metálica sobre la que se golpea con una maza, en caso de necesidad, a la hora de hincar el cilindro en el terreno y también con una barra metálica que al introducirse entre los orificios le confiere al sistema una estructura de T que ayuda a extraer el cilindro del suelo. La muestra se extrae posteriormente en el laboratorio con un sistema provisto de un émbolo, cortándose el espesor requerido y desechándose el resto. Una de las características de este tipo de muestreadores es que permiten obtener muestras no perturbadas, respetando los perfiles que presentan los suelos de los que proceden. En la **Figura 5** se representa un sacabocados con barra extractora y caperuza.

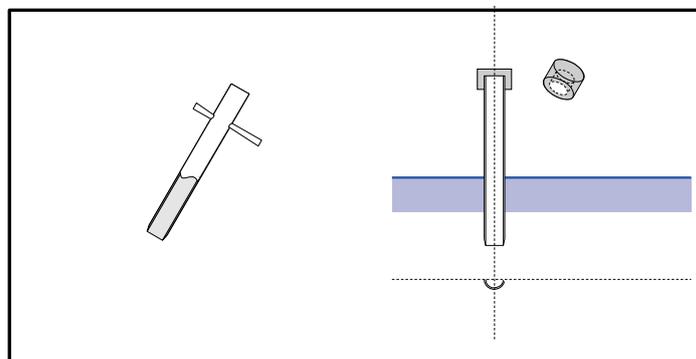


Figura 5. Sacabocados con barra extractora y caperuza

La **plantilla** no es más que una estructura de acero cuadrada, de longitud de lado adecuado (la práctica habitual en nuestro país ha sido utilizar una plantilla de 50x50 cm; otras dimensiones que condujeran a la obtención del volumen de muestra deseado serían igualmente correctas), con bordes en uno de los extremos afilados y altura correspondiente a la profundidad de muestreo requerida, cinco centímetros. Esta plantilla se hince en la tierra en el punto requerido, se alinean correctamente los bordes con la superficie del terreno, usándose un mazo en caso de que sea necesario. A continuación, con ayuda de una pala, se procede a extraer el suelo de su interior. Obviamente, la muestra obtenida por este procedimiento constituye una muestra perturbada en el sentido descrito en el apartado anterior. Un ejemplo de plantilla se representa en la **Figura 6**.

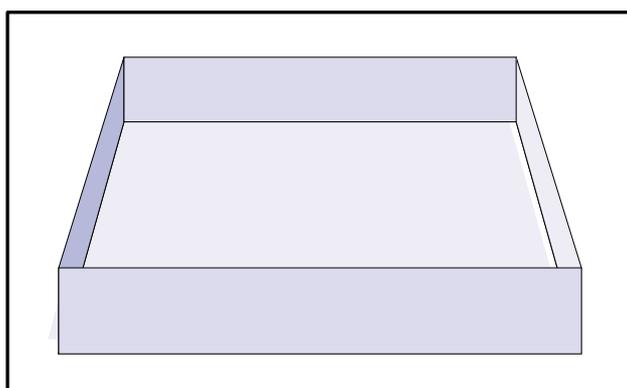


Figura 6. Plantilla para la recogida de muestras de suelo.

El **anillo** responde a un esquema semejante al anterior, pero permitiendo cerrar la plantilla por una de sus superficies. Su forma es cilíndrica, de diámetro adecuado a la cantidad de suelo que se desee recoger. Está construido en acero y su altura es equivalente a la profundidad deseada de muestreo, o bien presenta un reborde móvil que permite definir ésta en cada caso. Presenta una base independiente del cilindro, también de acero, y su superficie tiene un sistema de cierre que permite desmoldar el suelo muestreado. Su funcionamiento incluye el introducir el cilindro de cierre en el punto seleccionado para el muestreo con la ayuda de un mazo si fuera necesario retirar toda la tierra en torno a él, e introducir la base del cilindro. La extracción de la muestra se puede realizar tanto en el lugar de muestreo como en el laboratorio. La muestra obtenida por este procedimiento también reúne la característica de ser no perturbada. Un tipo de anillo se aprecia en la **Figura 7**.

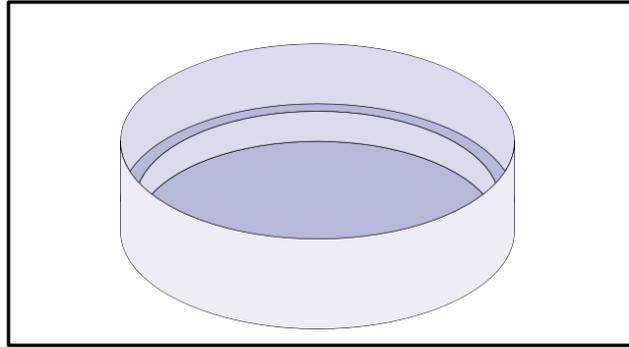


Figura 7. Anillo para la recogida de muestra de suelo.

La **caja Kubiena** vuelve a ser una versión de la plantilla pero ofrece la posibilidad de dejar el suelo muestreado encerrado entre la superficie anterior y la posterior. Su forma es de paralelepípedo, de superficie adecuada a la cantidad de suelo que se desee recoger, y está construido en acero. Su altura es equivalente a la profundidad deseada de muestreo (cinco centímetros en nuestro caso), y presenta una base y una tapa independientes del paralelepípedo, también en acero, así como un sistema de cierre que permite aislar y después desmoldar el suelo muestreado. El sistema de muestreo es semejante al del anillo pero el volumen muestreado se puede aislar tanto por la superficie superior como por la inferior.

La extracción de la muestra se puede realizar tanto en el lugar de muestreo como en el laboratorio, caracterizándose ésta por no estar perturbada. En la **Figura 8** se representa una caja Kubiena.

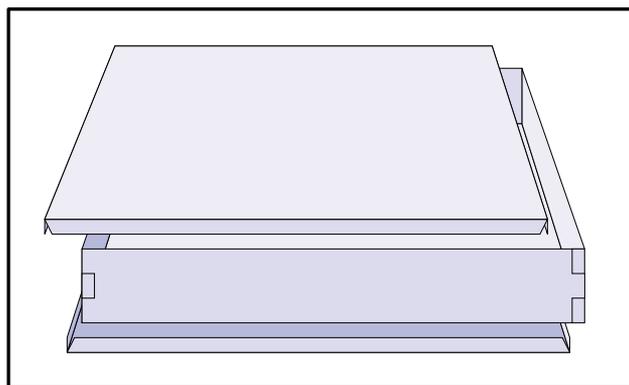


Figura 8. Caja Kubiena

Existen más sistemas de muestreo manual superficial, tanto comerciales como de diseños más o menos particulares, pero todos ellos acaban reduciéndose a uno de estos cuatro modelos fundamentales. Los instrumentos más comúnmente empleados son los dos primeros y,

después de diversos estudios experimentales, se ha llegado a la conclusión de que cada uno de ellos es adecuado en función del tipo de tierra que se desee muestrear. Por ejemplo, en suelos particularmente arenosos o pedregosos, el sacabocados no funciona correctamente, perdiéndose parte del suelo en el propio proceso de extracción o impidiendo las piedras su correcta penetración. Sin embargo, en suelos que no reúnan estas condiciones, es mucho más fácil de introducir y de obtener la muestra que con la plantilla.

Por otra parte, a la hora de definir una profundidad de muestreo, el sistema de extracción del sacabocados es mucho más exacto que el de la plantilla, aunque dicha extracción debe realizarse en el laboratorio. Por todos estos argumentos se considera que cada usuario, a la hora de muestrear, debe plantearse en función del tipo de suelos con los que debe trabajar y de cuál es su sistema organizativo de remisión de muestras, cuál es el instrumento más adecuado para realizar el muestreo.

En este trabajo, se ha optado por la elección de la plantilla cuadrada de acero inoxidable de 20x20 cm, en lugar de la de 50x50 cm empleada por la norma UNE 73311-1, debido a que experiencias previas en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña han conducido a la obtención de resultados reproducibles. Además, con la plantilla de 20x20cm se consigue disminuir el tiempo de muestreo, debido a que hay que extraer menor cantidad de suelo (10 Kg frente a los 50 Kg extraídos con la plantilla de 50x50 cm) empleando un menor esfuerzo. Además de esta plantilla, los instrumentos utilizados para realizar la toma de muestra han sido:

- Cepillo y podadora.
- Azada pequeña y pala.
- Balanza.
- Bolsas de plástico resistente o botellas con posibilidad de cerrarse herméticamente.
- Etiquetas adhesivas y ficha de muestreo.
- Rotulador indeleble.
- Guantes.
- Tabla de colores Munsell.
- Utensilios de limpieza.
- Instrumentos de localización geográfica: mapas, GPS.

Otra consideración se refiere al hecho de que, sea cual sea el método utilizado para muestrear, no se contamine la muestra obtenida ni debido al instrumental ni debido al método, incluyéndose los sistemas de almacenamiento. En cuanto a los instrumentos, es importante garantizar una correcta limpieza que elimine las trazas de una muestra antes de proceder a la recogida de la siguiente.

3.2.5. Procedimiento operativo para la extracción de la muestra

El procedimiento operativo para la extracción de la muestra sigue los mismos pasos para cada una de las muestras de suelo obtenidas. Una vez seleccionado el punto de muestreo, se marcan las submuestras en el suelo. La bibliografía ofrece un rango de oscilación de submuestras por muestra que oscila entre las diez (ASTM C998-90, 1995; HASL-300, 1997) y las cinco a cincuenta (CEEM, 2001). Para este estudio se han recogido cinco submuestras para cada una de las treinta y tres muestras de suelo recogidas. A continuación, se procede a cortar a ras de superficie la hierba existente, que se reservará en un recipiente hermético para su posterior análisis individual. Asimismo, se retiran manualmente las hojas, ramas, etc., sueltas que puedan tapizar la superficie. Se extrae la cantidad de suelo de cada una de las cinco submuestras, hasta una profundidad de cinco cm, para, tras mezclarse y homogeneizarse, recoger una cantidad final de suelo de dos Kg.

Los pasos del procedimiento operativo de la toma de muestra de suelos se muestran en las **Figuras 9 a 22**.

- a) Verificar que los instrumentos de recogida, tanto utensilios como recipientes, estén convenientemente limpios para evitar la transferencia de radiactividad entre unas muestras y otras. Marcar sobre el terreno donde se va a muestrear, con la ayuda de la plantilla y una estaca, los puntos donde se van a realizar las extracciones (**Figura 9**).



Figura 9

- b) Verificar con un metro que las dimensiones sean las correctas (**Figura 10**).



Figura 10

- c) Una cuestión objeto de discusión se presenta en el caso de que el punto de muestreo tenga hierba en su superficie. En este trabajo, se ha cortado la hierba superficial existente con ayuda de las manos (siempre con guantes), almacenándose en un recipiente hermético para su posterior análisis individual (**Figura 11**).



Figura 11

- d) Hincar la pala en el terreno con seguridad de que se proceda a recoger la profundidad de muestra requerida (**Figura 12**). Esta profundidad, en el caso de este trabajo (muestreo superficial), se ha establecido en cinco cm. Esta no es más que una profundidad de referencia, pero experiencias previas demuestran que muestreos más superficiales conducen a muestras menos reproducibles, y muestreos más profundos conducen a una gran dilución de los radionucleidos que se encuentran en la zona superficial.



Figura 12

- e) Se comienza introduciendo la pala por los márgenes exteriores del terreno acotado, para posteriormente ir desprendiendo el suelo poco a poco (**Figura 13**).



Figura 13

- f) Se retira el suelo del fondo hasta la profundidad objeto de estudio (cinco cm) (**Figura 14**).



Figura 14

- g) Verificar con un metro que la profundidad del suelo recogido es de cinco cm, (**Figura 15**).



Figura 15

- h) Se recogen cinco submuestras para componer una muestra, como solución intermedia entre los valores mínimos que proporciona la bibliografía especializada y lo que es la práctica habitual en nuestro país. Las cinco submuestras se recolectan a lo largo de una franja recta, espaciadas cincuenta centímetros entre sí (**Figura 16**).



Figura 16

- i) Recoger la tierra “in-situ”, con las precauciones adecuadas, utilizando la pala cuando sea necesario, (**Figura 17**). En este trabajo, debido a que al laboratorio sólo se va a remitir parte de la tierra muestreada, es necesario realizar la pesada total de ésta antes de proceder a su mezcla y homogeneización.



Figura 17

- j) Se recoge toda la tierra procedente de las cinco submuestras en un saco, y se realiza la pesada total en el punto de muestreo con la ayuda de una balanza de campo (**Figura 18**). Conocer el valor de la masa total de suelo es esencial para el cálculo posterior de suelo seco.



Figura 18

- k) Se vuelca al suelo lo recogido en la bolsa (**Figura 19**), y se procede a su mezcla y homogeneización con ayuda de la pala o, incluso, con las manos.



Figura 19

- l) Dicha mezcla y homogeneización debe realizarse siempre con guantes (**Figura 20**).



Figura 20

m) Se recoge la parte que se desea enviar al laboratorio (entre 1,5 y 2 kg), utilizando una bolsa (Figura 21), que se pesa nuevamente en la balanza de campo. El resto del suelo se desecha.



Figura 21

n) Se cierra la bolsa con celo (Figura 22), se etiqueta y se envía al laboratorio.



Figura 22

El resultado de la toma de muestra es una masa de suelo de aproximadamente 2 kg recogida en una bolsa de plástico resistente, perfectamente cerrada, precintada y etiquetada. Con cada muestra de suelo enviada al laboratorio deberá adjuntarse la ficha de toma de muestra y su registro. Dicho modelo incluirá al menos los siguientes datos:

- Identificación de la muestra.
- Referencia del punto de muestreo, localización exacta, etc.
- Fecha y hora de muestreo.
- Datos del terreno donde se efectúe el muestreo.
- Superficie total muestreada. Indicar si la muestra es superficial o profunda.
- Peso total de las muestras de suelo.
- Peso total de las muestras de vegetación asociada.
- Fecha de envío al laboratorio.
- Tipos de análisis a realizar. Cantidad mínima de muestra para la realización de cada análisis.
- Observaciones e incidencias en el muestreo.

De esta forma se van a evitar manipulaciones durante el transporte al laboratorio, donde se realizará la pesada de la muestra y su posterior preparación. El transporte se realizará en el menor periodo de tiempo posible.

3.3. CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO

En lo referente a la conservación de muestras de suelo, existe una abundante bibliografía (Jackson, M.L., 1982; Bergeijk, K. E. et al., 1992) y normativa internacional (AFNOR NF M 60-790-2, 1998; ASTM C999-90, 2000; ISO 85-543, 1999; UNE 73311-5,2002). Una vez recolectada la muestra, con el objetivo de determinar su contenido radiactivo, se recomienda seguir una serie de pasos que garanticen su representatividad hasta su tratamiento y análisis. En dicha bibliografía se recomienda limitar al mínimo tiempo posible la duración del almacenamiento en el laboratorio de las muestras de suelo, previo a su preparación, en especial si se desea cuantificar la actividad de radionucleidos de vida corta (UNE 73311-5, 2002).

En el supuesto de que la preparación de la muestra se inicie unas pocas horas tras su recepción, ésta se conservará en un lugar fresco a una temperatura inferior a 20 °C. Si se prevé que el inicio de las preparaciones demorará hasta un máximo de 48 horas, se conservará la muestra refrigerada a una temperatura inferior a 4 °C. En el caso de que sea previsible una mayor tardanza en realizar su preparación, y deba realizarse la cuantificación de su pH y/o de su contenido en materia orgánica, se conservará congelada a -18 °C. En todo caso, su almacenamiento en el laboratorio se realizará siempre en recipientes herméticos que eviten la pérdida de su humedad (ASTM C999-90, 2000).

En la bibliografía existe una gran controversia acerca de la conveniencia o no de congelar la muestra de suelo. Las razones en contra se centran en la dificultad práctica de diversos laboratorios de disponer de arcones congeladores suficientes para la conservación de este tipo de muestras. También existen razones científicas, como la posible rotura de la estructura del suelo a analizar o la congelación del agua que dichas muestras pudieran contener.

En cuanto a las razones favorables a que se sometan dichas muestras a bajas temperaturas, además de que así lo indican otras normas nacionales sobre este campo de aplicación (AFNOR NF M 60-790-3, 1998), está la de que con ello se persigue el mantener inalteradas las características de las muestras de suelo, por lo que hace referencia al valor de parámetros como los antes citados, que contribuyen a explicar la mayor o menor presencia y, consecuentemente, la dinámica de determinados radionucleidos, en particular los de origen artificial, en las muestras de suelo analizadas (Bergeijk, K. E. et al., 1992).

En este trabajo, algunas de las muestras de suelo recepcionadas se conservaron en el frigorífico a 4°C durante 24-48 horas, antes de comenzar con la preparación y tratamiento de las mismas.

3.4. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La principal discusión al respecto se centra en la propia definición de cuál es la parte de la muestra de suelo recepcionada que será objeto de tratamiento y análisis. Al respecto, es obvio que de la citada muestra debe eliminarse previamente todo lo que pueda genéricamente identificarse como objetos extraños a la misma, tales como: raíces, hojas, insectos, papeles, etc. Sin embargo, no existe un consenso universal en cuanto a cuál es el tamaño de grano máximo de las piedras no porosas que no serán desechadas de la muestra de suelo recolectada previo a su preparación. En este trabajo se

fijó en dos mm ya que, de manera muy frecuente, se considera a este valor como la frontera entre los llamados elementos gruesos del suelo y las fracciones de arena, limo y arcilla que lo integran (Porta J. et al. 1994), pareciendo pues constituir una cota superior aceptada por un suficientemente amplio número de investigadores (Llauradó M. et al., 1994), para extraer de forma previa al análisis radiactivo las fracciones más finas integrantes de las muestras de suelo.

En lo que se refiere a la preparación de la muestra de suelo para la medida mediante espectrometría gamma, la primera operación a realizar consiste en desagregar la totalidad de la muestra de suelo recepcionada, retirando las piedras no porosas de tamaño superior a dos mm, como se ha comentado anteriormente. Esta operación se ha realizado en paralelo con la recogida de la muestra, retirando in situ las piedras de tamaño no adecuado. Posteriormente, se colocan las muestras de suelo en bandejas individuales de aluminio, previamente taradas, y se realiza la pesada (**Figura 23**).



Figura 23. Pesada de las muestras de suelo en bandeja de aluminio.

El peso húmedo de la muestra de suelo (P_H), se obtiene por diferencia entre los pesos de la masa de la muestra de suelo con la bandeja y la bandeja vacía.

Una vez obtenida la masa húmeda de la muestra, se coloca ésta en una estufa donde se secará a 105 °C durante 24-48 horas o, en su defecto, hasta que la muestra alcance un peso constante, lo que indica que ha perdido toda la humedad (**Figura 24**).



Figura 24. Secado de la muestra de suelo en estufa

Una vez secada la muestra, se retira la bandeja de la estufa y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se pesa el suelo seco. El peso seco de la muestra de suelo (P_s) se obtiene por la diferencia de peso de la muestra antes y después de su secado a 105 °C.

A continuación, se realiza la trituration de la muestra de suelo seco en un molino de bolas con el fin de homogeneizarla y evitando con ello las indeseables sedimentaciones y el consiguiente fraccionamiento de la misma que, en mayor o menor medida, se va produciendo en la alícuota ya preparada para su análisis a medida que va transcurriendo el tiempo entre la preparación y la medida. La trituration de todas las muestras de suelo se ha efectuado hasta alcanzar un tamaño de grano mayoritario de 0,5 mm. Señalar, como ejemplo, que los suelos de referencia que distribuye la IAEA (International Atomic Energy Agency) presentan un tamaño de grano de 0,71 mm.

Una vez que la muestra ha sido triturada, se calcina en una mufla con el objetivo de eliminar la materia orgánica. Los métodos empleados en la bibliografía para la calcinación son muy similares, diferenciándose únicamente en la temperatura y el tiempo de calcinación. En la **Tabla 4** se indica el programa de temperaturas utilizado.

Tabla 4. Programa de temperaturas y tiempos empleado para la calcinación de las muestras.

Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)
0-340	1
340-450	1
450	20

Tras la calcinación de la muestra, debe verificarse que ésta presenta un color homogéneo y con total ausencia de manchas o puntos de color negro que delatarían la presencia de materia orgánica en estado carbonoso aún no destruida. Si la calcinación es correcta, se procede al tamizado de la muestra de suelo empleando para este fin un tamiz de 0,5 mm.

Tras la tamización, la muestra se introducirá en alguna de las geometrías (previamente tarado) para los que se posea calibrado en eficiencias para la técnica de espectrometría gamma, llenándose dichas geometrías hasta la misma altura a la que se llenó al efectuar el calibrado en eficiencia del detector. Se cierra el contenedor y se limpia externamente de manera muy meticulosa. Una vez cerrado, se pesa, constituyendo éste el peso de la muestra a analizar (P_M). Se sella el recipiente y se etiqueta, como mínimo, con la clave de la muestra. Por último, se procede a su medida.

En este trabajo, la geometría empleada es la de una duquesa de 0,5 L, con una densidad de referencia de $1,16 \text{ g/cm}^3$, que corresponde con una altura de 2,7 cm. Todas las muestras de suelo que se vayan a medir en espectrometría gamma mediante esta geometría, deben compactarse dentro de la duquesa hasta la altura de referencia (2,7 cm). En los casos en los que la densidad de la muestra sea mayor que la del patrón de calibración, se procederá a su dilución con celulosa con el objetivo de alcanzar una densidad similar, o lo que es lo mismo, una altura similar a la del patrón de referencia. El objetivo de esta operación es reproducir las condiciones de medida del patrón de referencia para obtener así resultados reproducibles.

**CAPÍTULO 4. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS.
DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE URANIO EN
SUELOS**

4.1. DETERMINACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DE URANIO

En la bibliografía se describen diferentes métodos para la separación y purificación de uranio, y la elección de uno u otro depende de los elementos analizados en la muestra de suelo una vez disuelta. Así, en muestras por extracción cromatográfica disueltas en HNO₃ 4 M, el torio y el uranio son absorbidos por una columna UTEVA® y eluidos con HCl 5 M y HNO₃ 0,02 M, respectivamente (Saidou et al., 2008). Para muestras de suelo disueltas en HCl 6 M, el uranio se extrae con Alamina-336 amina tricapril terciaria en tolueno, y se eluye con HCl 1 M (Fisenne et al., 1980). En muestras de suelo disueltas en HCl 8 M, el uranio puede separarse del torio y del calcio por intercambio aniónico con una resina Dowex y eluido con HCl 0,1 M (Wallner et al., 2008)

Para la determinación de los isótopos de uranio se emplean dos técnicas: la Espectrometría de Masas y la Espectrometría Alfa (UNE 73350-2; HASL-300). La primera de ellas es la más comúnmente empleada, y en ella los iones para la medida son producidos por un ICP, y el espectrómetro de masas se usa para su separación y detección. Las aplicaciones del ICP-MS para la medida de muestras ambientales han sido recopiladas por Lariviere (Lariviere et al., 2006). La clave de estas técnicas reside en que miden la masa del isótopo más que su radiactividad. Estas técnicas se emplean fundamentalmente para isótopos de vida larga y, en este sentido, se han detectado gran cantidad de isótopos de uranio de interés medioambiental. Existen variantes de esta técnica como la Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (**TIMS**), Acelerador de Espectrometría de Masas (**AMS**) y la Ionización Láser Selectiva de Espectrometría de masas.

Para la determinación de isótopos de uranio en suelos existen dos métodos: el del tributilfosfato (Holm et al., 1984), y el método de las resinas de intercambio iónico. El primero de ellos es un método de extracción con disolvente y permite la determinación simultánea de uranio, torio y polonio. El segundo método fue desarrollado por Cuttell en 1983 y puesto a punto por Ivanovich et al. en 1985. Se basa en el uso de resinas de intercambio iónico para la separación y purificación de uranio. El propósito final es realizar la medida de la concentración de actividad de los isótopos de uranio (²³⁴U, ²³⁵U y ²³⁸U). Para dicha determinación, es necesario conocer el rendimiento químico del proceso de extracción, el cual dependerá del elemento químico y será independiente del isótopo particular. Para ello, antes de la disolución de la muestra, se añade a la misma un trazador artificial de uranio. Este isótopo artificial va a

permitir calcular, por comparación, la concentración de actividad de los isótopos de uranio en las muestras. Tras la separación del uranio, la muestra se electrodeposita (Hallstadius, 1984; Talvitie 1972) y se realiza el análisis isotópico de uranio mediante espectrometría alfa. Con el objetivo de dar resultados exactos, se añade un trazador de uranio al principio de la separación radioquímica, concretamente el ^{232}U , cuya energía es diferente a la de los radionucleidos de uranio objeto de estudio. La técnica de espectrometría alfa puede alcanzar unos límites de detección de 0,1 mBq/L, siempre que se alcancen unos rendimientos químicos del 80 %, un tiempo de medida de 4000 minutos, y se empleen detectores implantados de silicio (PIPS) de 450-500 mm² de superficie activa con una distancia de unos pocos milímetros entre la fuente y el detector.

Existen varios isótopos artificiales de uranio, como son el ^{232}U y el ^{236}U . En este trabajo se ha decidido emplear el ^{232}U , debido a que las emisiones alfa del ^{236}U presentan energías similares a las del ^{235}U y podría interferir en la determinación de dicho isótopo. En la **Tabla 5** se indican las energías y los tiempos de vida media de los isótopos de interés (Lide, 1995; Kaye y Laby, 1973).

Tabla 5. Tiempos de vida media, energías y probabilidad de emisión de los isótopos de uranio.

TABLA ISÓTOPOS EMISIÓN ALFA				
Isótopo	Tiempo semidesintegración	Unidad	Energías (keV) ± (keV)	Probabilidad emisión (%) ± (%)
^{235}U	$7,037 \cdot 10^8 \pm 1,1 \cdot 10^6$	años	4395,2 ± 0,9 4215,7 ± 0,9 4597 ± 0,9 4370 ± 4	55 ± 3 5,7 ± 0,6 5 ± 0,5 6
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9 \pm 5,0 \cdot 10^6$	años	4147 ± 5 4196 ± 5	23 ± 4 77 ± 4
^{234}U	$2,455 \cdot 10^5 \pm 6,0 \cdot 10^2$	años	4723,8 ± 11 4776,1 ± 11	27,5 ± 1,5 72,5 ± 2
^{232}U	68,9 ± 1	años	5263,53 ± 0,08 5320,34 ± 0,08	31,2 ± 0,4 68,6 ± 0,4

En este trabajo, la disolución de 2 mL de ^{232}U ha sido suministrada por el Ciemat, con código de identificación MRC 2010-055. Dicha disolución presenta una concentración de actividad de $14,55 \pm 0,16$ (1,1 %, $k=2$) Bq/g, con una actividad total aproximada de 30 Bq y fecha de referencia del 09/04/2010. Esta disolución original de trazador certifica la concentración del isótopo en unidades de actividad por unidad de masa, siendo conveniente llevar a cabo su dilución también en masa. Para ello, se tara un matraz aforado de 100 mL clase A en una balanza analítica; se hace una prueba de tara de la balanza, colocando una de las masas de verificación junto al matraz, tras pulsar el botón de tara. El vial, con la disolución original certificada de trazador, se coloca sobre una bandeja de plástico cubierta con papel de filtro para evitar contaminaciones por un derrame accidental; se elimina el precinto metálico con un cortador, y se retira el tapón de plástico. Con una micropipeta automática de 1 mL, se aspira el contenido del vial y se añade al matraz aforado tarado; se realizan los trasvases que sean necesarios hasta aspirar la máxima cantidad posible de disolución. No se rebaña el remanente del vial que no pueda ser retirado con la micropipeta. Inmediatamente, se tapa el matraz y se pesa en la balanza analítica. Se anota la masa y se añade el disolvente de la misma naturaleza que el de la disolución original (habitualmente HNO_3 1M para ^{232}U) hasta enrasar a 100 mL. La concentración de actividad final del trazador de ^{232}U es de $0,30894 \pm 0,00173$ Bq/mL. Existen diversos estudios en los que se han determinado los rendimientos así como las pérdidas durante el proceso de separación radioquímica de los isótopos de uranio y su posterior medida por espectrometría alfa (Vera Tomé, 1994), estableciéndose unas recuperaciones del orden del 90-95 %.

4.2. PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Una vez que la muestra de suelo ha sido secada, triturada, tamizada y calcinada (**Capítulo 3**), se procede a pesar la cantidad de suelo necesaria para realizar el análisis. Para ello se pesan entre 0,5 y 1 g (o la cantidad que se estime adecuada a las condiciones de la separación y las características de la muestra; cuanta menor cantidad, mejor será la digestión pero peores serán las incertidumbres y límites característicos) de muestra calcinada a 450°C en una bomba de teflón de uso en microondas, y se añaden 0,5 mL de trazador de ^{232}U . En la bomba testigo, que refleja la temperatura de ataque en el microondas, siempre debe procesarse una muestra para verificar que el ataque es efectivo y extrapolar este comportamiento a las demás bombas.

El procedimiento para el ataque de las muestras de suelo se ha desarrollado partiendo del método EPA 3052 (1996) y Alexander et al. (1990) y se describe a continuación.

Se añaden 15 mL de HCl concentrado (37%) y 5 mL de HNO₃ concentrado (65%) a cada muestra. Se colocan todas las bombas en el microondas, y se lleva a cabo el programa de temperaturas que se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Programa de temperaturas y tiempo empleado por el microondas para la digestión de las muestras.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
25-180	30
180	15
180-25	30

Este ataque se repite con el mismo programa de temperaturas después de que se alcancen, aproximadamente, unos 70 °C. A continuación, se dejan enfriar las bombas dentro del microondas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se abren las bombas.

Se añaden a cada muestra 5 mL de H₂O₂ con mucha precaución, ya que la reacción podría ser violenta y derramarse líquido del vaso. Se espera que cese el burbujeo, se cierran los vasos y se introducen en el microondas, empleando el mismo programa de tiempo y temperaturas indicado en la **Tabla 6**. Se repite el ataque con el mismo programa de temperaturas, y se siguen los pasos descritos en el párrafo anterior.

Se añaden 5 mL de HF concentrado (48%) a cada una de las bombas, se cierran y se vuelven a someter en el microondas al mismo programa de temperaturas. En esta ocasión, no se repite el ataque. Una vez finalizado el programa, se dejan enfriar las bombas dentro del microondas hasta alcanzar 25 °C. Se pasa el contenido de cada bomba a una cápsula de teflón y se calienta bajo un epirradiator.

Se añaden a cada bomba 10 mL de HNO₃ concentrado (65%), se cierran y se someten al mismo programa de temperaturas. Una vez transcurrido el tiempo programado, se une el contenido de cada bomba con su correspondiente muestra, que se ha puesto en la cápsula de teflón. Las bombas del microondas se lavan finalmente con otros 10 mL de HNO₃ concentrado en un

programa de lavado denominado “limpieza inorgánicos”, con el que se pasa de 25 a 150 °C en 5 minutos y se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos; de este modo el microondas queda listo para digerir nuevas muestras. Se calientan las muestras hasta llegar a sequedad.

Se añaden 5 mL de HCl concentrado (37%). Se repiten las etapas de adición de 5 mL de HCl concentrado y secado otras dos veces. (En la última etapa no se completa el secado). Se añade agua desionizada para disolver el residuo y pasar la disolución a un vaso de vidrio de 250 mL hasta alcanzar el volumen adecuado (100-150 mL). En caso de producirse precipitación, se filtra con filtro de 0,45 µm de poro.

Una vez disuelta la muestra de suelo, se puede proceder a su extracción mediante los métodos del tributilfosfato o de las resinas de intercambio iónico. En este trabajo se ha empleado el segundo de los métodos.

4.3. MÉTODO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Este método se basa en el uso de resinas de intercambio iónico para la separación y purificación de uranio. Una vez atacada y disuelta la muestra, según se ha descrito anteriormente, se efectúa la separación del uranio en muestras de suelo según se describe a continuación (Milton et al., 1994; Casella et al., 1981; Lee et al., 2005).

4.3.1. Precipitación de hidróxidos de hierro y uranio

Se añaden a la muestra 3 mL de FeCl₃ 0,3 M (5,6 mg Fe/mL) con una pipeta de 5 mL. (El pH de la muestra es ácido y el uranio se puede encontrar en una proporción importante como UO₂²⁺; a pH más alcalino, este ión tiende a formar complejos muy estables con OH⁻ o CO₃²⁻; los complejos aniónicos del uranio con carbonatos, a ese pH más básico, son solubles y poco adsorbibles). Se añaden 20 mL de H₂O₂ al 30% (se consigue que el posible U⁴⁺ presente en la disolución pase a U⁶⁺ en forma de ión uranilo, UO₂²⁺; a pH= 5,9 y con el paso del tiempo, al reducirse la concentración de H₂O₂, el ión uranilo puede precipitar como hidróxido de uranio (schoepita) (Markich, 2002).

Se calienta hasta ebullición y se mantiene cinco minutos. La muestra ha de permanecer en ebullición para eliminar el CO_2 y el radón de la disolución, que pueden causar interferencias. (El CO_2 forma complejos muy estables con el uranio (UO_2^{2+}) en forma de carbonatos y bicarbonatos que impiden su precipitación con el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ya que estos complejos son muy solubles). Se pone la muestra en agitación magnética, hasta que se enfríe, y se añaden 20 mL de hidróxido amónico concentrado con mucho cuidado, ya que la reacción de neutralización desprende gran cantidad de calor, agitando hasta llegar a $\text{pH} = 9-10$. Si las muestras se encuentran en medio ácido, ha de añadirse un volumen mayor. Una vez se produzca la precipitación de los hidróxidos, se añade un poco más de NH_4OH concentrado con el fin de que la precipitación sea completa. A continuación, se deja agitando la muestra dos minutos. La precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es total a partir de pH aproximadamente 7 (Burriel et al., 1983). Dentro de este precipitado coprecipitan los actínidos (uranio y otros) de forma casi cuantitativa si las condiciones de precipitación son las adecuadas. La cantidad total de NH_4OH añadida debe ser la suficiente para que esta base se encuentre en exceso en la disolución tras la precipitación completa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que conlleva la coprecipitación del UO_2^{2+} : un exceso de hidróxido amónico, y por tanto, de NH_4^+ , produce una menor coprecipitación de los cationes cuyos hidróxidos poseen solubilidades mayores (como el Ca^{2+} y el Ba^{2+}) y también de los que tienen menor carga (como los de los metales alcalinos); por otro lado, cuanto menor es el pH , menor será la tendencia del UO_2^{2+} a ser adsorbido por el precipitado. Se tapa el vaso y se deja reposar una noche.

Se filtra la muestra a través de un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de poro. Se rebañan las paredes del vaso y del embudo. Se lava el precipitado con agua desionizada y se deja hasta que se complete su secado. Se toma, con ayuda de unas pinzas, el filtro con el precipitado y se disuelve con HCl concentrado (aproximadamente 20-25 mL) sobre un vaso de 250 mL. Del mismo modo, se disuelve también el precipitado que pudiera localizarse en las paredes del embudo del equipo de filtración. En medio clorhídrico, el UO_2^{2+} junto con otros cationes divalentes y trivalentes, forma complejos aniónicos clorurados solubles. Se calienta a sequedad la muestra sobre una placa eléctrica obteniéndose un residuo marrón que contiene, entre otros compuestos, FeCl_3 . Se disuelve el residuo en 25 mL de HCl 8 M, calentando suavemente hasta alcanzar un color dorado.

4.3.2. Extracción de hierro de la muestra

Si se ha producido precipitación tras la adición del HCl 8M, se disuelve en baño de ultrasonidos. Se transfiere a un embudo de decantación la muestra disuelta en HCl 8M cuando esté completamente fría. Se lava el vaso con 25 mL de HCl 8M, y se incorpora a la cantidad anterior. Se añaden al embudo de decantación 50 mL de éter diisopropílico, y se agita durante dos minutos. Se deja separar las dos fases, reposando en el mismo embudo durante unos minutos, y se despreja la parte orgánica que contiene el hierro el cual se elimina como disolución orgánica no halogenada. Se repite el paso anterior hasta la eliminación de todas las trazas de hierro, que se detecta por la pérdida de color amarillo en la fase acuosa. A continuación, se lleva ésta a sequedad para eliminar el éter diisopropílico, y se disuelve el residuo en 50 mL de HCl 8M.

4.3.3. Intercambio iónico

La etapa de intercambio iónico se inicia rellenando la columna de vidrio con 8-10 mL de la resina de intercambio iónico 1X8 (100-200 mallas) forma Cl⁻ hidratada durante al menos un día (unos 15-20 g de resina sin hidratar). Se pasa agua desionizada por la resina para lavar las posibles impurezas (al menos 250 mL). Se acondiciona la columna de intercambio iónico con 100 mL de HCl 8M a una velocidad de 0,5 mL/minuto.

Una vez acondicionada la columna, se procede al paso de la muestra disuelta en HCl 8 M a una velocidad de 0,5 mL/min, consiguiendo de esta forma que el uranio sea absorbido por la resina. Se desecha el efluente y, a continuación, se lava la resina con 200 mL de HCl 8M a una velocidad de 0,5 mL/min, con el objetivo de eliminar posibles contaminantes. Se desecha el líquido y sobre un vaso de 250 mL se eluye el uranio retenido por la resina empleando 150 mL de HCl 0,5 M a una velocidad de 0,5 mL/min. Se anota el tiempo final de la elución como el momento de la separación del uranio de sus descendientes ($t=0$).

Para regenerar la columna, se hacen pasar otros 150 mL de HCl 0,5M a una velocidad de 0,5-1 mL/min, y 250 mL de agua desionizada a la misma velocidad.

4.4. ELECTRODEPOSICIÓN DEL URANIO.

Se concentra el eluido obtenido en el vaso de 250 mL por evaporación hasta que alcance un volumen para ser transferido a un vaso de 25-50 mL (se rebaña el vaso de 250 mL con 3 porciones de 0,5 mL de agua desionizada, ayudándose con una pipeta pasteur graduada). Se sigue evaporando hasta un volumen de unos pocos mililitros. Se añade 1 mL de Na_2SO_4 0,3M y, a continuación, se evapora a sequedad. Se añaden 0,3 mL de H_2SO_4 concentrado, y se calienta moviendo al mismo tiempo el vaso hasta que el residuo esté completamente disuelto. Se calienta suavemente para que no se evapore el H_2SO_4 . Se añaden 4 mL de agua y dos gotas de azul de timol al 0,2% (la disolución adquiere un color violeta-fucsia). Si se deja la disolución en estas condiciones durante más de 15 minutos, el azul de timol puede degradarse, cambiando el color de aquélla a azul. Se añaden unas gotas de amoníaco concentrado hasta viraje al amarillo. Se identifica una plancheta (disco de acero inoxidable 18/8 pulido a espejo de 24,1 mm de diámetro y 1 mm de espesor) con la identificación de la muestra, alícuota de que se trata y fecha en que se va a electrodepositar. Se ajusta la plancheta en el fondo de una célula de electrodeposición limpia, se enrosca el tubo contenedor y se comprueba la hermeticidad del conjunto añadiendo agua desionizada. Se pasa la disolución a la célula electrolítica y se lava el vaso con un total de 5 mL de H_2SO_4 al 1% en dos o tres fracciones, e incorporándose estos lavados a la célula. Se reajusta el pH a 2,1-2,4 añadiendo unas gotas de amoniaco concentrado y, si se rebasa el punto de viraje, se reajusta con H_2SO_4 al 20% (el color debe ser rosado) (Talvitie, 1972).

Se coloca la célula electrolítica en el aparato de electrodeposición, teniendo cuidado de introducir con suavidad el electrodo de Pt en la célula hasta que se note contacto con la plancheta; en ese momento se baja ligeramente la célula y se atornilla la posición. Se sitúa la célula dentro de un baño de agua para evitar un calentamiento excesivo. Se enciende la fuente de alimentación, se regula la tensión para que la intensidad de corriente sea de 1 a 1,1 A y se inicia la electrodeposición, que se prolongará 45 minutos (Hallstadius, 1984). Durante los primeros cinco minutos se controla continuamente la intensidad hasta que ésta se estabilice.

Se añade 1 mL de NH_4OH concentrado un minuto antes de cumplirse el tiempo estipulado para la electrodeposición, momento en el que se cortará la corriente. A continuación, se retira el ánodo del electrolito.

Se elimina el líquido contenido en la célula electrolítica, y se lava la plancheta con 5 porciones de agua desionizada (y, si fuera necesario, con acetona) antes de extraerla de la célula. Se saca la plancheta de ésta y se coloca sobre una almohada de papel de filtro alojada en el interior de una placa petri de 55 mm de diámetro, se deja la tapa a medio cerrar y se introduce el conjunto en una estufa (o bien al aire, según el grado de humedad de la plancheta). Se almacena la placa petri con la plancheta seca en un desecador hasta su medida por espectrometría alfa.

CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN DE URANIO

5.1. INTRODUCCIÓN

El uranio es un denso elemento metálico de color gris plata perteneciente al grupo de los actínidos, con un número atómico de 92 y una masa atómica de 238,03 g/mol. Se trata de un elemento radiactivo presente en pequeñas cantidades en rocas, suelos, aguas, plantas y animales. El uranio y sus productos de decaimiento contribuyen a los bajos niveles del fondo radiactivo natural en el medio ambiente. La concentración promedio de uranio en la corteza terrestre es de 2,7 ppm, estando presente en numerosos minerales como la pitchblenda, uranita, carnotita y autunita en concentraciones comprendidas entre 0,5 y 4,7 ppm (Langmuir, D., 1997).

El uranio natural tiene tres isótopos radiactivos: ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U , con una abundancia respectiva del 99,27%, 0,72% y 0,0055%, y unos tiempos de vida media de $4,47 \cdot 10^9$, $7,04 \cdot 10^8$ y $2,46 \cdot 10^5$ años. Atendiendo a estos tiempos de vida media, el uranio es más quimitóxico que radiotóxico. La actividad específica del uranio natural es de 25 Bq/mg. Los átomos originales de ^{238}U y ^{235}U decaen en cadenas de varios radioisótopos hasta alcanzar isótopos estables de plomo.

El uranio se encuentra en la naturaleza en dos estados de oxidación: hexavalente [U(VI)], más soluble y móvil, y tetravalente [U(IV)], de carácter más inmóvil.

Las técnicas analíticas para la medida de los isótopos de uranio en muestras de suelo han sido recopiladas por Wolf (1999). Algunas de las técnicas más destacadas para la determinación de la concentración de actividad de uranio son la Espectrometría de Masas, el Analizador de Fosforescencia Cinética y la Espectrometría Alfa.

La Espectrometría de Masas se ha desarrollado y empleado para la medida de la concentración de actividad de uranio, así como de sus relaciones isotópicas. Una técnica común es la espectrometría de masas con el plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), donde los iones para las medidas son producidos por un ICP y el espectrómetro de masas se utiliza para la separación y detección de los iones.

Las aplicaciones del ICP-MS para las medidas de radionucleidos de uranio en muestras de suelo son enunciadas por Lariviere et al. (2006). Esta técnica es más útil para el caso de isótopos con tiempos de vida media grandes, como es el caso del uranio. Existen varias técnicas

desarrolladas a partir de la espectrometría de masas clásica, como es la Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (TIMS), el Acelerador de Espectrometría de Masas (AMS) y el Láser de Ionización Selectivo de Espectrometría de Masas. Así, la medida de la proporción de $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ por AMS puede ser una herramienta útil para establecer el origen del uranio presente en muestras de suelo.

El Analizador de Fosforescencia Cinética permite la rápida determinación de la concentración de actividad de uranio para aplicaciones rutinarias (Brina et al, 1992). En esta técnica, el pulso láser se usa para excitar electrónicamente el uranio en presencia de una disolución complejante de fosfato. Las medidas dependen del tiempo de decaimiento y de la intensidad de la luz, y, por extrapolación a tiempo cero, se calcula la intensidad inicial, que es proporcional a la concentración de actividad de uranio. Esta técnica presenta un límite de detección de 50 ng/L (Wolf, 1999).

La Espectrometría Alfa proporciona unos resultados precisos, añadiendo un isótopo trazador para determinar el rendimiento químico al inicio de la separación radioquímica. Para el caso del uranio, se emplea el ^{232}U , un isótopo cuyas partículas alfa presentan una energía distinta a la de los isótopos de uranio que se quieren determinar (5320 keV para ^{232}U , estando las de ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U por debajo de 5000 keV). La espectrometría alfa puede llevarse a cabo mediante un gran número de métodos, aunque sólo dos se emplean para análisis de muestras de suelo: las cámaras de ionización y los detectores de semiconductor.

La cámara de ionización no alcanza una resolución comparable a la de los detectores de semiconductor, pero su buena eficiencia en el recuento la hace muy útil para medir muestras de baja actividad. La cámara de ionización puede acomodar fuentes de hasta 10 cm de diámetro de modo que, para muestras de baja actividad, su espesor puede reducirse efectivamente extendiendo la muestra sobre una gran superficie.

En un principio, los detectores de barrera superficial de silicio eran los más empleados en espectrometría alfa debido a su excelente resolución de energías, su tamaño compacto, su bajo consumo de energía, su baja sensibilidad a los rayos γ , y su precio. Actualmente, los detectores de silicio con iones implantados han sustituido a los de barrera superficial de silicio en las medidas rutinarias.

La mayoría de los emisores α producen partículas con un rango de energías situado entre 4 y 8 MeV. La presencia de ^{236}U es indicativa de uranio reciclado. Para la espectrometría alfa, se emplea el ^{232}U como trazador mientras que el ^{233}U se usa para medidas en espectrometría de masas. Estos dos isótopos no se encuentran nunca en muestras medioambientales.

Con un rendimiento químico de un 80% y un tiempo de recuento de 4000 minutos, empleando detectores de silicio con iones implantados con una superficie activa de 450-500 mm^2 y una distancia de unos pocos milímetros con la fuente, se puede alcanzar un límite de detección de 0,1 Bq/L.

En este trabajo se ha optado por emplear la espectrometría alfa. Para ello se ha utilizado el espectrómetro alfa modelo Alpha Analyst de la empresa Canberra™ (Figura 25) dotado de cuatro detectores de semiconductor PIPS, “Passivated Implanted Planar Silicon”, con una superficie activa de 450 mm^2 , una resolución de 18 KeV y un fondo típico de 0,05 cuentas/hora· cm^2 , cámara de medida con sistema de vacío incorporado, y electrónica asociada con preamplificador, amplificador y analizador multicanal; el voltaje recomendado de trabajo es de 40 V y la profundidad mínima de depleción es superior a 140 micrones. El análisis de los espectros se lleva a cabo con el programa Genie™ 2000 Alpha Analysis Software.



Figura 25. Espectrómetro alfa modelo Alpha Analyst de la casa Canberra™

5.2. ESPECTROMETRÍA ALFA

En general, un espectrómetro alfa, con detector de semiconductor, consta de los siguientes elementos: un detector de unión difusa o de barrera de superficie de silicio, una cámara de vacío, un preamplificador sensible a carga, un amplificador de bajo nivel de ruido, un amplificador de ventana (opcional) y un analizador de impulsos multicanal (Tsoulfanidis et al., 2011). Como elementos auxiliares, no imprescindibles, pueden formar parte del espectrómetro: un generador de impulsos, un microamperímetro y un medidor de ruido.

5.2.1. Detector

En un espectrómetro de partículas alfa se pueden emplear indistintamente detectores de unión difusa o de barrera de superficie, aunque son estos últimos los más utilizados (Kleinknecht, 1998).

Para que el impulso originado por una partícula cargada que llega a la zona sensible del detector sea exactamente proporcional a la energía de ésta, el recorrido de la partícula dentro de la zona debe ser menor que su espesor. Se puede demostrar que este espesor viene dado por la expresión:

$$X = \left(\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot V}{\varepsilon_0} \cdot \frac{N_p + N_n}{N_p \cdot N_n} \right)^\alpha$$

donde:

V = tensión inversa aplicada en la unión

ε = constante dieléctrica del cristal

ε_0 = carga del electrón

N_n = concentración de átomos de impureza donadores de electrones en el lado n de la unión

N_p = concentración de átomos de impureza aceptores de electrones (productores de hueco) en el lado p de la unión

α = coeficiente que varía entre 1/2 y 1/3, en función de que las discontinuidades en la unión sean más o menos abruptas, lo cual viene determinado por el proceso de fabricación.

En general, para los detectores de unión difusa, $\alpha=0,4$ porque la unión no es rigurosamente abrupta, mientras que para los detectores de barrera de superficie $\alpha=0,5$.

Esta fórmula se simplifica en el caso práctico de uniones con fuerte desequilibrio de concentraciones de átomos donadores y aceptores a uno y otro lado de la unión. Si $N_n \ll N_p$, por ejemplo, la expresión sería:

$$X = \left(\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot V}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{N_n} \right)^\alpha$$

Por otra parte, se requiere un mínimo de campo eléctrico para asegurar una completa recolección de cargas, que es condición indispensable para una respuesta lineal y una óptima resolución. Este mínimo depende de la masa de las partículas (densidad específica de ionización) que se analizan: a mayor masa, se requiere un campo más intenso. El campo eléctrico E en la zona libre de portadores viene a ser prácticamente uniforme y toda la tensión aplicada aparece en dicha zona, ya que el resto del cristal conteniendo portadores de carga libres presenta una conductividad relativamente elevada (Tsoulfanidis et al., 2011). El valor del campo eléctrico será pues:

$$E = \frac{V}{x}$$

El espesor x puede variar, para los detectores ordinarios, entre unas decenas de micras y uno o dos milímetros para tensiones inversas que pueden alcanzar varios centenares de voltios siendo, por otra parte, tanto mayor cuanto más puro sea el material. En la zona de carga de espacio, se alcanzan campos eléctricos relativamente intensos, de varios miles de voltios por centímetro, bajo cuya acción las cargas creadas por cada partícula nuclear son muy rápidamente recogidas, consiguiéndose tiempos de recolección del orden del nanosegundo.

Un detector de unión, al estar constituido en esencia por una zona libre de portadores de resistividad elevada, es decir, relativamente aislante o dieléctrica, situada entre dos zonas con portadores de carga libres, es decir, relativamente conductoras, viene a constituir un condensador (Gruppen et al. 2008). Ahora bien, este condensador no se comporta como un

elemento lineal o de capacidad constante, ya que el espesor x de la zona dieléctrica varía con la tensión de polarización aplicada. Se puede demostrar que dicha capacidad del detector para $N_n = N \ll N_p$ viene dada por:

$$Cd = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N}{V} \right)^\alpha \cdot S$$

siendo S la superficie total de unión.

La amplitud del impulso obtenido a la entrada del preamplificador por la llegada de una partícula cargada a la zona de carga de espacio, se puede representar como:

$$V = \frac{Q}{(Ca + Cd)}$$

donde:

Q = Carga proporcionada por el detector

Ca = Capacidad constante de entrada al preamplificador

Cd = Capacidad del detector

La capacidad debe ser débil con relación a la capacidad de entrada del preamplificador para que el impulso V , producido por el detector, varíe tan poco como sea posible en función de las fluctuaciones eventuales de la tensión de polarización del detector. Es, por tanto, necesario emplear, por una parte, una tensión de polarización inversa elevada y, por otra parte, un cristal de base de fuerte resistividad.

5.2.2. Cámara de medida

Tanto el detector como la fuente deben ir encerrados en una cámara hermética que opera en vacío y en la oscuridad.

Es necesario trabajar en vacío para evitar la degradación de energía de las partículas por efecto de los choques con las moléculas de los gases del aire. En principio, sería necesario un vacío lo más alto posible para que esta degradación fuera mínima; sin embargo, esto llevaría consigo una contaminación del detector por efecto de los núcleos de retroceso que llegarán a él con la

misma probabilidad que las partículas cargadas e, incluso, de los átomos de la muestra que aquéllos pueden arrastrar, lo que se evita en gran parte trabajando a presiones no inferiores a 0,1 mm de mercurio (vacío producido por una bomba rotatoria). También sería posible recubrir la muestra con una fina película de un espesor del orden de 5 a 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (que viene a ser el del alcance de los núcleos de retroceso) de algún material plástico o barniz. Trabajando en la oscuridad se eliminan las corrientes de fotoconductividad, que aumentan el ruido del detector. Por ello, la cámara de medida suele estar construida en acero inoxidable, que al mismo tiempo de ser opaco tiene un fondo alfa prácticamente nulo.

5.2.3. Electrónica asociada

Los impulsos generados en el detector son conducidos, por medio de un cable coaxial de baja capacidad (<12 pF) que atraviesa la cámara de vacío, a un preamplificador sensible a carga.

El hecho de utilizar un preamplificador de este tipo en lugar de otro, sensible a la tensión, se debe a que los detectores de unión p-n poseen una capacidad variable, función de la tensión inversa de polarización del detector. Un preamplificador lineal, sensible a la tensión, proporcionaría impulsos cuya amplitud será función de la polarización, aunque la carga detectada sea constante. La sensibilidad a la carga se obtiene por medio de una realimentación capacitativa (feed-back), lo que permite que la tensión de salida sea, en estas condiciones, prácticamente independiente de la capacidad del detector (Tsoulfanidis et al., 2011).

La salida del preamplificador va conectada a la entrada de un amplificador de bajo nivel de ruido y, en serie con éste, se conecta un amplificador de ventana que tiene por misión amplificar solamente la parte de cada impulso que sobrepasa un determinado nivel prefijado de amplitud. Esto permite analizar zonas del espectro entre dos energías aprovechando al máximo el número de canales del analizador. La inclusión de este último amplificador de ventana puede provocar ligeras variaciones en la estabilidad, lo que redundaría en perjuicio de la resolución. Por ello, cuando se requieren resoluciones muy elevadas, esta etapa de la cadena electrónica se puede suprimir dado que, además, los analizadores que hoy en día se construyen permiten analizar los impulsos también a partir de un determinado nivel de

amplitud, lo que equivale al efecto del amplificador suprimido, con la ventaja de eliminar una fuente de ruido.

El ajuste y calibración del espectrómetro se realiza con un generador de impulsos constituido por un conmutador simple de contactos de mercurio, accionado por la tensión alterna de la red a 50 ciclos. Con esta frecuencia introduce a la propia entrada del preamplificador, y a través de un condensador de 1 pF, impulsos de carga eléctrica de amplitud perfectamente conocida. Esta amplitud puede variarse a voluntad mediante un potenciómetro, permitiendo obtener impulsos equivalentes a los producidos por partículas alfa de energías comprendidas entre 0 y 10 MeV en la zona libre de portadores de un detector de silicio (Kleinknecht, 1998).

Finalmente, los impulsos, debidamente amplificados, son transferidos a un analizador multicanal que los clasifica en función de su energía en una memoria. Los impulsos almacenados pueden visualizarse en un oscilógrafo de rayos catódicos (generalmente incorporados al analizador) o ser extraídos en forma digital.

5.3. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA.

Antes de realizar la medida para la detección de las partículas alfa de los isótopos radiactivos del uranio en el espectrómetro alfa, es necesario realizar la calibración del equipo en energía y eficiencia, así como determinar los blancos de muestra.

5.3.1. Calibración en energías del espectrómetro alfa.

La calibración en energías del equipo de medida tiene como objetivo la determinación de la relación entre los números de los canales del analizador multicanal y la energía de las partículas. Se realiza con la misma periodicidad que la calibración de eficiencia, con una fuente de radionucleidos de energías bien conocidas y período de semidesintegración largo, determinándose mediante el programa de análisis la relación entre la posición del pico y su energía, relación que debe ser lineal. El número mínimo de líneas energéticas es de tres, separadas suficientemente, pertenecientes a isótopos monoenergéticos o con líneas que no interfieran entre sí (Ej. ^{238}U , ^{234}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , con un rango de ajuste de 3,9 a 6,7 MeV).

La calibración en energías se complementa con la determinación de la resolución del pico FWHM (anchura del pico a la mitad de la altura) y de la cola a la izquierda del pico. Estas determinaciones se llevarán a cabo con la misma periodicidad que la calibración de eficiencia.

5.3.2. Determinación de la eficiencia de detección del espectrómetro alfa.

La calibración de la eficiencia es necesaria para obtener la actividad de un radionucleido emisor a partir del número de cuentas acumuladas en el pico correspondiente del espectro. La eficiencia o rendimiento del detector se realiza de forma empírica, y debe obtenerse en las mismas condiciones que se van a utilizar en la medida de las muestras reales. En particular, se debe asegurar que la selección de los valores relativos a la electrónica del sistema (tensión de polarización y ganancia de amplificación), la geometría (incluyendo el tamaño y composición de los discos), y la posición de la muestra respecto al detector, sean idénticos. A diferencia de la espectrometría gamma, en la espectrometría alfa con detectores de semiconductor la eficiencia no depende de la energía.

La periodicidad para la revisión de esta calibración es anual. Se revisan las consecuencias extraídas de las verificaciones de los instrumentos de medida, que decidirán la realización de una nueva calibración, según los criterios indicados más adelante.

Del mismo modo, también se revisa el estado de las fuentes de calibración, en este caso cada tres años, considerando atentamente la importancia de minimizar los residuos isotópicos. Para ello se miden con esa frecuencia las fuentes de calibración y una fuente activa medida con anterioridad, y se comparan los resultados con los correspondientes a las medidas realizadas en la última revisión. Como criterio de aceptación se fija la coherencia de los dos pares de medidas en el tiempo, esto es, la solapabilidad de los intervalos de confianza de las actividades con un nivel de confianza del 95%, tanto para las medidas de fuentes de calibración como para las de la otra fuente. Si para la verificación de la eficiencia se utiliza la misma fuente que para la calibración, y se excluye, por improbable, un efecto compensatorio entre la variación de eficiencia de los detectores y la degradación de la fuente, se considera que la calibración y el estado de la fuente son aceptables siempre que la verificación periódica de la eficiencia lo sea, siendo innecesaria una comprobación trienal. Además, si la fuente de calibración/verificación contiene cuatro isótopos (por ejemplo, ^{241}Am , ^{238}U , ^{234}U y ^{239}Pu) de características físicas y

químicas diferentes, y la eficiencia no depende de la energía, el desprendimiento de uno de ellos de la plancheta y, por tanto, la reducción aparente de la eficiencia del detector a la energía correspondiente podrá ser fácilmente detectada (se considera improbable el caso de un desprendimiento de la misma magnitud para todos los isótopos de la fuente). La comprobación del estado de la fuente en un solo detector es suficiente puesto que la evaluación del rendimiento global del proceso (separación radioquímica y detección) se lleva a cabo con el trazador.

Para realizar la calibración en eficiencias, se utiliza la misma fuente que en el caso de la calibración en energías, midiéndola entre 50 y 100 minutos en cada detector.

Por último, antes de cada medida de muestra, para la verificación de la eficiencia del detector, se lleva a cabo la medida de una fuente activa, a poder ser certificada y trazable a un estándar reconocido oficialmente, o que al menos haya sido medida un número de veces suficiente (12) para determinar la incertidumbre de las actividades de los isótopos valorados en ella con un nivel de confianza adecuado. Esta medida sirve para verificar la calibración tanto de energía/canal como de eficiencia.

En cuanto a la calibración energía/canal, se pueden producir ligeras oscilaciones, de forma que si se supera un margen predeterminado en la correspondencia establecida entre los canales y su energía, el programa de análisis no logra restar correctamente el espectro del blanco de muestra y tampoco puede identificar aceptablemente los isótopos presentes. En este caso, superado ese margen denominado tolerancia, que suele fijarse en una variación de 100 KeV respecto a la calibración vigente, se realizará una recalibración de energía/canal valiéndose de la propia medida de verificación, reasignando energías a los canales del espectro donde recaen las partículas alfa emitidas por los isótopos de la fuente de verificación.

5.3.3. Determinación del blanco de muestra.

Antes de la medida de las muestras, y en aquellos detectores donde se van a colocar, se miden blancos de muestra que son el resultado de la aplicación del procedimiento de separación radioquímica antes descrito a alícuotas de agua desionizada (sin añadir trazador). El tiempo de medida, en general, es el mismo que se utiliza para la medida de las muestras (entre 3 y 7 días). Es recomendable preparar cuatro blancos para poder medir simultáneamente en los 4

detectores del equipo y optimizar el tiempo de medida. Las planchetas de los blancos obtenidos, se guardan y se miden periódicamente con objeto de comprobar si varía el fondo de los detectores y, por lo tanto, si éstos se han contaminado. Los espectros de las medidas de estos fondos nos sirven para sustraerlos de las medidas de las muestras.

5.3.4. Medida de las muestras en el espectrómetro alfa.

Las planchetas con el depósito obtenidas después de la separación de las muestras se introducen en el equipo de medida. El tiempo de recuento es, en general, de entre 3 y 7 días, en función de la incertidumbre y Actividad Mínima Detectable que queramos alcanzar.

5.4. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD, INCERTIDUMBRE Y ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE DE LOS ISÓTOPOS RADIACTIVOS DEL URANIO.

5.4.1. Cálculo de la eficiencia global de la medida (separación radioquímica y detección)

Se calcula mediante la relación entre cuentas por minuto de la muestra en los canales correspondientes a la energía del trazador y la actividad de ^{232}U añadido a la muestra:

$$R = \frac{C_{U-232}}{A_{U-232}}$$

donde:

R = Eficiencia global (separación radioquímica y detección) del análisis en tanto por uno.

C_{U-232} = Cuentas por minuto de ^{232}U , obtenidas restando a las cuentas del pico de ^{232}U las cuentas del blanco para el mismo número de canales del espectro.

A_{U-232} = Actividad del trazador ^{232}U añadido a la muestra en dpm/mL.

La determinación cuantitativa se realiza a partir del espectro de cada muestra y del blanco correspondiente.

En el espectro de cada muestra, se identifican en primer lugar los picos de los distintos isótopos de uranio, delimitando cada uno de ellos y anotando las cuentas correspondientes.

En los espectros de los blancos se anotan también las cuentas que corresponden a los canales de los picos del uranio establecidos en la medida de la muestra.

La actividad alfa correspondiente al isótopo X se calcula mediante la expresión:

$$A_x = \frac{C_x \cdot A_{U-232}}{60 \cdot C_{U-232} \cdot M}$$

donde:

X = U-238, U-234, U-235.

A_x = Actividad de isótopo X en Bq/tamaño de muestra.

C_x = Cuentas netas del isótopo X, obtenidas restando a las cuentas del pico del isótopo X las cuentas del blanco para el mismo número de canales del espectro.

A_{U-232} = Actividad del trazador ^{232}U añadido a la muestra en dpm/mL.

C_{U-232} = Cuentas netas de ^{232}U , obtenidas restando a las cuentas del pico de ^{232}U las cuentas del blanco para el mismo número de canales del espectro.

M = Tamaño de muestra utilizado en la determinación de U, expresado, en general, en unidades del Sistema Internacional.

5.4.2. Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento

En este caso consideramos constantes las magnitudes que no se deben al recuento de la actividad alfa emitida. Teniendo en cuenta esta simplificación, la incertidumbre asociada al recuento vendrá dada por:

$$u(A_x) = A_x \sqrt{\frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{U-232}}}$$

donde:

X = U-238, U-234, U-235.

A_x = Actividad de isótopo X en Bq/tamaño de muestra.

C_x = Cuentas netas del isótopo X, obtenidas restando a las cuentas del pico del isótopo X las cuentas del blanco para el mismo número de canales del espectro.

C_{U-232} = Cuentas netas de ^{232}U , obtenidas restando a las cuentas del pico de ^{232}U las cuentas del blanco para el mismo número de canales del espectro.

Con las mismas unidades que las citadas en el cálculo de la actividad de cada isótopo.

5.4.3. Cálculo de la actividad mínima detectable

Se entiende por tal (AMD) la más pequeña actividad de una muestra que proporciona un recuento neto para el que puede afirmarse que, para un determinado nivel de confianza, la muestra tiene actividad.

De acuerdo con el criterio de Currie (1968), para un nivel de confianza del 95%, la AMD de cada isótopo se calcula mediante la expresión:

$$AMD = \frac{4,66 \cdot \sqrt{\frac{C_F}{T_F}}}{60 \cdot R \cdot M}$$

donde:

C_F = Cuentas por minuto del blanco medido entre los canales donde está comprendida la energía del isótopo.

T_F = Tiempo de medida del blanco en minutos.

R = Eficiencia global del análisis (separación radioquímica y detección) en tanto por uno.

M = Tamaño de muestra utilizado en la determinación de U expresado, en general, en unidades del Sistema Internacional.

5.4.4. Expresión de resultados. Incertidumbre expandida.

La actividad medida se considerará significativa si el recuento neto de la muestra (tras restar el blanco) es mayor o igual que la AMD de recuento, para un determinado nivel de confianza:

$$[C_{Ac} \pm u(C_{Ac})]Unidad \text{ ó } [C_{Ac} \pm U(C_{Ac})]Unidad$$

donde $U(C_{Ac})$ es la incertidumbre expandida de la concentración de actividad del isótopo correspondiente, y se obtiene como:

$$U(C_{Ac}) = k \cdot u(C_{Ac})$$

siendo k el factor de cobertura (habitualmente dos para un 95% de nivel de confianza), que depende del nivel de confianza requerido (esta aproximación sería más adecuada cuando $C_{Ac} > 4 \cdot u(C_{Ac})$, de acuerdo con la ISO 11929-7). Los resultados se expresarán, en general, en unidades del Sistema Internacional.

En caso de que la actividad no sea mayor que la AMD, el resultado se expresará como:

$$[C_{Ac} \leq AMD_{Ac}]Unidad$$

con las mismas unidades que en el primer caso.

CAPÍTULO 6. ESPECTROMETRÍA GAMMA

6.1. PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA GAMMA.

El análisis isotópico de emisores gamma en muestras ambientales se puede realizar directamente mediante la técnica de espectrometría gamma de alta resolución, con detectores de semiconductor y equipo electrónico asociado. Esta técnica consiste básicamente en la obtención del espectro de energías de los fotones gamma emitidos por distintos radionucleidos, basándose en que la respuesta del detector es proporcional, bajo ciertas condiciones, a la energía de los fotones incidentes. La interacción de los rayos gamma con el detector origina la formación de pares electrón-hueco, que se desplazan bajo la acción de un campo eléctrico y son recogidos por los electrodos. Los pulsos eléctricos así originados son tratados por una cadena electrónica cuya descripción se abordará más adelante. El excelente poder de resolución de este tipo de detectores, y su relativamente alta eficiencia para la detección de fotones, permite identificar y determinar cuantitativamente de forma simultánea varios radionucleidos a partir del análisis de un espectro gamma o espectro de altura de los impulsos suministrados por el equipo.

Dada la gran complejidad de los espectros obtenidos con este tipo de detectores, se hace necesario realizar un tratamiento de los mismos mediante ordenador. Estos programas localizan los fotopicos en el espectro, determinando su posición y el área de los mismos, calculan la energía de la radiación gamma, identifican el isótopo y calculan su actividad.

6.2. COMPONENTES DE UN SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA GAMMA.

Los componentes de un sistema de espectrometría gamma son los siguientes (Gilmore et al., 1995):

- En general, un detector de semiconductor con un sistema de refrigeración. Las características básicas que permiten evaluar la calidad de un detector son su resolución en energías, la eficiencia de detección y la relación fotopico-Compton. El sistema de refrigeración, habitualmente un criostato, permite reducir la corriente de fuga (leakage current) y el ruido electrónico del detector y del amplificador.
- Blindaje pasivo: típicamente formado por una capa de plomo de 10 cm para la reducción del fondo, recubierto internamente por otro blindaje de cobre de 2 mm que se utiliza para atenuar los rayos X procedentes del blindaje de plomo (el mismo efecto

se puede conseguir aplicando tres capas sucesivas de cadmio, cobre y polimetilmetacrilato). En caso de utilizarse hierro, el espesor típico es de 15 cm. En ambos casos los materiales han de ser de baja actividad específica.

- Fuente de alta tensión: posibilita la recogida de la carga eléctrica liberada por una radiación incidente en el detector; para ello se necesitan varios miles de voltios. Las características más importantes de la fuente de voltaje son el valor máximo de la diferencia de potencial que puede generar y su polaridad, la intensidad de corriente que es capaz de generar, su estabilidad frente a cambios de temperatura o de tensión en la red general de suministro y la eliminación de ruido procedente de esta red. En general, la fuente de tensión se conecta al detector a través de un preamplificador.
- Sistema electrónico de amplificación y conformación de la señal: como la carga eléctrica liberada por la interacción de la radiación incidente con el cristal semiconductor es muy pequeña, es preciso que el primer elemento de la cadena electrónica sea un preamplificador. El preamplificador proporciona un impulso de salida cuya amplitud es proporcional a la carga producida por la radiación en el detector y conforma la señal para adecuarla al tratamiento por el amplificador y maximizar la relación entre señal y ruido. Determina en un alto grado la calidad de las características del sistema de medida como, por ejemplo, el ruido y la resolución en energía. A continuación del preamplificador, se conecta el amplificador lineal o de espectroscopía que, además de amplificar el impulso, adapta su forma a una función gaussiana, plana o triangular. El amplificador se caracteriza por su ganancia, que hace que el impulso de salida sea de unos 10V de amplitud, limitada por la capacidad del convertidor analógico-digital, y de una duración de varios microsegundos.
- Analizador multicanal de los impulsos: analiza y clasifica la radiación incidente en el detector en función de su energía, que es proporcional a la altura del impulso generado. El componente básico del analizador multicanal es el convertidor analógico-digital (también puede encontrarse como un módulo aparte), que transforma la señal analógica procedente del amplificador en valores numéricos y los clasifica en una serie de niveles o canales que en la espectrometría gamma con detectores de semiconductor debe ser como mínimo de 4096, con una relación energía/canal inferior a 1KeV. El convertidor posee un nivel inferior de discriminación (LLD) y un nivel

superior de discriminación (ULD), que pueden ser ajustados independientemente para seleccionar un intervalo determinado de energías para su análisis. El tiempo muerto es corregido en cada medida y los impulsos anómalos pueden ser descartados.

- Ordenador personal para la visualización de los espectros de medida y el tratamiento de los datos.
- Contenedor de las fuentes radiactivas: se utilizará el mismo recipiente para contener los patrones, blancos y muestras, que cumplirá los siguientes requisitos:
 - a) Estar fabricado con materiales de baja actividad específica y poco absorbentes de la radiación gamma.
 - b) Presentar tamaños y formas adecuados para lograr la máxima eficiencia posible.
 - c) Tener una marca que permita controlar su llenado.
 - d) No reaccionar con los compuestos presentes en las fuentes.
 - e) Poseer cierre hermético.
 - f) Ser resistente a los choques.

Para este estudio se ha utilizado un detector gamma coaxial Canberra™ XtRa de germanio, tipo P, con un extremo abierto (superficie pasiva) y el otro, limitado por el contacto P y dirigido hacia las fuentes a medir, cerrado por una ventana de berilio con un espesor de 0,5 mm, que permite extender el límite inferior del rango de medida hasta 3 KeV, siendo el superior de 10 MeV (Tsoulfanidis et al., 2011) . El blindaje está constituido por bloques de hierro de baja actividad específica, con un espesor de 15 cm. Con el fin de eliminar la contaminación producida por los radones presentes en el ambiente del laboratorio, se utilizan dos ventiladores adaptados a la pared, uno a una altura de 1,2 m y otro a 3 m, que impulsan el aire externo hacia el interior del laboratorio para así diluir los radones presentes en él y lograr una sobrepresión que impida su entrada (se consiguen diez renovaciones del aire del laboratorio por hora).

El detector empleado, modelo GX6020 (**Figura 26**) y dispone de un cristal de 68 mm de diámetro y una longitud de 70 mm. Está equipado con un criostato vertical modelo 7500 SL, un preamplificador modelo 2002 CSL, y un analizador digital de espectros modelo DSA-1000, que

incluye además la fuente de alta tensión, un procesador digital de señales que digitaliza la señal del preamplificador al inicio de la cadena de procesado (lo cual minimiza la cantidad de circuitos analógicos utilizados y, por tanto, aumenta la estabilidad, exactitud y reproducibilidad) y el analizador multicanal de 16 K. Según las especificaciones del fabricante (para una constante de tiempo del amplificador de 4 μ s), la resolución en energías es de 2,0 KeV (1,96 KeV y una anchura a un décimo de la altura del fotopico, FWTM, de 3,70, según el test del fabricante realizado el 9 de junio de 2005 de acuerdo con el estándar ANSI/IEEE 325-1996) para la energía de 1,33 MeV del ^{60}Co y de 1,0 (0,968 según el test del fabricante) para la de 122 KeV del ^{57}Co , la eficiencia relativa es del 60% (63,8 según el test del fabricante) y la relación fotopico/Compton es de 67:1 (72,4:1 según el test del fabricante). La tensión de depleción es de (+) 4000 V y la recomendada de trabajo de (+) 4500 V, con una corriente de fuga de 0,01 nA.



Figura 26. Espectrómetro gamma Canberra™ modelo GX6020

Además, en el interior del blindaje se dispone de una caja de metacrilato que se ciñe perfectamente a él, engloba la cabeza del detector y garantiza un alto grado de estanqueidad. Dentro de la caja se introducen bolsas plásticas de polietileno transparente rellenas de nitrógeno que ocupan todo el volumen libre con el fin de eliminar la contaminación producida

por los radones presentes en el ambiente del laboratorio. El detector se mantiene refrigerado con N₂ líquido, recargado al menos cada dos semanas.

El tratamiento de los datos del espectro se realiza con el programa de análisis Genie 2000 versión 2.1 (Canberra), que permite la calibración del sistema en energías, la calibración en eficiencias para múltiples geometrías, el cálculo de la actividad mínima detectable y el porcentaje de la máxima concentración permisible para cada nucleido, la resolución, la deconvolución de multipletes y la identificación y cuantificación de la actividad e incertidumbre de los isótopos.

6.3. CALIBRACIÓN, VERIFICACIÓN Y ESTIMACIÓN DEL BLANCO DE MUESTRA

Antes de comenzar a utilizar el equipo para la medición de muestras es necesario disponer por un lado de la calibración del equipo en energías y en eficiencias, así como la determinación del blanco de muestra.

6.3.1 Calibración en energías.

La calibración en energías del equipo de medida tiene como objetivo la determinación de la relación entre los números de los canales del analizador multicanal y la energía de los fotones. Se realiza con la misma periodicidad que la calibración de eficiencia/energía, con una fuente de radionucleidos de energías bien conocidas y período de semidesintegración largo, determinándose mediante el programa de análisis la relación entre la posición del fotopico y su energía, relación que debe ser lineal o cuadrática, y, en todo caso, la exactitud ha de ser al menos de 0,1 KeV. El número mínimo de fotopicos adecuado es de nueve, repartidos lo más uniformemente posible en el rango de energías de interés. Para el control periódico de esta calibración o la recalibración (que se realizará siempre que sea necesario, incluso con cada muestra medida, por medio de los isótopos presentes en el fondo, como ⁴⁰K, ²⁰⁸Tl, ²¹²Pb, ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi) es suficiente con un número más pequeño de fotopicos.

La calibración en energías se complementa con la realización de un ajuste entre la resolución del fotopico (anchura del pico a la mitad de la altura, FWHM) y una función de la energía ($E^{1/2}$) y otro ajuste de tipo lineal entre la cola a la izquierda del pico y su energía; estos dos ajustes

también se llevarán a cabo con la misma periodicidad que la calibración de eficiencia/energía (ANSI/IEEE 42.14, 1991).

6.3.2 Calibración en eficiencias.

La calibración en eficiencias es necesaria para obtener la actividad de un radionucleido emisor a partir del número de cuentas acumuladas en el fotopico correspondiente del espectro. La eficiencia o rendimiento del detector es una función muy compleja que depende de varios parámetros, por lo que se realiza de forma empírica obteniendo la función que relaciona la eficiencia del detector con la energía de los fotones; debe realizarse en las mismas condiciones que se van a utilizar en la medida de las muestras reales. En particular, se debe asegurar que la selección de los valores relativos a la electrónica del sistema (tensión de polarización y ganancia de amplificación), la geometría (incluyendo la composición y densidad de la fuente) y la posición de la muestra respecto del detector, sea idéntica (ANSI/IEEE 42.14, 1991).

Para realizar la calibración en eficiencias se ha utilizado una fuente con la geometría de interés preparada a partir de una disolución patrón de trazabilidad contrastada y compuesta por una mezcla de emisores gamma monoenergéticos cuyas energías de emisión cubran el rango energético de interés. Las líneas energéticas certificadas deben estar uniformemente distribuidas a lo largo del rango energético, y puede considerarse que el espaciado entre dos líneas consecutivas es satisfactorio cuando la diferencia entre sus eficiencias no es superior al 10% de la eficiencia alcanzada a 120 KeV, aunque pueden aceptarse diferencias mayores dependiendo del objeto de la calibración y las limitaciones técnicas contextuales (Daza et al., 2001). Es recomendable que en el rango entre 40 y 100 KeV, así como cuando el radionucleido de interés presente efectos significativos de suma por coincidencias reales, la calibración en eficiencia se lleve a cabo con el mismo isótopo que se desea determinar (es el caso del ^{210}Pb). La fuente de calibración se mide durante un tiempo suficiente para obtener una incertidumbre de recuento aceptable (a ser posible inferior al 1%); posteriormente, se determina el área de los fotopicos generados por los radionucleidos j de la disolución patrón y se aplica la siguiente expresión a cada energía i certificada:

$$\varepsilon_i = \frac{C_{ij}}{t_p \cdot \gamma_{pij} \cdot m_p} \cdot e^{\lambda_j \cdot t}$$

donde:

ε_i = Rendimiento o eficiencia del detector para la energía correspondiente.

C_{ij} = Número de cuentas o área del fotopico de energía i debidas al radionucleido j de la solución patrón.

t_p = Tiempo de medida de la fuente de calibración, en segundos.

ρ_{pij} = Fotonos gamma emitidos por segundo y por gramo certificados para la línea energética i del radionúclido j en la disolución patrón, en γ ps/g.

m_p = Masa de disolución patrón utilizada para la fabricación de la fuente de calibración, en g.

$e^{-\lambda_j \cdot t}$ = A la hora de calcular la eficiencia de detección del equipo es necesario tener en cuenta el intervalo de tiempo transcurrido desde que se valoró la disolución patrón, o desde su fecha de certificación, hasta la medida de la misma, efectuando en los casos en que sea necesario la correspondiente corrección por decaimiento en la expresión anterior. Este factor de corrección podemos expresarlo también como:

$$e^{-\lambda_j t} = e^{-\frac{\ln 2}{T_j} \cdot t}$$

donde:

λ_j = Constante de desintegración del radionucleido j, en segundos⁻¹.

t = Tiempo transcurrido entre la fecha de referencia o certificación de la disolución patrón y la fecha de medida, en segundos.

T_j = Semiperíodo del radionucleido j de la disolución patrón, que se define como el tiempo necesario para que se reduzca la actividad inicial a la mitad, en segundos.

La incertidumbre combinada de esta corrección del decaimiento, despreciando la contribución de t , es (CSN 1.3,2003):

$$u_c\left(e^{\lambda_j t}\right) = t \cdot \lambda_j \cdot e^{\lambda_j t} \cdot \frac{u(T_j)}{T_j}$$

La incertidumbre combinada de cada eficiencia, ε_i , aplicando la ley de propagación cuadrática, se obtendrá con la siguiente expresión (Gascó Leonarte et al., 1995):

$$u_c(\varepsilon_i) = \varepsilon_i \cdot \sqrt{\left[\frac{u(C_{ij})}{C_{ij}}\right]^2 + \left[\frac{u(\gamma_{ps_{pj}})}{\gamma_{ps_{pj}}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_p)}{m_p}\right]^2 + \left[\frac{u_c\left(e^{\lambda_j \cdot t}\right)}{e^{\lambda_j \cdot t}}\right]^2}$$

en donde $u(C_{ij})$ se calculará de acuerdo con lo indicado en el apartado correspondiente al Cálculo de la Incertidumbre de la Actividad (CSN 1.3,2003), donde se refiere a:

$$u\left(\frac{n_{N,E_1} - n_{N_I,E_1}}{t_g} - \frac{n_{N_0,E_1}}{t_0}\right)$$

El término $u(\gamma_{ps_{pj}})$ es la incertidumbre certificada de las $\gamma_{ps_{pj}}$ en la disolución patrón. La $u(m_p)$ es la incertidumbre de la balanza de precisión analítica utilizada en la pesada de la alícuota de la disolución patrón empleada en la elaboración de la fuente de calibración, y $u_c\left(e^{\lambda_j \cdot t}\right)$ es la incertidumbre cuyo cálculo hemos abordado más arriba.

Habitualmente se prepararán n (k) fuentes de calibración (alícuotas) con la misma geometría, al menos tres, que se medirán m (q) veces por espectrometría gamma, con el fin de evaluar la incertidumbre que se genera tanto en la elaboración de estas fuentes como por las ligeras variaciones en la posición de la misma respecto al detector y en la uniformidad de su composición y de la distribución de los isótopos procedentes de la disolución patrón en ellas. Como ya se ha indicado, la expresión para el cálculo de la eficiencia para la línea energética certificada i en la medida q de la fuente k, suponiendo los tiempos de medida iguales para todas ellas, es:

$$\varepsilon_i^{kq} = \frac{C_{ij}^{kq}}{t_p \cdot \gamma s_{pij}^k \cdot m_p^k} \cdot e^{\lambda_j \cdot t}$$

Definiremos $cps\lambda m_{ij}^{kq}$ como:

$$cps\lambda m_{ij}^{kq} = \frac{C_{ij}^{kq}}{t_p \cdot m_p^k} \cdot e^{\lambda_j \cdot t}$$

Como la masa de disolución patrón es exactamente la misma en todas las medidas de una misma alícuota o fuente (se considera constante) pero el decaimiento varía de una medida a otra, la incertidumbre combinada de $cps\lambda m_{ij}^{kq}$ será, según la ley de propagación (CSN 1.3,2003):

$$u_c(cps\lambda m_{ij}^{kq}) = cps\lambda m_{ij}^{kq} \cdot \sqrt{\left[\frac{u(C_{ij}^{kq})}{C_{ij}^{kq}} \right]^2 + \left[\frac{u_c(e^{\lambda_j \cdot t})}{e^{\lambda_j \cdot t}} \right]^2}$$

Además, ahora podremos expresar la ε_i^{kq} como:

$$\varepsilon_i^{kq} = \frac{cps\lambda m_{ij}^{kq}}{\gamma s_{pij}^k}$$

cuya incertidumbre individual combinada se calcularía como (CSN 1.3,2003):

$$u_c(\varepsilon_i^{kq}) = \varepsilon_i^{kq} \cdot \sqrt{\frac{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})}{(cps\lambda m_{ij}^{kq})^2} + \frac{u_c^2(m_p^k)}{(m_p^k)^2} + \frac{u_c^2(\gamma s_{pij}^k)}{(\gamma s_{pij}^k)^2}}$$

Llamaremos $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ a la media ponderada de las $cps\lambda m_{ij}^{kq}$ obtenidas para las m medidas correspondientes a la alícuota o fuente k:

$$\overline{cps\lambda m_{ij}^k} = \frac{\sum_{q=1}^m \left[\frac{cps\lambda m_{ij}^{kq}}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})_{1\sigma}} \right]}{\sum_{q=1}^m \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})_{1\sigma}} \right]}$$

De forma que la eficiencia del detector para la línea i del isótopo j obtenida al medir la alícuota k será:

$$\mathcal{E}_i^k = \frac{\overline{cps\lambda m_{ij}^k}}{\gamma ps_{pij}^k}$$

La incertidumbre combinada de \mathcal{E}_i^k , utilizando la ley de propagación cuadrática, sería (CSN 1.3,2003):

$$u_c(\mathcal{E}_i^k) = \mathcal{E}_i^k \cdot \sqrt{\frac{u^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})}{(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})^2} + \frac{u_c^2(m_p^k)}{(m_p^k)^2} + \frac{u_c^2(\gamma ps_{pij}^k)}{(\gamma ps_{pij}^k)^2}}$$

Como incertidumbre de $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ se tomará el mayor de los valores de entre las desviaciones ponderadas interna (evaluación de la incertidumbre como tipo B, que están basadas únicamente en la experiencia o en otras informaciones) y la externa (de la media; evaluación de la incertidumbre como tipo A, que pueden estimarse a partir de cálculos estadísticos obtenidos de las muestras recogidas en el proceso de medida):

$$s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{q=1}^m \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})_{1\sigma}} \right]}} \quad s_{EXT}(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) = \frac{t}{\sqrt{m}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^m \left[\frac{(cps\lambda m_{ij}^{kq} - \overline{cps\lambda m_{ij}^k})^2}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})_{1\sigma}} \right]}{\sum_{q=1}^m \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})_{1\sigma}} \right]}}$$

donde t es el factor de cobertura (utilizando una distribución t de Student) para expandir la incertidumbre a un 68,27 % de nivel de confianza (una desviación típica, 1σ), que es el mismo nivel de confianza que tiene la $s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})$. En este caso, teniendo en cuenta las dos colas de la distribución t de Student, y a partir de diez grados de libertad ($m= 11$), el valor de t será 1; si el número de grados de libertad es inferior a diez, entonces para elegir la t oportuna se recurrirá a la siguiente tabla (**Tabla 7**).

Tabla 7. t de Student en función de los grados de libertad

Grados de Libertad ν	Tamaño muestra m	% Fracción p de la distribución t de Student (2 colas)		
		68,27	95,00	99,73
1	2	1,84	12,71	235,80
2	3	1,32	4,30	19,21
3	4	1,20	3,18	9,22
4	5	1,14	2,78	6,62
5	6	1,11	2,57	5,51
6	7	1,09	2,45	4,90
7	8	1,08	2,36	4,53
8	9	1,07	2,31	4,28
9	10	1,06	2,26	4,09
10	11	1,05	2,23	3,96
>10	>11	≈ 1	≈ 2	≈ 3
∞	∞	1,000	2,000	3,000

Por otro lado, para que $s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})$ posea un nivel de confianza del 68,27%, el número de grados de libertad de $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ debe ser superior a 10; como se trata de una incertidumbre de tipo B, el número de grados de libertad efectivos, ν_{eff} , de acuerdo con la "Guide to the expression of uncertainty in Measurement" (ISO/IEC 98-3, 2008) de la International Organization for Standardization, vendrá dado por la expresión:

$$\nu_{eff} = \frac{\left[u_c^2 \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right) \right]^2}{\sum_{q=1}^m \frac{u_q^4 \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right)}{\nu_q}}$$

donde:

$$u_c^2 \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right) = \sum_{q=1}^m \left(u_q^2 \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right) \right) = \sum_{q=1}^m \left(\left(\frac{\partial \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right)}{\partial \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right)} \right)^2 \cdot u_c^2 \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right) \right)$$

y, a su vez, cada una de estas últimas derivadas parciales elevadas al cuadrado o coeficientes de sensibilidad, se desarrollan como:

$$\left(\frac{\partial \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right)}{\partial \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right)} \right)^2 = \frac{1}{u_c^4 \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right) \cdot \left[\sum_{q=1}^m \left[u_c^{-2} \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right) \right] \right]^2}$$

Por otro lado, ν_q es el número de grados de libertad de cada una de las $cps\lambda m_{ij}^{kq}$ medidas, estimado aproximadamente como:

$$\nu_q \approx \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\sigma \left[u_c \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right) \right]}{u_c \left(cps\lambda m_{ij}^{kq} \right)} \right]^{-2}$$

donde el cociente entre corchetes es la incertidumbre relativa de la incertidumbre individual de cada una de las $cps\lambda m_{ij}^{kq}$, que se evalúa de forma subjetiva mediante un juicio científico debidamente fundamentado. Para ello se supone un caso práctico en el que el número de medidas realizadas para cada alícuota o fuente es 3 (procedimiento de trabajo habitual en el laboratorio, en el cual habrá que aplicar a la $s_{EXT} \left(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} \right)$ y una $t=1,32$. Dado que m es 3, el factor final que multiplica a la desviación típica experimental es 0,76) y que las incertidumbres

relativas individuales y los grados de libertad para cada medida son aproximadamente iguales, suposición muy próxima a la realidad, dado que se está midiendo varias veces una misma muestra activa con una incertidumbre de recuento muy baja y se puede dar como cierta que su posición respecto al detector no va a contribuir a la incertidumbre de una manera decisiva; la expresión de ν_{eff} , teniendo en cuenta que $u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})$ es lo que se ha llamado $s_{INT}^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})$, quedará:

$$\nu_{eff} = \frac{\frac{1}{\left\{ \sum_{q=1}^3 [u_c^{-2}(cps\lambda m_{ij}^{kq})] \right\}^2}}{\sum_{q=1}^3 \left\{ \frac{1}{\nu_q} \cdot \left[\frac{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{kq})}{u_c^4(cps\lambda m_{ij}^{kq}) \cdot \left[\sum_{q=1}^3 [u_c^{-2}(cps\lambda m_{ij}^{kq})] \right]^2} \right]^2 \right\}} = \frac{\frac{1}{\left\{ 3 \cdot [u_c^{-2}(cps\lambda m_{ij}^{k1})] \right\}^2}}{3 \cdot \left\{ \frac{1}{\nu_1} \cdot \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^{k1}) \cdot \left[3 \cdot [u_c^{-2}(cps\lambda m_{ij}^{k1})] \right]^2} \right]^2 \right\}} = 3 \cdot \nu_1$$

De acuerdo con esto, el número de grados de libertad de las $cps\lambda m_{ij}^{kq}$ debería ser de cuatro para que el número efectivo de grados de libertad sea superior a diez y, por tanto, siendo $t=1$, el nivel de confianza de la incertidumbre calculada sea del 68,27%. Para que los ν_q tengan un valor al menos de cuatro, debe cumplirse:

$$\nu_q = 4 \approx \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\sigma[u_c(cps\lambda m_{ij}^{k1})]}{u_c(cps\lambda m_{ij}^{k1})} \right]^{-2} \Rightarrow \frac{\sigma[u_c(cps\lambda m_{ij}^{k1})]}{u_c(cps\lambda m_{ij}^{k1})} = 0,35$$

Esto indica que la incertidumbre relativa de la incertidumbre de cada una de las medidas ha de ser inferior al 35 % para alcanzar el nivel de confianza antes indicado. Este requisito es perfectamente aceptable basándose en la experiencia que tiene el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UDC en la preparación de fuentes de calibración y en el cálculo de incertidumbres de medidas de radiactividad, en el cual se incluyen las contribuciones de los parámetros que aportan la gran mayoría de la variabilidad de las medidas (recuento, γ ps certificadas, semiperiodos, tiempo de medida, tiempo de corrección del decaimiento, masa de

disolución patrón, posición de la fuente respecto al detector) y, a su vez, cada una de esas contribuciones están precisadas de una forma detallada.

Se continúa ahora denominando $\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}}$ a la media ponderada de las $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ obtenidas para las n alícuotas:

$$\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}} = \frac{\sum_{k=1}^n \left[\frac{\overline{cps\lambda m_{ij}^k}}{u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})_{1\sigma}} \right]}{\sum_{k=1}^n \left[\frac{1}{u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})_{1\sigma}} \right]}$$

De forma que la eficiencia del detector para la línea i del isótopo j (media de n alícuotas medidas m veces cada una) será:

$$\varepsilon_i = \frac{\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}}}{\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}}}$$

Donde $\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}}$ es la media aritmética de las $\overline{\gamma ps_{pij}^k}$ de las n alícuotas.

La incertidumbre combinada de ε_i , utilizando la ley de propagación cuadrática (CSN 1.3,2003):

$$u_c(\varepsilon_i) = \varepsilon_i \cdot \sqrt{\frac{u_c^2(\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}})}{(\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}})^2} + \frac{u_c^2(\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}})}{(\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}})^2}}$$

La $u_c(\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}})$ se estimará con la expresión:

$$u_c(\overline{\overline{\gamma ps_{pij}}}) = \sum_{k=1}^n \left[u(\overline{\gamma ps_{pij}^k}) \right] / n$$

Como incertidumbre de $\overline{\overline{cps\lambda m_{ij}}}$ se tomará el mayor de los valores de entre las desviaciones ponderadas interna y la externa (de la media):

$$s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}}) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{k=1}^n \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^k)_{1\sigma}} \right]}}$$

$$s_{EXT}(\overline{cps\lambda m_{ij}}) = \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \left[\frac{(\overline{cps\lambda m_{ij}^k} - \overline{cps\lambda m_{ij}})^2}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^k)_{1\sigma}} \right]}{\sum_{k=1}^n \left[\frac{1}{u_c^2(cps\lambda m_{ij}^k)_{1\sigma}} \right]^2}}$$

(donde, esta vez, la incertidumbre combinada de $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$, que incluye la contribución de la masa de patrón, es:

$$u_c(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) = \overline{cps\lambda m_{ij}^k} \cdot \sqrt{\frac{u^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})}{(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})^2} + \frac{u_c^2(m_p)}{(m_p)^2}}$$

siendo $u(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})$ la mayor de sus desviaciones ponderadas externa e interna, cuyo cálculo ya vimos más arriba)

En la expresión de $s_{EXT}(\overline{cps\lambda m_{ij}})$, t es el factor de cobertura (utilizando una distribución t de Student) para expandir la incertidumbre a un 68,27% de nivel de confianza (una desviación típica, 1σ), que es el mismo nivel de confianza que tiene la $s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}})$. En este caso, a partir de diez grados de libertad (n= 11), el valor de t será de uno; si el número de grados de libertad es menor de diez, entonces recurriremos a la **Tabla 7** para elegir la t oportuna.

Por otro lado, para que $s_{INT}(\overline{cps\lambda m_{ij}})$ posea un nivel de confianza del 68,27 %, el número de grados de libertad de $\overline{cps\lambda m_{ij}}$ debe ser superior a 10. Se va a suponer como caso práctico que el número de fuentes o alícuotas preparadas es 3 (caso habitual en el modo de trabajar del laboratorio, en el cual habrá que aplicar a la $s_{EXT}(\overline{cps\lambda m_{ij}})$ una t=1,32 y, como n=3, el factor final que multiplica a la desviación típica experimental es 0,76) y que las incertidumbres relativas individuales y los grados de libertad para cada alícuota son aproximadamente iguales, suposición bien cercana a la realidad ya que se están midiendo fuentes elaboradas de acuerdo con un mismo procedimiento y las medidas realizadas sobre cada una de ellas presentarán una

incertidumbre de recuento muy baja, por ser fuentes activas, pudiendo aceptar también que su posición respecto al detector no va a contribuir a la incertidumbre de las $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ de una manera decisiva; la expresión de ν_{eff} , teniendo en cuenta que $u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}})$ es lo que se ha llamado $s_{INT}^2(\overline{cps\lambda m_{ij}})$, quedará:

$$\nu_{eff} = \frac{\frac{1}{\left\{ \sum_{k=1}^3 \left[u_c^{-2}(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) \right] \right\}^2}}{\sum_{k=1}^3 \left\{ \frac{1}{\nu_k} \cdot \left[\frac{u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})}{u_c^4(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) \cdot \left[\sum_{q=1}^3 \left[u_c^{-2}(\overline{cps\lambda m_{ij}^q}) \right] \right]^2} \right]^2 \right\}} = \frac{\frac{1}{\left\{ 3 \cdot \left[u_c^{-2}(\overline{cps\lambda m_{ij}^1}) \right] \right\}^2}}{3 \cdot \left\{ \frac{1}{\nu_1} \cdot \left[\frac{1}{u_c^2(\overline{cps\lambda m_{ij}^1}) \cdot \left[3 \cdot \left[u_c^{-2}(\overline{cps\lambda m_{ij}^1}) \right] \right]^2} \right]^2 \right\}} = 3 \cdot \nu_1$$

De acuerdo con esto, el número de grados de libertad de las $\overline{cps\lambda m_{ij}^k}$ debería ser de cuatro para que el número efectivo de grados de libertad sea superior a diez y, por tanto, siendo t=1, el nivel de confianza de la incertidumbre calculada será del 68,27%. Para que los ν_k tengan un valor al menos de cuatro, debe cumplirse:

$$\nu_k = 4 \approx \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\sigma \left[u(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) \right]}{u(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})} \right]^{-2} \Rightarrow \frac{\sigma \left[u(\overline{cps\lambda m_{ij}^k}) \right]}{u(\overline{cps\lambda m_{ij}^k})} = 0,35$$

Es decir, la incertidumbre relativa de la incertidumbre para cada una de las fuentes o alícuotas ha de ser inferior al 35% para alcanzar el nivel de confianza indicado anteriormente. Este requisito es perfectamente aceptable debido al conocimiento adquirido por el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UDC en la preparación y medida de fuentes de calibración, así como en el cálculo de incertidumbres de medidas de radiactividad, en el cual se encuentran todas las contribuciones que aportan la gran mayoría de la variabilidad de las medidas (recuento, γps certificadas, semiperiodos, tiempo de medida, tiempo de corrección del

decaimiento, masa de disolución patrón, preparación de la fuente, posición de ésta respecto al detector) y, a su vez, cada una de esas contribuciones están suficientemente precisadas.

Una vez obtenidos los valores de la eficiencia para cada energía, se construye una gráfica eficiencia/energía; para cada geometría y disposición de la misma respecto al detector, se obtiene una curva característica de eficiencia frente a energía. El programa de cálculo Genie™ 2000 permite realizar un tratamiento de los espectros adquiridos y obtener las curvas de calibración correspondientes. Es recomendable que la desviación entre la eficiencia medida y la calculada a través de la curva ajustada para cada punto experimental de la misma no supere el 5%.

Una forma habitual de la curva de eficiencia/energía viene expresada mediante la función siguiente (“Dual”):

$$\ln \varepsilon_i = \sum_{j=0}^{j=n} A_j \ln \left(\frac{E_i}{E_0} \right)^j$$

donde:

ε_i : eficiencia del detector calculada a la energía i.

E_i : energía a la que queremos calcular la eficiencia.

$E_0 = 1$ keV; se introduce para dar carácter adimensional a los datos de entrada para el ajuste.

A_j : coeficientes que se determinan en el proceso de calibración.

La incertidumbre de la eficiencia calculada para la energía i se obtiene aplicando la ley de propagación cuadrática en la ecuación anterior, y es proporcionada por el propio programa Genie™ 2000.

Se pueden seleccionar tipos diferentes de ajustes en función del grado de la función polinómica, n, y también se pueden utilizar otros tipos de funciones como la denominada “linear” y la “empirical”:

$$\text{linear} \Rightarrow \log \varepsilon_i = \sum_{j=-1}^{j=n} A_j \cdot \left(\frac{E_0}{E_i} \right)^j$$

$$\text{empirical} \Rightarrow \ln \varepsilon_i = \sum_{j=0}^{j=n} c_j \cdot \left(\ln \frac{c_a}{E_i} \right)^j$$

donde A_j y c_j son coeficientes que se determinan en el proceso de calibración, y c_a es el factor de escala que se calcula como:

$$c_a = \frac{E_2 + E_1}{2}$$

donde E_2 y E_1 son, respectivamente, la mayor y la menor energía de la curva de calibración.

Cuando la atenuación de la radiación gamma en el patrón y en la muestra sea diferente, se deberá introducir un factor de corrección en la eficiencia. La densidad de la fuente afecta a la autoabsorción en todo el intervalo de energías, pero sólo es apreciable su efecto por debajo de 100 KeV (variaciones de eficiencia de hasta el 20 % a 60 KeV en muestras cuya densidad oscila entre 0,8 y 2,0 g/cm³). La composición química de la fuente también afecta a la autoabsorción de una forma significativa cuando la energía es inferior a 100 KeV (las mayores diferencias en la eficiencia debidas a cambios en la composición química se producen en las muestras de suelo y, tomando como referencia una roca ígnea promedio, el incremento más importante de los estudiados es el que se obtiene para la magnetita con un 2,6%). Por todo esto, es recomendable utilizar calibraciones en eficiencia a un punto, a la misma energía que se medirá el nucleido de interés (y realizada, en general, con una fuente certificada del mismo nucleido), cuando esa energía se encuentre entre 40 y 100 KeV (Daza et al., 2001). Las fuentes que se vayan a utilizar para la calibración en eficiencias del detector han de contar con unos niveles de actividad que no impliquen correcciones significativas por tiempo muerto en su medida, es decir, que el tiempo real no difiera del tiempo vivo más de un 10%.

Cuando se midan radionucleidos con transiciones gamma en cascada deben evaluarse las posibles pérdidas o sumas debidas a la detección coincidente de dos o más líneas (García-Talavera et al., 2001).

6.3.3 Preparación de fuentes de calibración.

La preparación de fuentes de calibración se realizará, si es posible, en el mismo día de su recepción (CSN 1.4, 2004). Para este estudio se han empleado fuentes de calibración con 3 geometrías diferentes: “Suelo 2,7 cm”, “cenizas-suelo 0,5 cm” y “aerosoles”. En la **Figura 27** pueden apreciarse dichas geometrías.

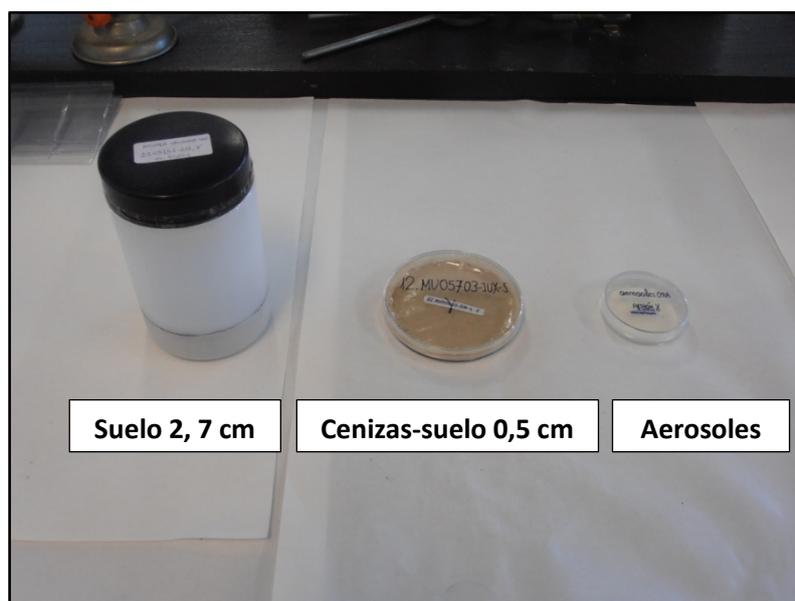


Figura 27. Geometrías empleadas para la preparación de fuentes de calibración.

6.3.3.1. Geometría “Suelo 2,7cm”:

Matriz: esta geometría se emplea para muestras sólidas en general, de origen orgánico o inorgánico, que se adapten a la densidad y composición de la fuente de calibración preparada. Se aplica a muestras de las que se dispone de una cantidad considerable (aproximadamente 150 g) y cuya densidad se aproxima a $1,16 \text{ g/cm}^3$ (rango de $0,8$ a $2,0 \text{ g/cm}^3$ para energías superiores a 100 KeV).

Descripción: consiste en un recipiente “duquesa” de polietileno de 0,5 L de capacidad, con fondo plano, diámetro externo de 80,8 mm, diámetro interno de 78,0 mm y relleno con muestra, envuelta con film plástico, hasta una altura de 2,7 cm. El borde de la boca del recipiente se sella con cinta de teflón y se cierra con una doble tapa que, a su vez, se precinta

con plástico adhesivo para evitar pérdidas de gases producidos por la muestra. En la **Figura 28** puede verse más en detalle este tipo de geometría.



Figura 28. Geometría “suelo 2,7 cm”.

Posición respecto al detector: el recipiente se coloca sobre un adaptador plástico que lo distancia de la ventana del detector GX6020, 0,15 cm.

Preparación de la fuente de calibración: se recoge tierra en la zona de muestreo de “Estaca de Bares” (punto en el cual el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña recoge las muestras de suelo requeridas por la Red de Estaciones de Muestreo de la Red de Vigilancia Radiológica del Consejo de Seguridad Nuclear) a una profundidad tal que garantice la ausencia de radionucleidos artificiales, y se trata como se ha visto en el apartado 3.6. Se pesa una cantidad algo superior a la necesaria para alcanzar una altura de 2,7 cm en el recipiente de la geometría que abordamos. Sobre un vaso de 500 mL se pone parte de la cantidad anterior de modo que cubra toda la superficie del fondo. Por medio de una pipeta Pasteur se añade una cantidad conocida de disolución patrón, con cuidado de no mojar las paredes del vaso y, por último, se cubre con el resto de la tierra pesada. A continuación, se homogeniza con una varilla de vidrio y se seca en estufa a 40 °C durante toda una noche. Una vez seca la tierra con el patrón, se vuelve a homogeneizar con una varilla de vidrio, y se añade sobre un trozo de film plástico que se habrá colocado cubriendo toda la superficie interior de

un vaso de precipitados. Se rebaña al menos tres veces con agua desionizada el vaso que contenía la tierra, llevando los lavados a la tierra seca depositada sobre el film plástico, y se pone a secar a 40 °C de nuevo; alcanzada la sequedad, se cierra el film con la tierra y se introduce en la duquesa. Se estima la masa de tierra finalmente utilizada en la fuente para, por diferencia con la masa inicial de tierra utilizada, saber exactamente la cantidad de disolución patrón presente en la fuente de calibración.

6.3.3.2. Geometría “cenizas-suelo 0,5 cm”:

Matriz: se utiliza en general con muestras sólidas de origen orgánico, aunque puede aplicarse a otras muestras sólidas siempre y cuando su densidad se aproxime a la del patrón (0,51 g/cm³). Se utiliza con muestras de las que se dispone de poca cantidad (unos 15 g).

Descripción: está formada por una placa petri de polietileno con fondo plano, un diámetro externo de 86,7 mm y un diámetro interno de 86,6 mm. Se rellena hasta una altura de 5mm. La superficie expuesta de la muestra se cubre por completo con un papel de filtro o una lámina circular de parafilm de baja actividad, que se fija con cinta plástica adhesiva a las paredes de la placa petri (si la muestra se cubre con parafilm, ésta será la geometría final). Sobre ella se ponen dos tiras del mismo papel que se ha indicado anteriormente, dobladas para que hagan tope con la tapa externa de la placa petri, que se sitúa sobre ellas y se sella también con cinta plástica adhesiva para evitar pérdidas de los posibles gases producidos por la muestra. En la **Figura 29** se observa este tipo de geometría.



Figura 29. Geometría “cenizas-suelo 0,5 cm”.

Posición respecto al detector: el recipiente se coloca sobre un adaptador plástico que lo distancia de la ventana del detector GX6020, 0,15 cm.

Preparación de la fuente de calibración: se recoge tierra en la zona de muestreo de “Estaca de Bares”, a una profundidad tal que garantice la ausencia de radionucleidos artificiales, y se trata como se ha visto en el apartado 3.6. Se pesan aproximadamente 15 g, cantidad con la que se debería alcanzar una altura de 0,5 cm en el recipiente de la geometría que abordamos (si no fuera así, se diluye con celulosa, o bien se toma muestra de suelo de otro punto que proporcione la densidad adecuada). Sobre el recipiente de la geometría de interés tarado se pone parte de la cantidad anterior de modo que cubra toda la superficie del fondo. Por medio de una pipeta Pasteur se añade una cantidad conocida de disolución patrón, con cuidado de no mojar las paredes del recipiente y, por último, se cubre con el resto de la tierra pesada. A continuación, se homogeniza con una varilla de vidrio y se seca en estufa a 40 °C durante toda una noche. Una vez seca la tierra con el patrón, se vuelve a homogeneizar con una varilla de vidrio y se distribuye uniformemente sobre el recipiente, debiendo alcanzar una altura de 0,5 cm sobre su base. Se pesa el conjunto para, por diferencia con la masa inicial de tierra utilizada, saber exactamente la cantidad de disolución patrón presente en la fuente de calibración. Al menos deberían prepararse tres fuentes de calibración de este modo, para poder evaluar la variabilidad de la eficiencia debida a la preparación de las mismas.

6.3.3.3. Geometría “aerosoles”:

Matriz: se utiliza en general con filtros planos de celulosa y fibra de vidrio o de nitrocelulosa sobre los que se han depositado aerosoles atmosféricos, aunque también con cualquier muestra sólida de origen orgánico o inorgánico. Se utiliza con muestras de las que se dispone de poca cantidad (1 g aproximadamente).

Descripción: está formada por una placa petri de polietileno con fondo plano, un diámetro externo de 54,1 mm y un diámetro interno de 54,0 mm. Se introducen un total de 3 a 5 filtros de celulosa y fibra de vidrio (Ej. Radēco, modelo HD-2061 tipo 0750-02 o modelo LB-5211 tipo 0750-36) o de nitrato de celulosa (Ej. Millipore, modelo AAWP04700). La superficie expuesta de los filtros se cubre por completo con parafilm de baja actividad que se fija a las paredes de la placa con cinta plástica adhesiva; ésta es la geometría final de medida, pero cuando no se esté midiendo, para guardarla, se puede cubrir la parte superior con la tapa externa de la placa petri, sin necesidad de ser sellada con cinta plástica para evitar pérdidas de los posibles gases

producidos por la muestra, puesto que esta función ya la desempeña la lámina de parafilm fijada sobre los filtros. En la **Figura 30** se muestra más detalladamente esta geometría.



Figura 30. Geometría “aerosoles”.

Posición respecto al detector: el recipiente se coloca sobre un adaptador plástico que lo distancia de la ventana del detector GX6020, 3,6 cm.

Preparación de la fuente de calibración: sobre cuatro de los filtros mencionados anteriormente, colocados sobre una placa petri, y por medio de una pipeta Pasteur, se añade una cantidad conocida de disolución patrón, con cuidado de distribuirla uniformemente por la superficie de los filtros que sería ocupada por el aerosol recolectado y de no mojar las paredes de la placa. Se seca en estufa a 40 °C durante toda la noche. Una vez secos los filtros con el patrón, se cubren con una lámina circular de parafilm de baja actividad que se fija a las paredes de la placa con cinta plástica adhesiva. Al menos deberían prepararse tres fuentes de calibración de este modo, para poder evaluar la variabilidad de la eficiencia debida a la preparación de las mismas.

6.3.4 VERIFICACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS DE MEDIDA

Con la frecuencia necesaria se verificarán los siguientes parámetros conforme a las normas ASTM E 181 (1993) y UNE 73350-1 (2003):

- Resolución en energía.
- Relación fotopico/Compton.
- Eficiencia relativa de detección (sin efecto de suma por coincidencias ni aleatorio ni real).
- Eficiencia absoluta de detección.
- Blanco de muestra.

Para la verificación de resolución del detector, recomendablemente con periodicidad semestral, se utilizan fuentes, sin importar la geometría, que contengan ^{57}Co y ^{60}Co , para comprobar la FWHM, la FWTM (anchura a un décimo de la altura del pico) y la anchura de la cola de los picos a 122 KeV y a 1332 KeV, líneas de emisión pertenecientes, respectivamente, a los isótopos anteriores, que deben estar dentro de las especificaciones ofrecidas por el fabricante del aparato (o próximas, a medida que éste va envejeciendo) o ser tales que no interfieran en el correcto análisis de las medidas, y que, para este trabajo, se indican en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Especificaciones técnicas de resolución del detector de espectrometría gamma GX6020.

Isótopo	DETECTOR GX6020	
	^{57}Co	^{60}Co
Energía (KeV)	122	1332
FWHM (KeV)	1,00	2,0
FWTM (KeV)	-	(3,70)*

** Valores medidos por el fabricante de acuerdo con normas internacionales, no transponibles a especificaciones (Genie™ 2000 Canberra,2004)*

También es posible emplear fuentes que, sin contener aquéllos isótopos, posean otros con un número de líneas de emisión suficiente y convenientemente distribuido a lo largo del espectro

que permitan establecer las ecuaciones que relacionan los parámetros de resolución con la energía, mediante las cuales se determinarán los valores relativos a las líneas antes indicadas de 122 KeV y 1333 KeV.

La relación fótico-Compton, cuyo valor especificado por el fabricante es de 67/1 para el detector GX6020, se controlará periódicamente (semestralmente, como recomendación) por medio de la medida de una fuente activa que contenga ^{60}Co durante un tiempo suficiente para alcanzar una incertidumbre de recuento inferior al 1 %, no debiendo descender por debajo del 85 % de los valores especificados (para que no afecte a la eficiencia y al fondo del detector). Después de analizada la medida, dicha relación se calculará como sigue, de acuerdo con la norma ANSI/IEEE 325-1996:

$$(Fotopico/Compton) = \frac{Cuentas_{centroide}^{1332\text{KeV}}}{\left[\left(\sum_{1040\text{KeV}}^{1096\text{KeV}} Cuentas \right) / 113 \text{ canales} \right]}$$

donde el numerador denota las cuentas acumuladas en el canal con mayor número de cuentas de los incluidos en el pico de 1332 KeV del ^{60}Co , y el denominador es la media de cuentas por canal en el intervalo de 1040 a 1096 KeV (113 canales).

La eficiencia relativa del detector especificada por el fabricante, valorada en un 60% para el detector GX6020, se verificará periódicamente (semestralmente, como recomendación) por medio de la medida de una fuente activa puntual que contenga ^{60}Co , colocada sobre el eje central del detector a una distancia de 25 cm de la cabeza del mismo, durante un tiempo suficiente para alcanzar una incertidumbre de recuento inferior al 1%. Si la fuente no es puntual, será necesario realizar las correspondientes correcciones de acuerdo con su espesor másico y geometría. La eficiencia relativa se calcula, en tanto por ciento, con la expresión:

$$Ef_{relativa} (\%) = \frac{N}{T_M \cdot \mu_s^{Co-60} \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}} \cdot 100$$

N = número de cuentas netas (tras restar el continuo y el blanco) del pico de 1332 KeV del ^{60}Co .

T_M = tiempo de medida de la fuente, en segundos.

$\mathcal{M}_{fuente}^{Co-60}$ = desintegraciones gamma con energía de 1332 KeV producidas en la fuente por segundo.

$1,2 \cdot 10^{-3}$ = eficiencia absoluta establecida como estándar para un detector de NaI en la energía de 1332 KeV del ^{60}Co , medida con una fuente de este isótopo a una distancia de la cabeza del detector de 25 cm.

Si no se dispone de una fuente de este tipo, como el objetivo del control de la eficiencia relativa es asegurar que las propiedades del detector no se modifican respecto a esta función, esto es, que se mantiene estadísticamente constante respecto a la de puesta en servicio, dicho control se llevará a cabo por medio de una fuente de otro isótopo cuyas características y separación del detector eliminen cualquier factor de influencia ajeno al propio detector. De este modo, la fuente debería estar constituida por un isótopo que no se vea afectado por el efecto de suma por coincidencias reales, poseer una geometría lo más cercana posible a la puntual, y medirse con una separación de la cabeza del detector de, al menos, 10 cm.

Por último, antes de cada medida de muestra, para la verificación de la eficiencia absoluta del detector, es decir, de la calibración eficiencia/canal de la geometría con la que se va a medir dicha muestra, se llevará a cabo la medida de una fuente activa con esa geometría, a poder ser certificada y trazable a un estándar reconocido oficialmente, o que al menos haya sido medida un número de veces suficiente (doce) para determinar con un nivel de confianza adecuado la incertidumbre de las actividades de los isótopos valorados en ella. Esta medida sirve para verificar la calibración tanto de energía/canal como de eficiencia/energía. Las fuentes utilizadas para estas verificaciones en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental son, por un lado, fuentes de calibración antiguas de la geometría correspondiente, a las que se ha aludido anteriormente, y, por otro, fuentes de referencia o valoradas con ejercicios de intercomparación que se reciclan para este uso. Algunas de estas últimas son las siguientes:

010100csn-s: se trata de una fuente con geometría de “cenizas-suelo 0,5 cm” con valores de referencia estimados por consenso de los laboratorios expertos de Seidersdorf IAEA (Viena, Austria), el LMRE de Orsay IPSN-CEA (Francia) y el LRA (Laboratorio de Radiactividad Ambiental) del Ciemat (Madrid, España), con una masa de 15,00 g (10,00 g de muestra de intercomparación con matriz de suelo y 5,00 g de celulosa), con fecha para la corrección del

decaimiento del 01/01/2000 y valorada para ^{40}K , ^{137}Cs , ^{226}Ra y ^{228}Ac . Se medirá periódicamente durante al menos 92 horas, siempre que sea posible.

010198csn-s: consiste en una fuente con geometría de “cenizas-suelo 0,5 cm”, que contiene 15,00 g de material de referencia con matriz de suelo (IAEA), con fecha para la corrección del decaimiento del 01/01/1998 y valorada para ^{40}K , ^{137}Cs y ^{226}Ra . Se medirá durante al menos 46 horas, siempre que sea posible.

010705csn-s: se trata de una fuente con geometría de “suelo 2,7 cm” con valores de referencia estimados por consenso de los laboratorios expertos de Seidersdorf IAEA (Viena, Austria), el LMRE de Orsay IRSN (Francia) y el MEL-IAEA (Laboratorio Ambiental de Radiactividad Marina) de Mónaco, con una masa de 100,00g de muestra de intercomparación con matriz de cenizas vegetales, con fecha para la corrección del decaimiento del 01/07/2005 y valorada para ^{40}K , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{208}Tl y ^{60}Co . Se medirá durante al menos 46 horas, siempre que sea posible.

Los resultados de verificación obtenidos con estas fuentes de intercomparación se evaluarán comparándolos con los valores de referencia respectivos por medio de los parámetros estadísticos adecuados en cada caso (z-score individual, test u), debiendo ser la valoración final para todos los nucleidos de, al menos, aceptable. Los datos de medida tanto de estas fuentes como de las procedentes de calibraciones antiguas (que se medirán durante 100 minutos en el detector GX6020), que se expresarán como actividad o como γ ps (emisiones gamma por segundo) de cada nucleido en cada detector, deben mantenerse en el intervalo de confianza formado por:

- Límite superior: valor de referencia de actividad o γ ps medio + 2 veces (95% de nivel de confianza) o 3 veces (99,8%) la incertidumbre certificada o la desviación típica de la actividad o las γ ps.

- Límite inferior: valor de referencia de actividad o γ ps medio - 2 veces (95% de nivel de confianza) o 3 veces (99,8%) la incertidumbre certificada o la desviación típica de la actividad o las γ ps.

Se representarán los resultados de la verificación en un gráfico Shewhart para cada detector, cada fuente de verificación y cada nucleido valorado, en el que se especificarán los intervalos

de confianza de 2 y 3 desviaciones típicas (2s y 3s), es decir, para un 95% y un 99,8% de nivel de confianza respectivamente, siendo la línea de dos desviaciones típicas la que marca el límite de aviso y la de tres la que marca el límite de acción o control. Como hemos dicho, en el caso de fuentes no referenciadas, el valor medio y el de la desviación típica se establecerán finalmente una vez que se hayan medido al menos 12 veces cada fuente en el correspondiente detector.

En cuanto a la calibración energía/canal, se pueden producir ligeras oscilaciones debido a la variación de la temperatura del detector, de forma que si se supera un margen predeterminado en la correspondencia establecida entre los canales y su energía, el programa de análisis no logrará restar correctamente el espectro del blanco de muestra y tampoco podrá identificar aceptablemente los isótopos presentes. En este caso, superado ese margen denominado tolerancia, que suele fijarse en una variación de 1 KeV respecto a la calibración vigente, se realizará una recalibración de energía/canal valiéndose de la propia medida de verificación, reasignando energías a los canales del espectro donde recaen los fotones gamma emitidos por los isótopos de la fuente de verificación; esta recalibración no conllevará modificaciones en las calibraciones de energía/FWHM ni de energía/cola del pico, que sólo se ejecutarán cuando se observe un ensanchamiento de los picos obtenidos, después de descartar problemas intrínsecos e incontrolables del instrumento de detección. La recalibración de energía/canal también se puede realizar dentro del espectro adquirido para una muestra, utilizando aquellos picos del mismo que son identificados porque su presencia es conocida de antemano (los pertenecientes a isótopos naturales como ^{208}Tl , ^{212}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{40}K).

6.3.5 Estimación del blanco de muestra

La medida del blanco de muestra es el resultado de medir una fuente no activa con la misma geometría que la muestra problema y en las mismas condiciones. Restando el espectro de esta medida al de la medida de la muestra problema se compensarán sucesos tales como la radiactividad natural de los materiales que rodean al detector, las interacciones secundarias de radiaciones cósmicas, el ruido de la cadena electrónica asociada al detector... que falsearían el análisis de las muestras (Oczkowski, 2001).

El espectro gamma de una muestra carente de actividad o blanco, depende, fundamentalmente, de los materiales del recipiente que contiene la muestra blanco durante la medida, del rendimiento y construcción del detector, del lugar donde esté situado el sistema de medida, su contaminación ambiental y la radiación cósmica que reciba, además de los materiales, forma y tamaño del blindaje. Existen algunos mecanismos para intentar reducir este fondo, entre los que podemos destacar:

- Utilizar detectores adicionales que eliminen las emisiones procedentes de las radiaciones cósmicas y las producidas por efecto Compton.
- Situar el sistema de detección en lugares subterráneos (hay que comprobar la interferencia por gas radón).
- Emplear blindajes de gran volumen y tamaño.

El blanco se debe principalmente a la contribución de:

- El ^{40}K de los materiales de construcción del edificio y de los detectores.
- Las impurezas del material empleado en el blindaje y a los descendientes del ^{222}Rn y ^{220}Rn ambientales. Entre estos isótopos destacan el ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{212}Bi , ^{214}Bi y ^{208}Tl .
- Las impurezas presentes en el material del recipiente de medida.
- Las emisiones producidas por la interacción de las radiaciones cósmicas, entre las que destacan los picos de 558 KeV y 2225 KeV al ser capturados los neutrones térmicos por el átomo de hidrógeno.

El blanco de muestra, en líneas generales, se medirá el mismo tiempo que las muestras problema (Gilmore y Hemingway, 1995) para muestras con actividades cercanas a las del blanco, y, dependiendo de la geometría de medida, estará constituido por los siguientes elementos:

Blanco de geometría “Suelo 2,7 cm”: consiste en un recipiente “duquesa” de polietileno de 0,5 L de capacidad, con fondo plano, diámetro externo de 80,8 mm, diámetro interno de 78,0 mm y relleno con polvo de celulosa inactivo (utilizado también para diluir las muestras), envuelta en film plástico, hasta una altura de 2,7 cm. El borde de la boca del recipiente se sella

con cinta de teflón y se cierra con una doble tapa que, a su vez, se precinta con plástico adhesivo para evitar pérdidas de gases producidos por la muestra.

Blanco de geometría “cenizas-suelo 0,5 cm”: está formado por una placa petri de polietileno con fondo plano, un diámetro externo de 86,7 mm y un diámetro interno de 86,6 mm. Se rellena con polvo de celulosa inactivo hasta una altura de 5 mm. La superficie expuesta del polvo de celulosa se cubre por completo con un papel de filtro o una lámina circular de parafilm de baja actividad, que se fija con cinta plástica adhesiva a las paredes de la placa petri (si la celulosa se cubre con parafilm, ésta será la geometría del blanco de muestra). Sobre ella se ponen dos tiras del mismo papel indicado anteriormente, dobladas para que hagan tope con la tapa externa de la placa petri, que se sitúa sobre ellas y se sella con cinta plástica para evitar pérdidas de los posibles gases producidos por la muestra.

Los blancos de muestra se medirán con una periodicidad mensual. La actividad del blanco de muestra no debería variar a no ser que cambien las características del detector (eficiencia), de los materiales con los que está fabricado el blanco o del ambiente del laboratorio (radón). Los datos de medida de blanco, que se expresarán como cpm (cuentas por minuto) de cada nucleido y como cpm divididas por el continuo bajo el pico correspondiente, deberían mantenerse, en principio, dentro del intervalo de confianza formado por:

- Límite superior: media de los datos + 2 veces (95% de nivel de confianza) o 3 veces (99,8%) la desviación típica de los datos.
- Límite inferior: media de los datos - 2 veces (95% de nivel de confianza) o 3 veces (99,8%) la desviación típica de los datos.

6.4. MEDIDA DE MUESTRAS

Una vez realizada la calibración en energías y en eficiencias del sistema, y determinado el blanco de muestra, se procede a la medida de la muestra problema. Para ello ésta se introduce en el recipiente correspondiente a la geometría adecuada, que será aquella que optimice la eficiencia de detección y el blanco y minimice tanto los efectos de suma por coincidencias, como las incertidumbres y los límites característicos, y se mide en el detector durante un tiempo que dependerá de la eficiencia del detector empleado (ISO 18589-3, 2007). A modo de

orientación se puede consultar la **Tabla 9**, aunque cada muestra necesitará una atención individual ya que en cada una se precisará alcanzar una incertidumbre o un límite de detección determinados.

Tabla 9. Geometrías y tiempos de medida empleados para el análisis de muestras en el detector gamma GX6020.

GEOMETRÍA	TIEMPO DE MEDIDA (horas)
	DETECTOR GX6020
6, Cenizas-suelo 0,5 cm	46
8, Suelo 2,7 cm	68
9, Aerosoles	46

**CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE
ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO:
VARIACIÓN EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO**

**7.1. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO:
VARIACIÓN EN EL TIEMPO**

Las muestras de suelo a las que hace referencia el presente estudio han sido recogidas en la punta de Estaca de Bares, a 200 metros del faro y cerca de Vila de Bares (Mañón, A Coruña), con coordenadas **07° 41' 00" W y 43° 47' 05" N** (coordenadas UTM 29T X: **0605829 Y: 29T 4848731**).

Dicho punto se encuentra a una altitud de 80 metros, en una zona despejada junto al mar, con vegetación baja, principalmente hierba y tojos. Las muestras de suelo se han recogido entre los años 2000 y 2011, con una frecuencia de una muestra al año, en la época estival. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Concentración de actividad de isótopos: variación en el tiempo

Año	Cs-137 (Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	Bi-214 (Bq/kg)	Pb-214 (Bq/kg)	Pb-212 (Bq/kg)	Pb-210 (Bq/kg)	Tl-208 (Bq/kg)	Ac-228 (Bq/kg)	Be-7 (Bq/kg)	Th-234 (Bq/kg)	Bi-212 (Bq/kg)
2000	47,96	880,00	57,63	58,67	58,56	104,7	56,45	57,20	<AMD*	55,46	36,44
2001	32,09	679,00	36,76	38,21	51,32	117,2	47,24	41,62	<AMD*	56,01	<AMD*
2002	38,31	733,50	35,29	37,05	53,13	119	49,77	43,40	<AMD*	65,83	54,74
2003	34,12	797,70	32,56	35,15	41,93	126	39,95	40,45	6,208	32,87	52,00
2004	34,57	778,90	34,62	38,41	38,65	206,1	38,34	40,28	<AMD*	40,82	35,05
2005	35,69	774,20	36,28	37,22	36,66	224,4	<AMD*	36,60	<AMD*	32,77	42,63
2006	35,46	754,00	44,31	42,29	37,75	233,8	41,9	41,80	<AMD*	28,74	37,75
2007	35,14	650,60	41,71	40,75	36,83	320,7	41,31	40,10	19,450	25,86	40,25
2008	33,9	783,20	46,97	45,67	38,94	78,08	43,82	43,20	5,742	29,07	39,81
2009	26,36	725,80	48,34	46,12	42,03	84,76	47,18	44,30	11,150	29,1	44,09
2010	30,09	691,10	42,78	41,37	36,67	94	40,62	37,50	8,195	24,69	36,72
2011	21,17	732,70	38,72	34,84	32,9	88,08	37,81	35,00	5,286	24,42	32,58
Media	33,74	748,39	41,33	41,31	42,11	149,74	44,04	41,79	9,34	37,14	41,10
SD	6,20	58,62	6,89	6,31	7,58	74,11	5,38	5,38	4,93	13,57	6,60
RSD (%)	18,37	7,83	16,67	15,27	18,00	49,49	12,22	12,86	52,82	36,54	16,07

AMD*: Actividad Mínima Detectable

Los estudios que Oczowski (2001) ha llevado a cabo acerca de la aplicación de la espectroscopía gamma en lo referente a medidas de concentración de actividad en isótopos, indican el comportamiento específico de las series radiactivas.

La actividad de aquellos isótopos que se pueden estimar por medida directa en espectrometría gamma, se utiliza para evaluar la actividad de la serie así como la relación entre las actividades de los diferentes miembros de cada cadena de desintegración radiactiva. En el equilibrio secular, la actividad del hijo es igual a la actividad del padre. Debido a los numerosos procesos geoquímicos y geofísicos que tienen lugar en la naturaleza, ningún radionucleido con un tiempo de vida media suficientemente largo puede ser separado de su padre.

Sin embargo, el equilibrio secular es de probable aplicación entre ciertos subgrupos de nucleidos de las cadenas naturales, debido a la ausencia de largos períodos de vida dentro de dichos subgrupos. Por esta razón Murray y Aitken (1982 y 1988) introdujeron los subconjuntos en las series, reflejando el presumible desequilibrio. La medida directa de la actividad de algún miembro de un subgrupo proporciona la actividad de dicho subgrupo. La actividad calculada de esta forma se toma para el padre del subgrupo.

Estos subgrupos, para las diferentes series radiactivas, se comentan a continuación. No se muestra la serie del Actinio porque no se ha podido realizar la medida directa de ninguno de los isótopos que la conforman, al no detectarse concentración de actividad de ninguno de ellos mediante la técnica de espectrometría gamma.

7.1.1. Serie del uranio

La serie de desintegración del Uranio incluye seis subgrupos (**Figura 31**); el ^{234}Th (subgrupo I), ^{214}Bi y ^{214}Pb (subgrupo V) y ^{210}Pb (subgrupo VI), son los isótopos de esta serie para los que la concentración de actividad se obtiene por medida directa en espectrometría gamma (**Tabla 11**).

Grupo de equilibrio	Nucleido	Semiperiodo	Nucleido	Semiperiodo
I	^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ años	↓	0,016
	↓ ^{234}Th	24,10 días		
	↓ $^{234\text{m}}\text{Pa}$	1,17 minutos		
	↓ 0,9984			
II	^{234}U	$2,454 \cdot 10^5$ años	↓ ^{234}Pa	6,70 horas
III	^{230}Th	$7,54 \cdot 10^4$ años		
IV	↓ ^{226}Ra	1600 años		
	↓ ^{222}Rn	3,825 días		
V	↓ ^{218}Po	3,11 minutos		
	↓ ^{214}Pb	26,8 minutos		
	↓ ^{214}Bi	19,7 minutos		
	↓ ^{214}Po	164 μs		
	↓ ^{210}Pb	22,3 años		
VI	↓ ^{210}Bi	5,01 días		
	↓ ^{210}Po	138,3 días		

Figura 31. Grupos de equilibrio de la serie radiactiva del Uranio (Oczowski, 2001)

Tabla 11. Concentración de actividad de isótopos de la Serie del Uranio: variación en el tiempo

Año	Th-234 (Bq/kg)	Bi-214 (Bq/kg)	Pb-214 (Bq/kg)	Pb-210 (Bq/kg)
2000	55,46	57,63	58,67	104,7
2001	56,01	36,76	38,21	117,2
2002	65,83	35,29	37,05	119,0
2003	32,87	32,56	35,15	126,0
2004	40,82	34,62	38,41	206,1
2005	32,77	36,28	37,22	224,4
2006	28,74	44,31	42,29	233,8
2007	25,86	41,71	40,75	320,7
2008	29,07	46,97	45,67	78,08
2009	29,10	48,34	46,12	84,76
2010	24,69	42,78	41,37	94,00
2011	24,42	38,72	34,84	88,08
Media	37,14	41,33	39,73	149,74
SD	13,57	6,89	3,68	74,11
RSD (%)	39,98	16,67	9,26	49,49

A los resultados se les aplican los estadísticos básicos para eliminar los outliers. Sólo se observa un outlier para el caso del ^{214}Pb (58,67 Bq/kg), como se puede apreciar en la **Figura 32**.

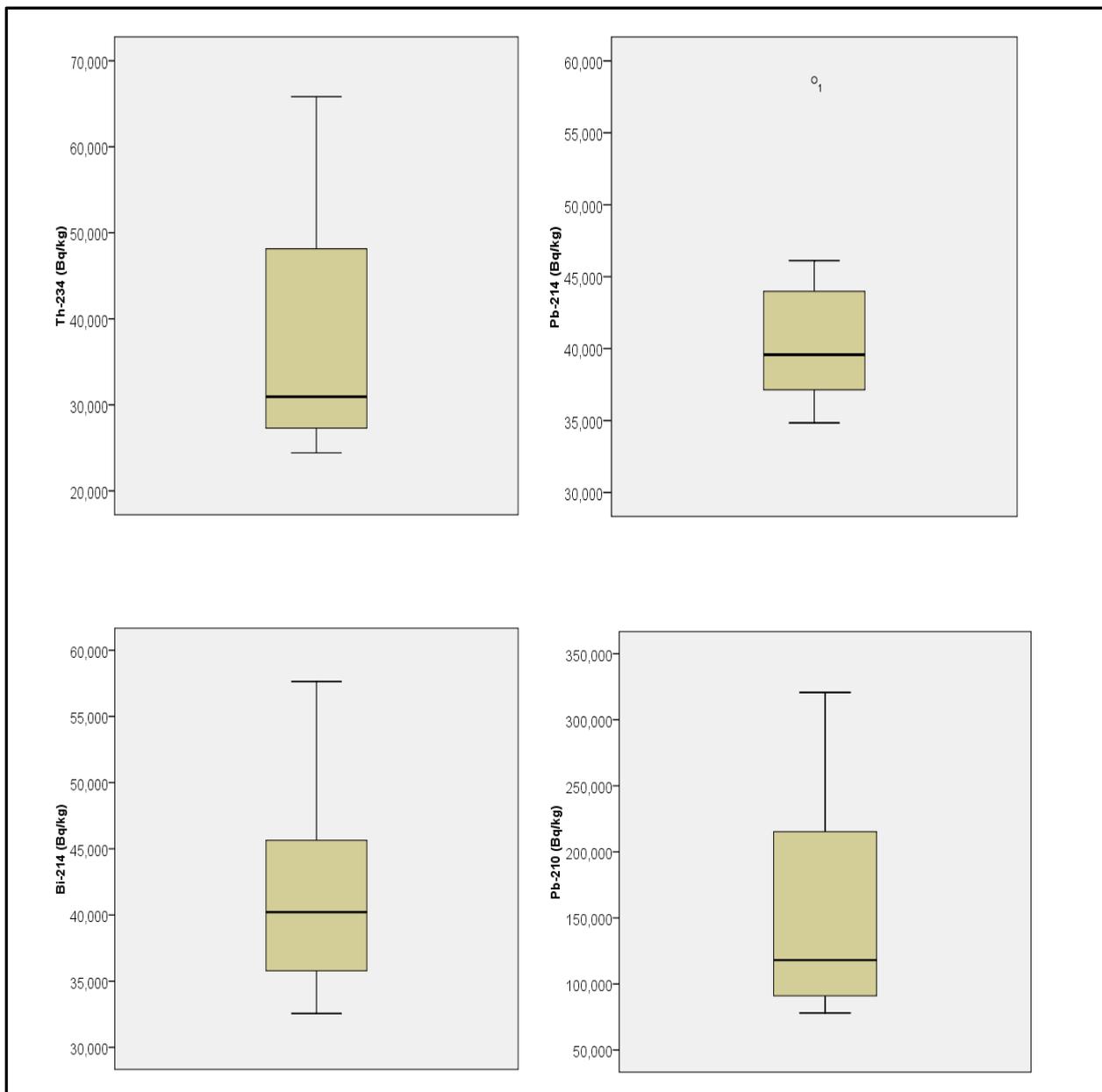


Figura 32. Diagramas de caja para los isótopos de medida directa de la serie radiactiva del Uranio

Los resultados obtenidos muestran que el ^{214}Bi y el ^{214}Pb , pertenecientes al mismo subgrupo (V), están en equilibrio secular, mientras que este equilibrio no se produce entre los isótopos de esta serie pertenecientes a distintos subgrupos (**Figura 33**).

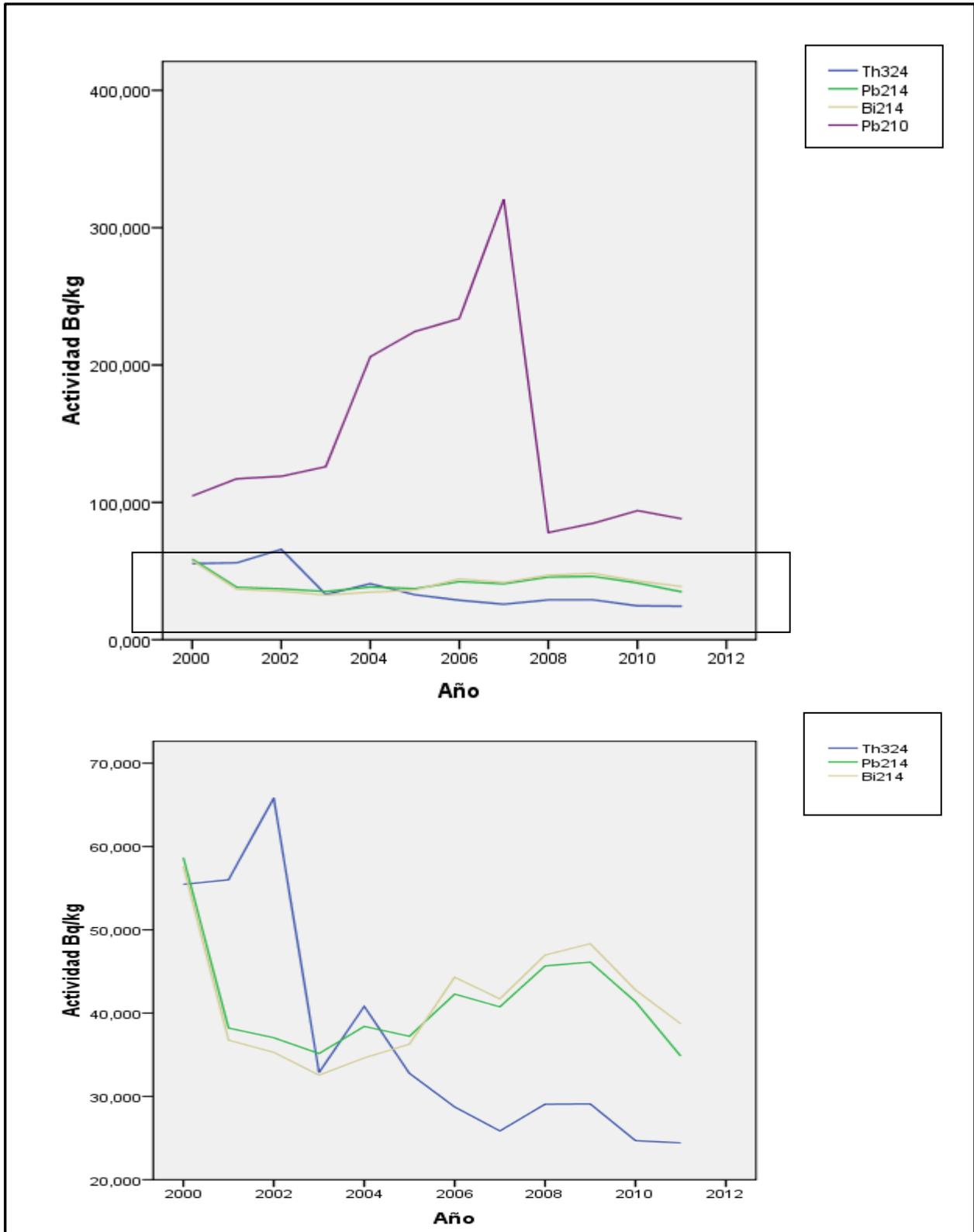


Figura 33. Tendencia en el tiempo de las concentraciones de actividad de los isótopos de medida directa de la Serie del Uranio.

Los resultados indican que, en el período de tiempo estudiado, la serie de desintegración del Uranio ha tenido un comportamiento equivalente.

7.1.2. Serie del Torio

La serie de distribución del Torio incluye dos subgrupos de equilibrio (**Figura 34**). Los isótopos de esta serie, para los que la concentración de actividad se obtiene por medida directa en espectrometría gamma, son ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi y ^{208}Tl (**Tabla 12**). Esta serie se subdivide en dos subgrupos VII y VIII; al primero pertenece el ^{228}Ac y al segundo los otros tres isótopos medidos (^{212}Pb , ^{212}Bi y ^{208}Tl).

Grupo de equilibrio	Nucleido	Semiperíodo	Nucleido	Semiperíodo
VII	^{232}Th ↓	14,05·10 ⁹ años		
	^{228}Ra ↓	5,75 años		
	^{228}Ac ↓	6,13 horas		
	^{228}Th ↓	1,913 años		
VIII	^{224}Ra ↓	3,66 días		
	^{220}Rn ↓	55,6 segundos		
	^{216}Po ↓	150 msegundos		
	^{212}Pb ↓	10,64 horas		
	^{212}Bi ↓ 0,3594	60,55 minutos		
	^{208}Tl	3,053 minutos	↓ ^{212}Po	45,1 segundos

Figura 34. Grupos de equilibrio de la serie radiactiva del Torio (Oczowski, 2001)

Tabla 12. Concentración de actividad de isótopos de la Serie del Torio: variación en el tiempo

Año	Ac-228 (Bq/kg)	Pb-212 (Bq/kg)	Bi-212 (Bq/kg)	Tl-208 (Bq/kg)
2000	57,20	58,56	36,44	56,45
2001	41,62	51,32	<MDA	47,24
2002	43,40	53,13	54,74	49,77
2003	40,45	41,93	52,00	39,95
2004	40,28	38,65	35,05	38,34
2005	36,60	36,66	42,63	<MDA
2006	41,80	37,75	37,75	41,90
2007	40,10	36,83	40,25	41,31
2008	43,20	38,94	39,81	43,82
2009	44,30	42,03	44,09	47,18
2010	37,50	36,67	36,72	40,62
2011	35,00	32,9	32,58	37,81
Media	40,39	42,11	39,73	44,04
SD	2,82	7,58	5,24	5,38
RSD (%)	6,99	19,98	13,20	13,75

Para detectar la presencia de outliers, se han estimado los estadísticos básicos y los puntos anómalos detectados para el ^{228}Ac y ^{212}Bi han sido descartados. Los resultados obtenidos indican que entre los dos subgrupos se produce equilibrio secular (**Figura 35 I-II**). En la **Figura 36** se muestra la tendencia de los radionucleidos de la serie del Torio a lo largo del tiempo.

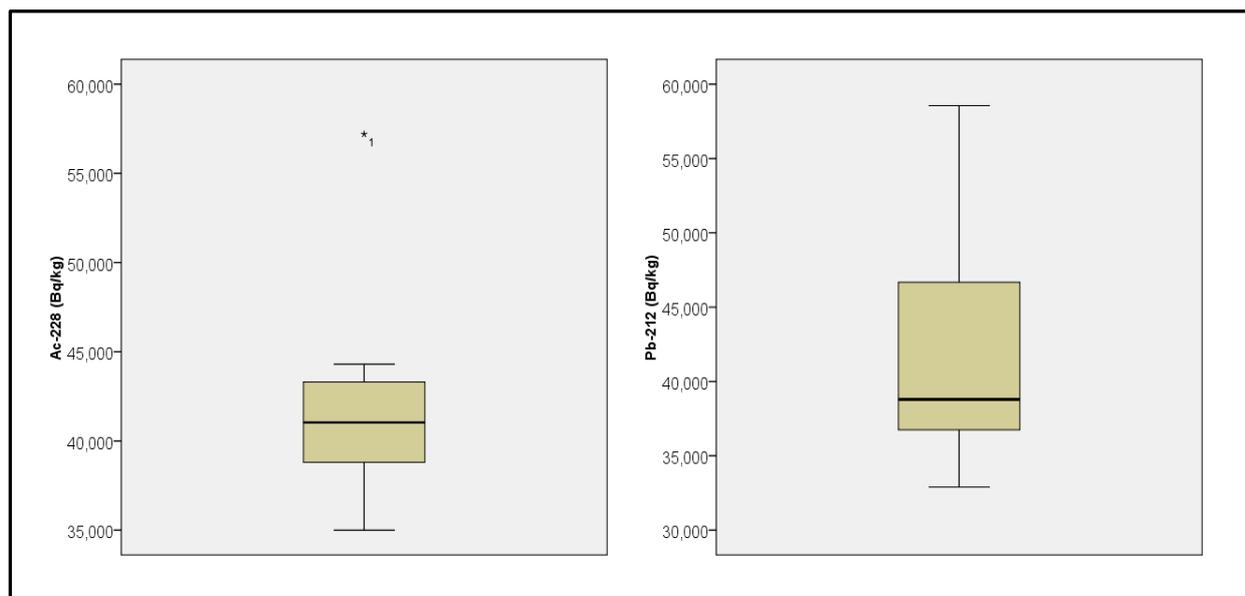


Figura 35. Diagramas de caja para los isótopos de medida directa de la serie radiactiva del Torio (I).

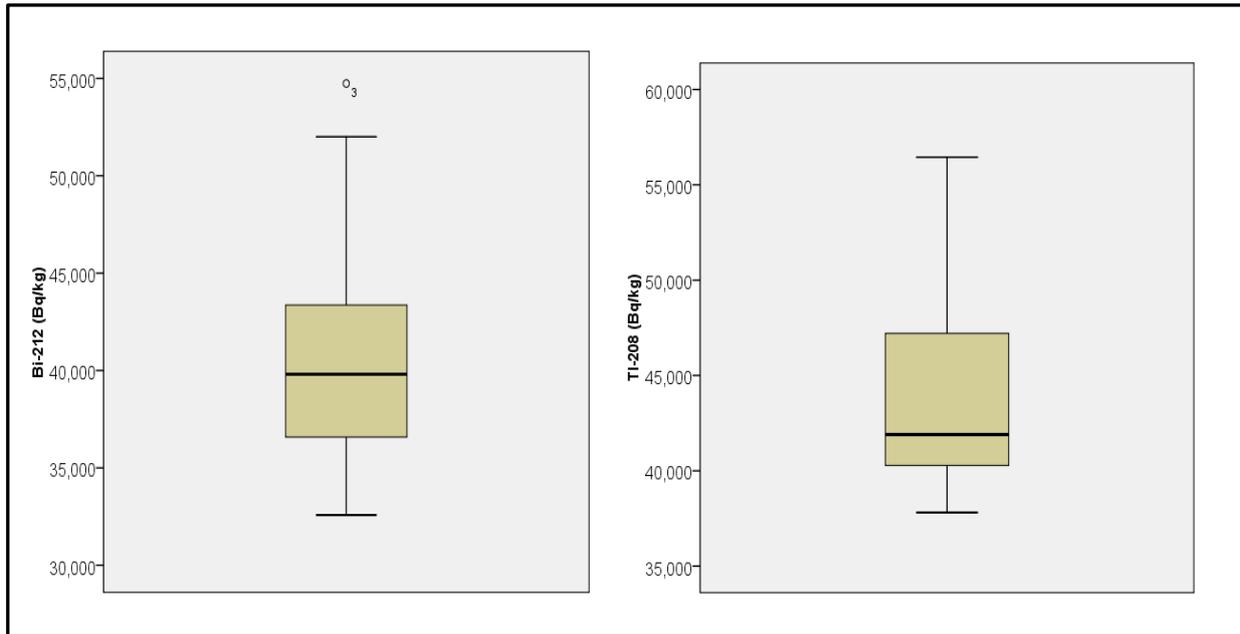


Figura 35. Diagramas de caja para los isótopos de medida directa de la serie radiactiva del Torio (II).

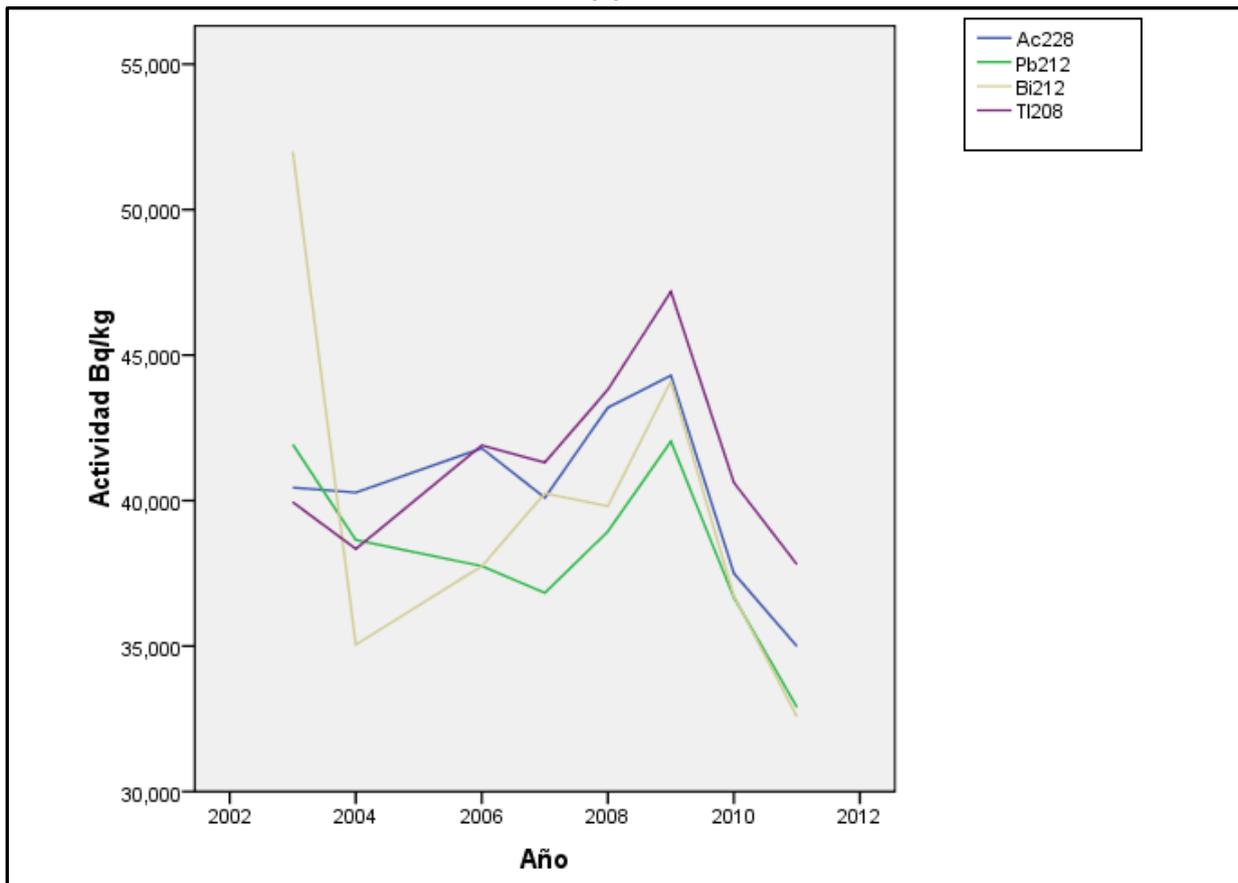


Figura 36. Tendencia en el tiempo de las concentraciones de actividad de los isótopos de medida directa de la Serie del Torio.

En la serie del Torio, al igual que para la serie del Uranio, en el período de tiempo estudiado no se ha visto afectada por factores externos.

7.1.3. Otros isótopos de interés

En esta sección se incluyen otros isótopos de interés que no forman parte de ninguna de las series radiactivas.

- ^{137}Cs

Los radionucleidos del Cesio se producen en las reacciones de fisión nuclear. Se conocen más de 30 isótopos del Cesio, pero son ^{137}Cs , ^{134}Cs y ^{135}Cs los más importantes debido a su emisión de rayos gamma y a sus largos períodos de vida media. Todos ellos son producidos a partir de nucleidos pesados durante la fisión. El ^{137}Cs , con un tiempo de vida media de unos 30 años, es considerado el más peligroso en lo referente a la contaminación del medio ambiente. Es un emisor beta negativo, y contribuye entre un 51% y un 96% a la dosis efectiva en cortos y largos períodos, respectivamente. Los radioisótopos del Cesio, están presentes en los suelos. El Cesio se encuentra presente en la naturaleza en concentraciones muy bajas en micas y feldespatos, y aparece en niveles altos en la polucita y la rhodizita. El ^{137}Cs y el ^{134}Cs se fijan al suelo como cationes en las arcillas, pero pueden moverse a través de las aguas subterráneas y alcanzar los productos agrícolas. Hay varios casos documentados donde seres humanos han ingerido alimentos contaminados con radionucleidos del Cesio.

La liberación de isótopos del Cesio en el medio ambiente es consecuencia de la generación de energía nuclear y de accidentes nucleares como los de Chernobyl ó Fukushima. Los radionucleidos del Cesio también se encuentran en el medio ambiente bajo condiciones de trabajo normales en los reactores nucleares. El Cesio se condensa y se libera al ambiente en forma de partículas pequeñas (0,1 μm) que son fácilmente transportadas en la atmósfera y depositadas en lugares remotos. De esta forma, parece inevitable la descarga de radioisótopos de Cesio al medio ambiente. De cualquier modo, existen técnicas para remediar estas descargas, como son la vitrificación o la cementación. Una fuente importante de ^{137}Cs es el reciclaje de combustible nuclear. El núcleo de un reactor nuclear puede contener $4 \cdot 10^{17}$ Bq, confinados dentro del combustible.

Los radionucleidos del Cesio interactúan con el suelo por intercambio iónico reversible, aunque también puede ocurrir la fijación. La comprensión del comportamiento del Cesio en suelos y sedimentos es importante para entender la transferencia desde el suelo a la planta, y de ahí a la cadena alimentaria. Los valores de los coeficientes de distribución sólido-líquido pueden predecirse en función de las propiedades del suelo. Otro factor que influye en la fijación del Cesio en el suelo es el contenido en materia orgánica del mismo. El Cesio puede retenerse por la interacción con las partículas orgánicas de medio y bajo peso molecular. Tanto en la **Tabla 13** como en la **Figura 37**, se puede observar un pequeño descenso en la concentración de actividad de ^{137}Cs , con un máximo y un mínimo de 47,96 y 21,17 Bq/Kg, respectivamente. Considerando que el accidente de Chernobyl fue en 1986 los datos de Cs pueden estar mostrando el descenso de este isótopo recuperando sus valores normales en este periodo sin incidentes (2000-2011) tras el incremento producido por el accidente en 1986. Estos datos no reflejan un aumento en el nivel de Cs a consecuencia del accidente de Fukushima, aunque es muy probable que este efecto se observe en las muestras de años posteriores al 2011, ya que ésta última es una muestra muy próxima en el tiempo al evento.

Tabla 13. Concentración de actividad del ^{137}Cs : variación en el tiempo

Año	Cs-137 (Bq/kg)
2000	47,96
2001	32,09
2002	38,31
2003	34,12
2004	34,57
2005	35,69
2006	35,46
2007	35,14
2008	33,9
2009	26,36
2010	30,09
2011	21,17
Media	33,74
SD	6,20
RSD (%)	20,38

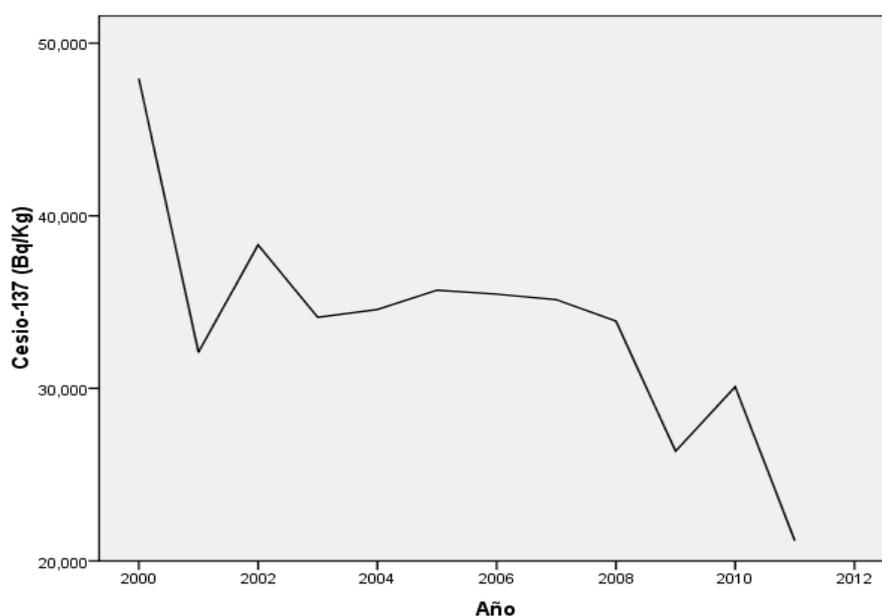


Figura 37. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad del ^{137}Cs .

- ⁴⁰K

El Potasio es un metal alcalino blando de color blanco-plateado, fácilmente oxidable al aire con un estado de oxidación de +1. Existen 28 isótopos conocidos del Potasio. El ⁴⁰K es el único radionucleido natural del Potasio (abundancia natural 0,012%) y, debido a su extremadamente largo período de vida media de $1,28 \cdot 10^9$ años, es una fuente de radiación natural que es imposible eliminar. Además, el ⁴⁰K es un interesante patrón de deterioro: puede decaer a ⁴⁰Ca o dar ⁴⁰Ar por captura electrónica. El ⁴⁰K a menudo se encuentra formando parte de diversas rocas, y también de gran cantidad de suelos. La distribución de Potasio estimada en la corteza terrestre es muy variable. La concentración de actividad del ⁴⁰K en suelos es baja, con una media de alrededor de 0,44 Bq/g, y su orden de magnitud es más elevado que el del ²³⁸U ó ²³²Th, que son otros radionucleidos naturales de origen terrestre. La ubicuidad del ⁴⁰K es un hecho sorprendente, y es considerado como una fuente natural de la radiación de fondo. Mientras que los humanos tienen que convivir con esta fuente natural de radiación, puede ser cuidadosa y selectivamente monitorizado en el medio ambiente para permitir algunas medidas preventivas y protectoras para poder minimizar sus efectos. Tanto en la **Tabla 14** como en la **Figura 38** se pueden observar los resultados obtenidos para la concentración de actividad de ⁴⁰K, con unos valores máximo y mínimo de 880 y 650,6 Bq/Kg respectivamente.

Tabla 14. Concentración de actividad del ⁴⁰K: variación en el tiempo.

Año	K-40 (Bq/kg)
2000	880,00
2001	679,00
2002	733,50
2003	797,70
2004	778,90
2005	774,20
2006	754,00
2007	650,60
2008	783,20
2009	725,80
2010	691,10
2011	732,70
Media	748,39
SD	58,62
RSD (%)	8,76

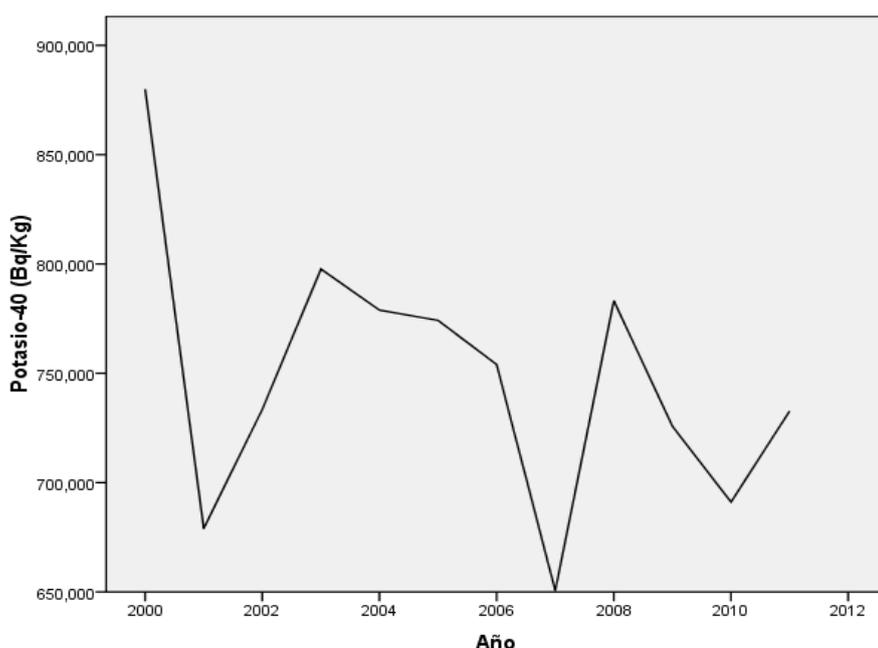


Figura 38. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad del ⁴⁰K.

- ⁷Be

Es uno de los radionucleidos cosmogénicos. La Tierra es constantemente bombardeada por radiación cósmica compuesta principalmente por partículas de alta energía que proceden de fuentes extraterrestres. Dependiendo de su origen, la composición de la radiación cósmica varía bastante. Antes de entrar en la atmósfera terrestre, la radiación cósmica interactúa con los constituyentes gaseosos y las partículas para producir una gran variedad de radioisótopos cosmogénicos.

Los radioisótopos cosmogénicos también llegan a la Tierra a través del polvo extraterrestre y los meteoritos que penetran en la atmósfera. La radiactividad en el polvo cósmico tiene su origen en los isótopos ligeros, como es el caso del ⁷Be.

Tanto en la **Tabla 15** como en la **Figura 39** se puede observar una concentración de actividad media de ⁷Be de 9,34 Bq/Kg, y unos valores máximo y mínimo de 19,45 y 5,286 Bq/Kg, respectivamente.

Tabla 15. Concentración de actividad del ⁷Be: variación en el tiempo.

Año	Be-7 (Bq/kg)
2000	<MDA
2001	<MDA
2002	<MDA
2003	6,21
2004	<MDA
2005	<MDA
2006	<MDA
2007	19,45
2008	5,74
2009	11,15
2010	8,20
2011	5,26
Media	9,34
SD	4,93
RSD (%)	52,82

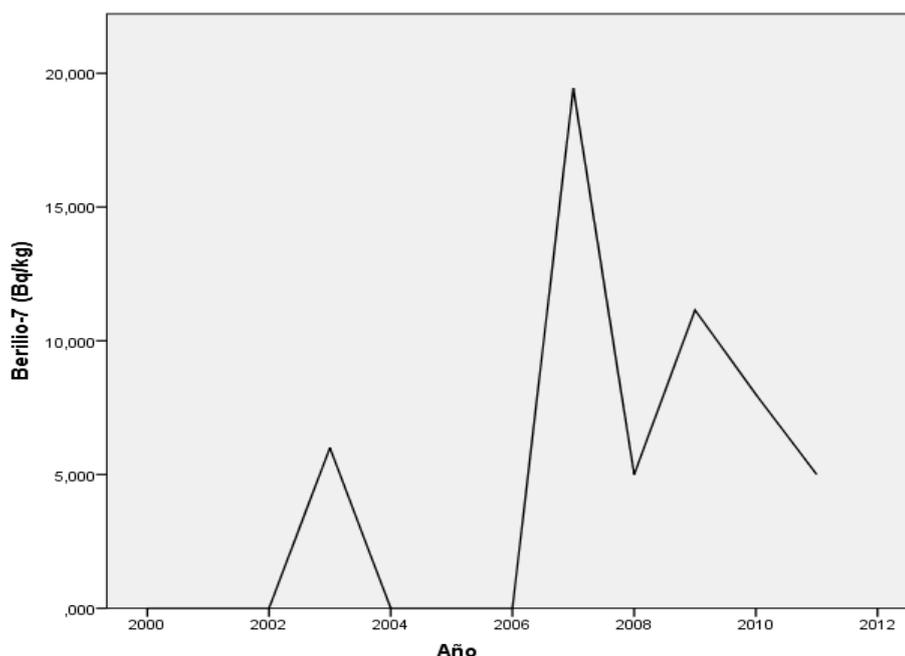


Figura 39. Tendencia en el tiempo de la concentración de actividad del ⁷Be.

En relación a las medidas de la concentración de actividad media de ^7Be , subrayar que en los primeros siete años sólo se obtuvo un valor superior al AMD, hecho que se relacionó con el corto período de semidesintegración del isótopo (53,29 días) y el tiempo transcurrido desde la recogida de la muestra y el momento de análisis, que no pudo ser inmediato. En las muestras de años posteriores, esto ha sido corregido.

7.2. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACTIVIDAD DE ISÓTOPOS EN MUESTRAS DE SUELO: VARIACIÓN EN EL ESPACIO

7.2.1. Introducción

En la bibliografía existe abundante información acerca de la caracterización radioquímica de diversas muestras de suelo a lo largo de todo el mundo, mediante el uso de la técnica de espectrometría gamma, así como de técnicas de separación radioquímica. De este modo, se han caracterizado suelos en Jordania (Al Hamarneh et al, 2003), en la costa báltica de Lituania (Luksiene et al., 2006), en Egipto (Seddeek et al., 2005) e incluso arenas de playa en Brasil (Freitas et al., 2004). El principal objetivo de estos estudios es la caracterización de los suelos, para conocer qué tipos de radionucleidos están presentes y las concentraciones en que se hallan.

En consonancia con estos trabajos, se ha realizado el estudio de la costa norte de la comunidad autónoma de Galicia (España), con el objetivo de caracterizarla. Para ello, se han recogido muestras de suelo superficial en 33 puntos repartidos a lo largo del litoral de las provincias de A Coruña y Lugo. Dichas muestras fueron recogidas entre los meses de Enero y Febrero del año 2007, y se han identificado de la manera siguiente:

- Los seis primeros números corresponden a la fecha de muestreo (dd-mm-aa).
- Las tres letras siguientes son las siglas del investigador (aop, Alberto Otero Pazos).
- El último número se corresponde con el número de muestra, en orden creciente comenzando en el ayuntamiento de Ferrol (Faro de Prioriño Chico) y terminando en el ayuntamiento de Ribadeo (Faro de Ribadeo).

Cada uno de los puntos de muestreo ha sido registrado mediante coordenadas UTM, sistema de coordenadas basado en la proyección cartográfica transversa de Mercator, haciendo la tangente a un meridiano. A diferencia del sistema de coordenadas geográficas, expresadas en longitud y latitud, las magnitudes en el sistema UTM se expresan en metros únicamente al nivel del mar, que es la base de la proyección del elipsoide de referencia. En la **Tabla 16** se indican los puntos de muestreo, su identificación y sus coordenadas UTM.

Tabla 16. Puntos de muestreo, identificación y localización de las muestras objeto de estudio.

Nº	Punto de muestreo	Identificación	Coordenadas UTM
1	Faro Prioriño chico (Ferrol)	110107aop1	0553402 4812018
2	Lobadiz (Ferrol)	110107aop2	0554655 4817803
3	Extremo playa San Jorge (Cobas) Acantilado	110107aop3	0556414 4821313
4	Playa Ponzos (Cobas)	110107aop4	0558567 4822728
5	Entre playas de Meirás y Faro (Valdoviño)	150107aop5	0565314 4828775
6	Punta A Coba (Valdoviño)	150107aop6	0568716 4829983
7	Pantín (Valdoviño)	150107aop7	0571782 4832236
8	Vilarrube (Valdoviño)	150107aop8	0574812 4832205
9	Capilla de San Antonio de Corbeiro (Cedeira)	230107aop9	0574995 4834935
10	Mirador de Punta Candieira (Cedeira)	230107aop10	0576437 4839726
11	Peña Gabeira (San Andrés de Teixido)	010207aop11	0582822 4840330
12	De punta Robaliceira (Cariño) a punta de Limo (Cedeira)	010207aop12	0587225 4843401
13	Punta Aguillóns (Cabo Ortegá, Cariño)	010207aop13	0591146 4846739
14	Playa de Fornos (Figueiroa, Cariño)	010207aop14	0592328 4840699
15	San Clodio (Ortigueira)	010207aop15	0590859 4835263
16	Playa A Concha (Espasante)	010207aop16	0596081 4841163
17	Acantilado junto a playa del Sarridal (Ortigueira)	060207aop17	0598052 4842871
18	Picón (Ortigueira)	060207aop18	0602540 4844240
19	Estaca de Bares (Mañón)	060207aop19	0605829 4848731
20	O Barqueiro (Mañón)	060207aop20	0604829 4842964
21	Ribeiras do Sor (Mañón)	060207aop21	0604085 4839611
22	Playa Xilloy (O Vicedo)	060207aop22	0608464 4844176
23	Playa Abrela (O vicedo)	150207aop23	0611778 4839473
24	Galdo (Viveiro)	150207aop24	0612291 4834151
25	Playa Area Faro (Viveiro)	150207aop25	0624574 4838497
26	Punta Roncadoria (San Ciprián)	150207aop26	0618849 4843448
27	Playa Lago (San Ciprián)	150207aop27	0622515 4840516
28	Playa A Marosa (Burela)	150207aop28	0631190 4837144

Nº	Punto de muestreo	Identificación	Coordenadas UTM
29	Cangas de Foz (Foz)	270207aop29	0634325 4832140
30	Castro de Fazouro (Foz)	270207aop30	0637207 4829214
31	Playa de Remior (San Cosme de Barreiro)	270207aop31	0643509 4824994
32	Acantilado playa de Reinante (San Cosme de Barreiro)	270207aop32	0648026 4824010
33	Faro de Ribadeo (Ribadeo)	270207aop33	0658092 4824156

La **Figura 40** muestra la ubicación de los 33 puntos de muestreo estudiados en tres mapas físicos, correspondientes a España, Galicia, y la costa norte de A Coruña y Lugo. Cada punto de muestreo está etiquetado con un número, que se corresponde con la ubicación señalada en la **Tabla 16**.

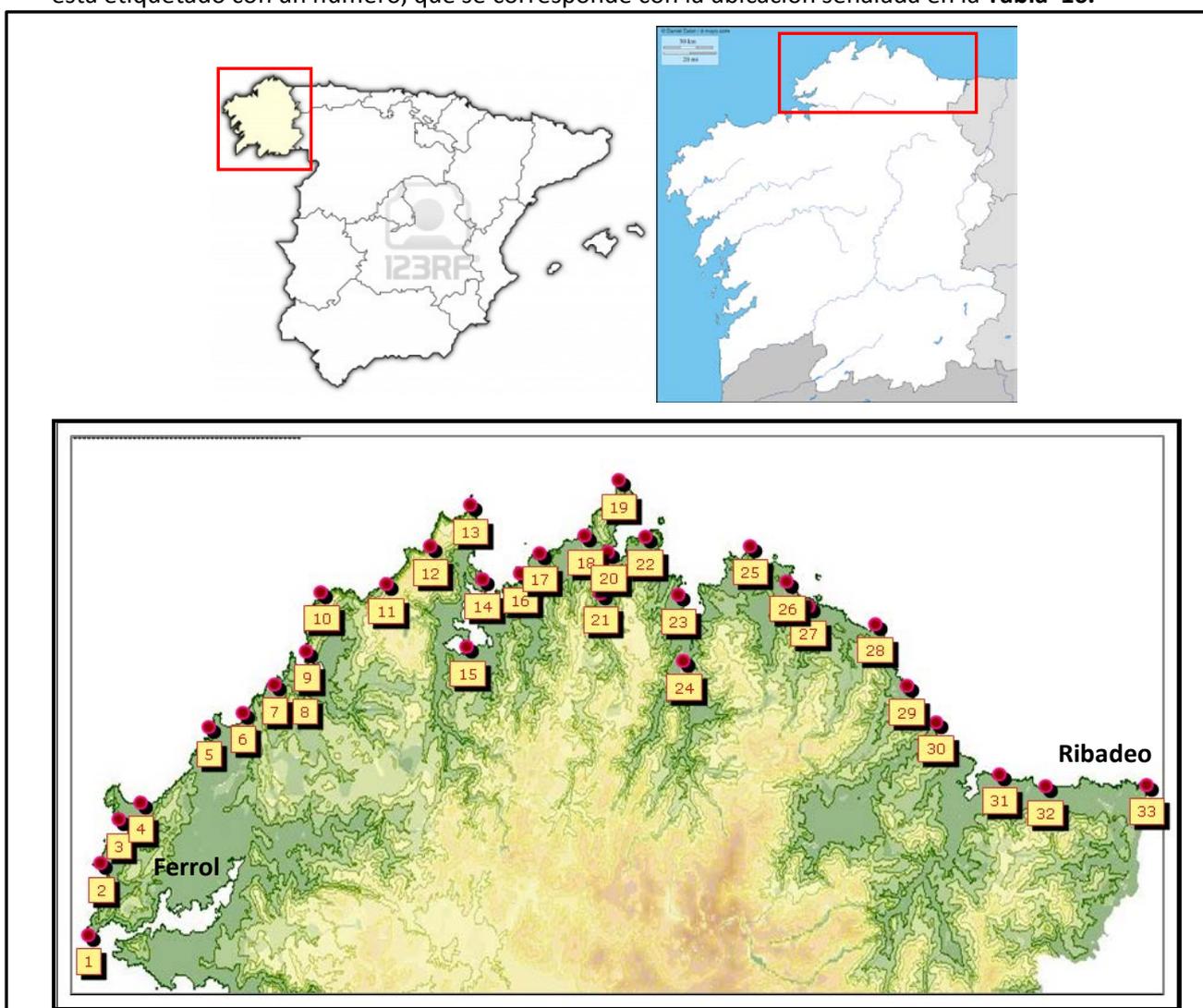


Figura 40. Localización geográfica de los puntos de muestreo, distribuidos a lo largo de la costa norte de Galicia (España).

Cada una de las muestras de suelo ha sido recogida tal como se indica en el **Capítulo 3** “Toma, tratamiento y conservación de las muestras de suelo”. De esta forma, se ha dividido cada muestra de suelo en dos porciones diferentes: una correspondiente al suelo propiamente dicho (que se identifica con las siglas sv) y otra correspondiente a la vegetación asociada a dicho suelo (que se identifica con la sigla v).

El motivo de esta división es el estudio de la transferencia de radionucleidos en la muestra de suelo y la muestra de vegetal asociada, así como la posible detección de isótopos volátiles que puedan depositarse en la superficie de dicha vegetación.

Las muestras de suelo (sv) han sido analizadas por la técnica de espectrometría gamma, en un detector gamma modelo GX6020, empleando para ello la geometría denominada “suelo 2,7 cm” y unos tiempos de medida que oscilan entre 46 y 68 horas, así como una cantidad de muestra de unos 150 g.

Las muestras de vegetación asociada a cada una de las muestras de suelo (v), también se han analizado por espectrometría gamma con el detector modelo GX6020, empleando para dicha medida las geometrías de “cenizas-suelo 0,5 cm” y “aerosoles” en función de la cantidad de muestra de la que se disponga (10-15 g para la primera y 1-2 g para la segunda), y unos tiempos de medida que oscilan entre las 46 y las 68 horas.

El procedimiento operativo llevado a cabo para la preparación de las muestras para la medida por la técnica de espectrometría gamma se ha indicado en el **Capítulo 6**. El objetivo de este análisis es la identificación y cuantificación de radioisótopos de origen natural y artificial.

En la **Tabla 17** pueden observarse los límites de detección (o Actividades Mínimas Detectables, AMD) para una serie de radionucleidos de interés en cada una de las tres geometrías empleadas.

Tabla 17. Actividades mínimas detectables obtenidas para los diferentes radionucleidos en las muestras de suelo mineral y vegetación asociada, mediante la técnica de espectrometría gamma, con las diferentes geometrías empleadas.

ISÓTOPOS	ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE (Bq/kg)		ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE (Bq/kg)	
	ESPECTROMETRÍA GAMMA SUELO		ESPECTROMETRÍA GAMMA VEGETAL	
	GEOMETRÍA SUELO 2,7 cm	GEOMETRÍA CENIZAS-SUELO 0,5 cm	GEOMETRÍA AEROSOLES	
Isótopos naturales				
⁴⁰ K	6	41	150	
Cadena del ²³⁸U				
²³⁸ U	4,3	33	78	
²³⁴ Th	4,3	24	78	
^{234m} Pa	40	70	380	
²³⁴ U	210	400	330	
²²⁶ Ra	0,6	5	18	
²¹⁴ Pb	0,6	8	18	
²¹⁴ Bi	1,0	8	21	
²¹⁰ Pb	17	30	74	
Cadena del ²³²Th				
²³² Th	0,5	4	11	
²²⁸ Ac	0,9	10	32	
²¹² Pb	0,6	5	12	
²¹² Bi	3,1	5	12	
²⁰⁸ Tl	1,4	5	27	
Cadena del ²³⁵U				
²³⁵ U	0,5	4	12	
Productos de fisión				
¹³⁷ Cs	0,3	3	5	
Productos de activación				
⁵⁴ Mn	0,3	4	8	

7.2.2. Validación del método analítico

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña, ha estado participando desde el año 2000 en múltiples ejercicios de intercomparación aplicados al análisis por espectrometría gamma de isótopos de origen natural y artificial de muestras ambientales en diversas matrices: suelos, sedimentos, agua, leche, dieta tipo, etc.

Estas intercomparaciones han sido organizadas por el CSN (Consejo de Seguridad Nuclear) en colaboración con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y por el IAEA (International Atomic Energy Agency). En todas las intercomparaciones en las que ha participado el LRA-UDC, los resultados obtenidos para los radionucleidos emisores gamma en las diversas matrices han sido totalmente satisfactorios. A modo ilustrativo, se muestra a continuación el ejercicio intercomparación llevado a cabo en el 2009 organizada por la IAEA, sobre una matriz de suelo. Los criterios de evaluación para este ejercicio de intercomparación han sido:

- Para la evaluación de la exactitud, se considerará aceptable:

$$A1 \leq A2$$

donde,

$$A1 = |\text{Valor IAEA} - \text{Valor LRA}|$$

$$A2 = 2,58 \times \sqrt{u_{IAEA}^2 + u_{LRA}^2}$$

- Para la evaluación de la precisión, se estima P, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$P = \sqrt{\left(\frac{u_{IAEA}}{\text{Valor IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{u_{LRA}}{\text{Valor LRA}}\right)^2} \times 100$$

El límite aceptado para la precisión (LAP) presenta un valor de 20 para todos los radionucleidos estudiados. En la **Tabla 18** se muestran los resultados obtenidos por el LRA-UDC en el ejercicio de Intercomparación realizado en el año 2009 (IAEA-CU-2009-03).

Tabla 18. Resultados de los análisis por espectrometría gamma correspondientes al ejercicio de intercomparación del IAEA del año 2009 (IAEA-CU-2009-03).

Radionucleido (Energía keV)	Resultados LRA-UDC		Resultados IAEA		A1	A2	Exactitud	%P	Precisión
	Valor	σ	Valor	σ					
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)					
⁴⁰ K (1460,83)	581	9	550	20	31,00	56,58	A	3,95	A
¹³⁷ Cs (661,66)	435	5	425	10	10,00	28,85	A	2,62	A
²⁰⁸ Tl (583,19)	14,6	0,7	13,0	0,5	1,60	2,22	A	6,15	A
²¹⁰ Pb (46,54)	440	21	420	20	20	74,82	A	6,74	A
²¹⁴ Pb (295,22)	23,1	0,8	26,0	2,0	2,90	5,56	A	8,44	A
²¹⁴ Bi (609,31)	24,3	1,0	24,8	2,0	0,50	5,77	A	9,05	A
²²⁶ Ra (186,21)	23,4	0,8	25,1	2,0	1,70	5,56	A	8,67	A
²²⁸ Ac (911,20)	38,2	0,9	37,0	2,0	1,20	5,66	A	5,90	A
²³⁴ Th (63,29)	27,7	2,1	25,5	3,0	2,2	9,45	A	14,00	A
²⁴¹ Am (59,54)	2,3	0,2	2,2	0,2	0,13	0,65	A	11,14	A

σ : Incertidumbre A: Aceptable

Todos los radionucleidos de este ejercicio de intercomparación han sido determinados mediante la técnica de espectrometría gamma, obteniéndose unos resultados aceptables tanto para la exactitud como para la precisión. Además, los radionucleidos determinados abarcan todo el rango de energías de la espectrometría gamma, desde 46 KeV (²¹⁰Pb) hasta 1460 KeV (⁴⁰K), verificando de esta forma la validez de las calibraciones en todo el rango de energías. En vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que el ejercicio intercomparación ha resultado satisfactorio.

7.2.3. Aspectos generales de la medida de muestras por la técnica de espectrometría gamma

Para la geometría de “suelo 2,7 cm” empleada para la medida de las muestras de suelo mineral se han empleado dos calibraciones diferentes:

- Calibración “Suelo150gCalPuntuales2006-GX6020rev1, necesaria para determinar las concentraciones de actividad de ^{40}K , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{208}Tl , ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb y ^{228}Ac . Para esta calibración se han valorado los siguientes isótopos: ^{210}Pb (46,539 KeV), ^{324}Th (63,288 KeV), ^{212}Pb (238,632 KeV), ^{214}Pb (295,224 KeV), ^{214}Pb (351,932 KeV), ^{208}Tl (583,191 KeV), ^{214}Bi (609,312 KeV), ^{137}Cs (661,660 KeV), ^{228}Ac (911,204 KeV), ^{60}Co (1173,237 KeV), ^{60}Co (1332,501 KeV) y ^{40}K (1460,830 KeV).

La ecuación de la curva de calibración ha sido una dual de orden 5, de 46 a 352 KeV y otra dual de orden 2, de 352 a 1460 KeV, con un cross over a 352 KeV. Las dos ecuaciones presentan los siguientes valores:

$$\ln E_f = -3163 + 3159 \cdot \ln E_n - 1261 \cdot (\ln E_n)^2 + 251,1 \cdot (\ln E_n)^3 - 24,96 \cdot (\ln E_n)^4 + 0,9902 \cdot (\ln E_n)^5$$

$$\ln E_f = -0,9480 - 0,05549 \cdot \ln E_n - 0,05065 \cdot (\ln E_n)^2$$

- Calibración general “Suelo150g01.11.02Corr1107054-sv-CSN2005-GX6020rev1, empleada para determinar la concentración de actividad del resto de isótopos. Para esta última calibración se han valorado los siguientes isótopos: ^{241}Am (59,54 KeV), ^{109}Cd (88,03 KeV), ^{57}Co (122,06 KeV), ^{212}Pb (238,63 KeV), ^{214}Pb (295,22 KeV), ^{214}Pb (351,93 KeV), ^{137}Cs (661,66 KeV), ^{228}Ac (911,20 KeV), ^{60}Co (1173,24 KeV), ^{60}Co (1332,50 KeV), y ^{40}K (1460,83 KeV).

La ecuación de la curva de calibración ha sido una dual de orden 4, con los siguientes valores:

$$\ln E_f = -133,3 + 90,64 \cdot \ln E_n - 22,99 \cdot (\ln E_n)^2 + 2,543 \cdot (\ln E_n)^3 - 0,1045 \cdot (\ln E_n)^4$$

donde:

E_f = Eficiencia E_n = Energía (KeV)

Para la geometría de “cenizas-suelo 0,5 cm” se ha empleado una única calibración:

- Calibración “cenizaslecheGeneral2006-GX6020esponjaAdapt”, empleada para determinar la concentración de actividad de todos los isótopos.

Para esta calibración se han valorado los siguientes isótopos: ^{210}Pb (46,54 KeV) ^{241}Am (59,54 KeV), ^{109}Cd (88,03 KeV), ^{57}Co (122,06 KeV), ^{212}Pb (238,63 KeV), ^{214}Pb (351,93 KeV) ^{137}Cs (661,66 KeV), ^{60}Co (1173,24 KeV), ^{60}Co (1332,50 KeV), y ^{40}K (1460,83 KeV).

La ecuación de la curva de calibración ha sido una dual de orden 3, de 46 a 352 KeV y otra dual de orden 2, de 352 a 1460 KeV, con un cross over a 352 KeV. Las dos ecuaciones presentan los siguientes valores:

$$\ln E_f = -40,79 + 22,78 \cdot \ln E_n - 4,262 \cdot (\ln E_n)^2 + 0,2526 \cdot (\ln E_n)^3$$

$$\ln E_f = 0,1434 - 0,3769 \cdot \ln E_n - 0,02156 \cdot (\ln E_n)^2$$

donde:

E_f = Eficiencia

E_n = Energía (KeV)

Se ha realizado una estimación aproximada de los radionucleidos ^{208}Tl , ^{214}Bi , ^{227}Th , y ^{228}Ac . También se han referido las actividades de ^{226}Ra y ^{222}Rn a la actividad de ^{214}Pb , y la del ^{228}Th , ^{224}Ra y ^{220}Rn a la de ^{212}Pb , bajo la suposición de que se encuentran en equilibrio secular.

En lo referente a la geometría de “aerosoles”, se han empleado dos calibraciones:

- Calibración “aerosolesPb01.05.04GX6020”, para la determinación puntual de la concentración de actividad de ^{210}Pb . La ecuación de la curva es interpolada.
- Calibración “aerosolesGeneral2006-GX6020” para la determinación del resto de radionucleidos. Para esta calibración se han valorado los siguientes isótopos: ^{241}Am (59,54 KeV), ^{109}Cd (88,03 KeV), ^{57}Co (122,06 KeV), ^7Be (477,60 KeV), ^{137}Cs (661,66 KeV), ^{60}Co (1173,24 KeV) y ^{60}Co (1332,50 KeV).

La ecuación de la curva de calibración ha sido una dual de orden 3, con los siguientes valores:

$$\ln E_f = -16,20 + 8,428 \cdot \ln E_n - 1,491 \cdot (\ln E_n)^2 + 0,07858 \cdot (\ln E_n)^3$$

donde:

Ef = Eficiencia

En = Energía (KeV)

En el caso de esta última calibración, también se ha realizado una estimación aproximada de los radionucleidos ^{208}Tl , ^{214}Bi , ^{227}Th , y ^{228}Ac . También se han referido las actividades de ^{226}Ra y ^{222}Rn a la actividad de ^{214}Pb , y la del ^{228}Th , ^{224}Ra y ^{220}Rn a la de ^{212}Pb , bajo la suposición de que se encuentran en equilibrio secular.

7.2.4. Resultados espectrometría gamma

De todos los radionucleidos analizados por la técnica de espectrometría gamma, se ha optado por mostrar los resultados de once de ellos, por considerarse éstos los de mayor interés para el estudio llevado a cabo en este trabajo. En las **Tablas 19-20** se indican los resultados obtenidos, tanto para la parte mineral como para la vegetal, en Bq/kg.

Tabla 19. Concentraciones de actividad obtenidas por espectrometría gamma en muestras de suelo mineral, en Becquerelios/ kilogramo.

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
110107aop1-sv	15,9	494	22,3	21,5	26,1	188	28,6	28,4	<AMD*	13,7	29,8
110107aop2-sv	11,8	311	9,9	9,2	8,0	121	9,1	8,3	<AMD*	<AMD*	8,0
110107aop3-sv	10,6	337	15,8	15,7	14,3	165	15,5	14,4	<AMD*	11,0	13,2
110107aop4-sv	9,9	426	12,6	13,0	19,3	166	20,6	21,0	<AMD*	<AMD*	15,0
150107aop5-sv	2,1	299	9,2	9,7	12,5	104	12,7	13,6	<AMD*	<AMD*	9,7
150107aop6-sv	30,6	435	25,6	25,0	23,8	311	26,1	25,4	<AMD*	21,7	23,6
150107aop7-sv	4,2	177	8,7	9,0	9,3	205	9,0	9,2	<AMD*	5,9	6,8

Capítulo 7. Estudio de la concentración de actividad de isótopos en muestras de suelo

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
150107aop8-sv	12,0	413	10,7	10,2	16,2	53	18,0	17,1	<AMD*	<AMD*	14,0
230107aop9-sv	21,1	117	8,5	8,1	5,3	160	5,7	5,2	<AMD*	6,2	<AMD*
230107aop10-sv	3,1	124	13,0	12,0	8,6	128	10	9,7	<AMD*	10,2	9,6
010207aop11-sv	62	207	19,1	18,9	14,9	435	16,6	16,5	<AMD*	17,7	17,8
010207aop12-sv	111	120	10,8	10,8	10,1	193	11,2	10,7	<AMD*	9,2	10,7
010207aop13-sv	3,9	128	5,7	6,3	3,6	250	3,8	3,8	<AMD*	7,7	5,3
010207aop14-sv	<AMD*	49	10,2	7,2	5,3	60	5,9	6,8	<AMD*	7,1	<AMD*
010207aop15-sv	12,2	225	9,8	10,0	12,2	400	14,4	13,7	<AMD*	39,9	17,2
010207aop16-sv	<AMD*	97	6,6	5,3	4,4	86	6,1	4,4	<AMD*	<AMD*	8,3
060207aop17-sv	20,1	570	31,9	29,1	45,4	200	50,3	49,2	<AMD*	21,6	49,4
060207aop18-sv	3,4	280	6,8	5,4	7,3	138	8,8	7,2	<AMD*	<AMD*	11,6
060207aop19-sv	33,2	577	36,8	36,4	34,0	370	39,1	37,4	<AMD*	28,2	37,2
060207aop20-sv	0,8	448	9,4	8,8	8,5	128	9,0	7,5	<AMD*	<AMD*	9,4
060207aop21-sv	4,2	698	36,4	35,6	41,1	424	46,0	44,0	<AMD*	30,8	44,2
060207aop22-sv	4,2	452	10,2	9,6	6,0	129	7,1	5,6	<AMD*	<AMD*	8,8
150207aop23-sv	5,6	236	8,5	8,4	8,6	119	10,2	9,1	<AMD*	<AMD*	9,2
150207aop24-sv	10,1	470	36,6	37,8	23,8	907	25,8	25,6	<AMD*	81,0	27,0
150207aop25-sv	2,8	527	8,4	8,2	5,2	127	6,2	4,7	<AMD*	<AMD*	9,1
150207aop26-sv	0,8	900	90,1	87,4	23,7	341	27,9	26,7	<AMD*	39,0	26,2
150207aop27-sv	0,3	605	25,6	25,7	14,8	102	15,1	16,9	<AMD*	12,8	20,7
150207aop28-sv	0,6	608	36,6	35,5	20,6	215	22,5	22,1	<AMD*	26,8	20,7
270207aop29-sv	2,2	207	26,1	25,3	43,7	213	50,9	47,2	<AMD*	13,9	43,4
270207aop30-sv	1,2	208	27,9	26,8	29,2	162	32,4	31,2	<AMD*	17,4	36,1

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
270207aop31-sv	<AMD*	289	8,7	7,7	8,6	<AMD*	10,6	10,1	<AMD*	<AMD*	11,4
270207aop32-sv	9,3	216	14,4	13,9	18,4	155	20,1	18,8	<AMD*	8,7	19,6
270207aop33-sv	13,3	482	28,0	27,2	31,8	204	36,9	34,2	<AMD*	18,8	34,2

AMD*: Actividad Mínima Detectable

En las Figuras 41-50 se recogen las concentraciones de actividad de los radionucleidos objeto de estudio en las muestras analizadas.



Figura 41. Concentración de actividad de ¹³⁷Cs (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 42. Concentración de actividad de ⁴⁰K (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 43. Concentración de actividad de ^{214}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 44. Concentración de actividad de ^{214}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 45. Concentración de actividad de ^{212}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 46. Concentración de actividad de ^{210}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 47. Concentración de actividad de ^{208}Tl (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 48. Concentración de actividad de ^{228}Ac (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 49. Concentración de actividad de ^{234}Th (Bq/kg) en muestras de suelo mineral



Figura 50. Concentración de actividad de ^{212}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo mineral

Tabla 20. Concentraciones de actividad obtenidas por espectrometría gamma en muestras de suelo vegetal, en Becquerelios/ kilogramo.

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
110107aop1-v	15,8	460	<AMD*	<AMD*	26,1	89	20,0	25,3	253	<AMD*	26,1
110107aop2-v	12,2	328	<AMD*	<AMD*	6,9	72	<AMD*	<AMD*	217	<AMD*	6,9
110107aop3-v	9,3	493	<AMD*	<AMD*	17,6	69	17,6	18,2	80	<AMD*	17,6
110107aop4-v	5,2	535	<AMD*	<AMD*	16,5	<AMD*	14,8	20,5	77	<AMD*	16,5

Capítulo 7. Estudio de la concentración de actividad de isótopos en muestras de suelo

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
150107aop5-v	<AMD*	455	29,5	23,4	15,3	<AMD*	15,9	<AMD*	121	<AMD*	15,3
150107aop6-v	7,7	323	4,1	5,8	8,2	147	8,1	9,9	672	7,4	8,2
150107aop7-v	5,8	262	<AMD*	8,7	9,1	104	<AMD*	<AMD*	166	<AMD*	9,1
150107aop8-v	8,5	491	<AMD*	<AMD*	14,7	64	12,2	<AMD*	392	<AMD*	14,7
230107aop9-v	15,9	437	12,8	14,3	6,3	96	<AMD*	<AMD*	237	<AMD*	6,3
230107aop10-v	2,4	411	11,0	10,6	7,2	92	8,8	12,1	477	<AMD*	7,2
010207aop11-v	23,9	267	5,3	5,9	6,7	177	5,6	9,9	599	<AMD*	6,7
010207aop12-v	20,7	256	<AMD*	<AMD*	<AMD*	266	<AMD*	<AMD*	1250	<AMD*	<AMD*
010207aop13-v	4,4	370	<AMD*	4,5	5,1	194	<AMD*	<AMD*	649	<AMD*	5,1
010207aop14-v	<AMD*	197	15,1	20,8	6,2	44	<AMD*	<AMD*	211	<AMD*	6,2
010207aop15-v	<AMD*	534	<AMD*	<AMD*	<AMD*	98	<AMD*	<AMD*	922	<AMD*	<AMD*
010207aop16-v	<AMD*	179	<AMD*	<AMD*	<AMD*	111	<AMD*	<AMD*	500	<AMD*	<AMD*
060207aop17-v	8,7	467	11,5	14,9	21,7	110	18,3	22,5	502	<AMD*	21,7
060207aop18-v	2,0	377	<AMD*	<AMD*	<AMD*	68	<AMD*	<AMD*	236	<AMD*	<AMD*
060207aop19-v	10,0	510	57,1	38,2	<AMD*	34	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*
060207aop20-v	<AMD*	330	<AMD*	<AMD*	5,5	228	5,2	<AMD*	916	<AMD*	5,5
060207aop21-v	<AMD*	463	41,6	31,3	22,5	186	<AMD*	40,9	1640	<AMD*	22,5
060207aop22-sv	<AMD*	428	<AMD*	<AMD*	<AMD*	114	<AMD*	<AMD*	375	<AMD*	<AMD*
150207aop23-v	6,7	222	<AMD*	9,7	7,7	169	<AMD*	<AMD*	433	<AMD*	7,7
150207aop24-v	<AMD*	265	<AMD*	<AMD*	<AMD*	172	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*
150207aop25-v	3,7	490	9,8	<AMD*	<AMD*	203	<AMD*	<AMD*	420	<AMD*	<AMD*
150207aop26-v	<AMD*	630	63,1	62,1	26,8	160	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*	26,8
150207aop27-v	<AMD*	384	9,2	14,8	5,0	76	<AMD*	<AMD*	567	<AMD*	5,0

Muestra	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
	(Bq/kg)										
150207aop28-v	<AMD*	565	32,5	28,8	18,6	82	10,6	20,0	315	<AMD*	18,6
270207aop29-v	<AMD*	351	9,1	13,4	10,0	170	14,1	20,7	<AMD*	<AMD*	10,0
270207aop30-v	<AMD*	487	<AMD*	<AMD*	56,1	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*	<AMD*	56,1
270207aop31-v	<AMD*	387	4,4	6,0	3,4	71	4,5	8,1	792	<AMD*	3,4
270207aop32-v	3,7	350	5,6	7,1	10,4	62	8,0	12,2	405	<AMD*	10,4
270207aop33-v	6,8	408	<AMD*	<AMD*	21,1	86	37,9	<AMD*	<AMD*	<AMD*	21,1

AMD*: Actividad Mínima Detectable

En las Figuras 51-60 se recogen las concentraciones de actividad de los radionucleidos objeto de estudio en las muestras de suelo vegetal analizadas.



Figura 51. Concentración de actividad de ¹³⁷Cs (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 52. Concentración de actividad de ^{40}K (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 53. Concentración de actividad de ^{214}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 54. Concentración de actividad de ^{214}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 55. Concentración de actividad de ^{212}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 56. Concentración de actividad de ^{210}Pb (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 57. Concentración de actividad de ^{208}TI (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 58. Concentración de actividad de ^{228}Ac (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal



Figura 59. Concentración de actividad de ^7Be (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

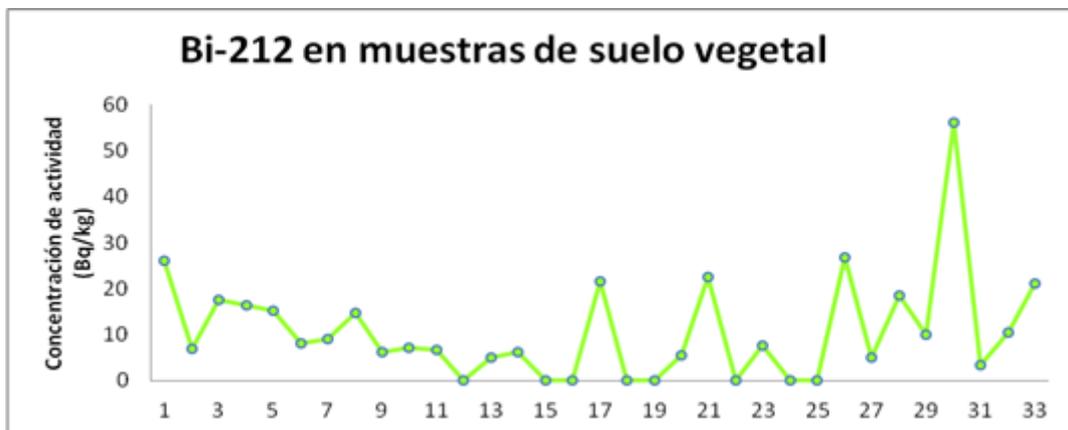


Figura 60. Concentración de actividad de ^{212}Bi (Bq/kg) en muestras de suelo vegetal

7.2.5 Análisis estadístico de los resultados

7.2.5.1 Obtención de los parámetros descriptivos

Los datos obtenidos mediante el análisis de las muestras de suelo (mineral), así como de su vegetación asociada (vegetal), por espectrometría gamma, son sometidos a un proceso de caracterización estadística obteniendo los siguientes parámetros: número de datos; valores extremos (mínimo y máximo); medidas de posición (media, primer cuartil, mediana, y tercer cuartil); valores atípicos (valor límite del atípico inferior y valor límite del atípico superior); medidas de dispersión (desviación típica y coeficiente de variación de Pearson) y medidas de forma (asimetría y curtosis).

Su cálculo se ha realizado directamente con la hoja de cálculo Microsoft Excel®, que utiliza estimadores no sesgados para la población que difieren de los respectivos momentos de segundo, tercer y cuarto orden. Los cuales se ajustan a las siguientes fórmulas:

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

$$\text{Coeficiente de asimetría de Fisher: } F = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum_i \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s} \right)^3$$

$$\text{Exceso de curtosis: } K = \left\{ \frac{n(n-1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum_i \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

siendo n es el número de muestras y s la desviación típica.

En la **Tablas 21-22** se presentan los parámetros descriptivos calculados para las muestras de suelo mineral, así como para su vegetación asociada.

Tabla 21. Parámetros descriptivos calculados a partir del análisis de las muestras de suelo mineral por espectrometría gamma.

Muestras suelo mineral	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
N	30	33	33	33	33	32	33	33	0	22	31
MEDIA	14,1	355,5	19,4	18,8	17,1	217,5	19,2	18,4	0	20,4	19,6
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	22,4	200,6	16,3	16,0	11,9	162,4	13,4	12,9	0	16,9	12,5
MEDIANA	7,5	311,0	12,6	12,0	14,3	165,5	15,1	14,4	0	15,7	15,0
CUARTIL 1º	2,9	207,0	9,2	8,8	8,5	127,8	9,0	8,3	0	9,5	9,5
CUARTIL 3º	13,0	482,0	26,1	25,7	23,8	223,8	26,1	25,6	0	25,5	26,6
VARIANZA	500,1	40238,3	267,0	256,5	140,5	26373,4	179,7	167,4	0	284,8	155,2
COEF.VAR. PEARSON	1,6	0,6	0,8	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0	0,8	0,6
ASIMETRÍA	3,3	0,6	2,7	2,6	1,0	2,7	1,1	1,0	0	2,4	1,0
CURTOSIS	12,6	0,1	10,2	9,7	0,2	9,9	0,3	0,1	0	7,4	-0,1
MÁXIMO	111,0	900,0	90,1	87,4	45,4	907,0	50,9	49,2	0,0	81,0	49,4
MÍNIMO	0,3	49,0	5,7	5,3	3,6	53,0	3,8	3,8	0,0	5,9	5,3

Tabla 22. Parámetros descriptivos calculados a partir del análisis de las muestras de suelo vegetal por espectrometría gamma

Muestras suelo vegetal	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
N	19	33	16	18	25	30	15	12	27	1	25
MEDIA	9,1	397,3	20,1	17,8	14,2	120,5	13,4	18,4	497,2	7,4	14,2
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	6,1	111,6	19,0	14,7	11,3	58,8	8,4	9,1	362,7	-	11,3
MEDIANA	7,7	408,0	11,3	13,9	10,0	101,0	12,2	19,1	420,0	7,4	10,0
CUARTIL 1º	4,6	326,8	8,2	7,5	6,6	72,0	8,0	11,6	236,5	7,4	6,6
CUARTIL 3º	11,7	487,8	30,3	22,8	17,9	170,0	15,6	21,2	624,0	7,4	17,9
VARIANZA	37,3	12449,6	362,3	216,9	127,0	3461,2	70,7	82,9	131551,4	-	127,0
COEF.VAR. PEARSON	0,7	0,3	0,9	0,8	0,8	0,5	0,6	0,5	0,7	-	0,8
ASIMETRÍA	1,1	-0,2	1,4	1,8	2,3	0,7	1,8	1,3	1,5	-	2,3

Muestras suelo vegetal	Cs-137	K-40	Bi-214	Pb-214	Pb-212	Pb-210	Tl-208	Ac-228	Be-7	Th-234	Bi-212
CURTOSIS	0,7	-0,6	0,7	3,9	7,2	-0,3	4,5	2,5	2,8	-	7,2
MÁXIMO	23,9	630,0	63,1	62,1	56,1	266,0	37,9	40,9	1640,0	7,4	56,1
MÍNIMO	2,0	179,0	4,1	4,5	3,4	34,0	4,5	8,1	77,0	7,4	3,4

7.2.5.2. Discusión de resultados

El número de muestras de suelo mineral que presentan actividad mínima detectable varía entre los diferentes radioisótopos, alcanzando el máximo de 33 para ^{40}K , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{208}Tl y ^{228}Ac , mientras que para el ^7Be no se ha encontrado ninguna muestra con valores mayores a la actividad mínima detectable.

Las muestras vegetales asociadas al suelo recogido, presentan unas características totalmente distintas, ya que tan sólo se obtiene el máximo de muestras con valores superiores al AMD en el caso del ^{40}K .

Cabe resaltar que no hay una correspondencia entre el número de muestras obtenidas para ambos sustratos, destacando los siguientes hechos:

- En suelo mineral no se ha obtenido ningún valor para ^7Be , mientras que en las muestras vegetales se han obtenido 27 muestras con concentración de actividad para dicho isótopo.

Esto se debe a que el ^7Be presenta un origen cosmogénico, depositándose en la corteza terrestre, y quedando en la superficie de la muestra de suelo (parte vegetal). Además, presenta un tiempo de vida media de 57 días (Firestone, R. B. y Ekströml, 2012), por lo que decae antes de que pueda pasar a formar parte del suelo mineral.

- Se han encontrado 33 muestras de suelo mineral que presentan una concentración de actividad de ^{228}Ac , mientras que en el suelo vegetal sólo han sido 12.
- Para el ^{234}Th se han encontrado 22 muestras minerales con concentración de actividad, mientras que en las muestras vegetales sólo se ha encontrado 1.
- Para el ^{208}Tl se han hallado 33 muestras minerales con concentración de actividad, y tan sólo 15 muestras vegetales con actividad.
- Para el ^{214}Bi se han hallado 33 muestras minerales con concentración de actividad, y tan sólo 17 muestras vegetales con actividad.

Estos cuatro radionucleidos son inherentes a la composición de los suelos, de ahí que se detecten todos ellos en las muestras de suelo mineral, y en concentraciones de actividad más elevadas que en las muestras vegetales asociadas. Así, el torio está distribuido en toda corteza terrestre con una concentración media en suelos de 6 mg/g (Jia et al., 2008), y el talio es el 59 elemento más abundante en la corteza terrestre con una concentración media de 0,6 ppm (Blumenthal et al., 2007).

Las medias de la actividad de las muestras presentan mayores valores en el sustrato mineral que en el vegetal salvo en los casos del ^{40}K , ^{214}Bi y ^7Be , en los que la relación es opuesta, y en el caso del ^{228}Ac se presenta la misma actividad. En el suelo mineral destacan las concentraciones de actividad del ^{40}K y el ^{210}Pb , mientras en vegetal a estos dos isótopos se une el ^7Be , que presenta la máxima concentración de actividad. En el caso del ^{210}Pb , la concentración de actividad en vegetal se ve reducida al 55% de la concentración de actividad en mineral. El ^{137}Cs es el isótopo que menor actividad muestra en conjunto.

La variabilidad relativa de las muestras, expresada por el coeficiente de variación de Pearson, señala al ^{137}Cs como el elemento con mayor variabilidad respecto a su media en el medio mineral, seguido en ese medio del ^{214}Pb y del ^{214}Bi junto con el ^{234}Th , mientras en sustrato vegetal la mayor variabilidad la presenta el ^{214}Bi seguido por ^{214}Pb y ^{210}Pb .

En lo referente al ^{137}Cs hay que recordar que es un isótopo de origen artificial que se produce en las reacciones de fisión nuclear. Este isótopo no va a formar parte de los constituyentes intrínsecos del suelo. La presencia de este isótopo en un suelo se va a producir por deposición del mismo tras un episodio nuclear (Chernobyl ó Fukushima), de ahí que se detecte su concentración de actividad en la parte vegetal de la muestra de suelo, la que está más en contacto con la atmósfera (Lima, 2010). La gran variabilidad se debe a que las deposiciones de ^{137}Cs se producen puntualmente en función de las condiciones climatológicas (viento, lluvia, etc). En función de ellas, la deposición se ha producido en estos 33 puntos de muestreo de manera irregular.

Los isótopos ^{40}K y ^{210}Pb recogidos en las muestras de suelo mineral presentan las medias más elevadas y coeficientes de variación bajos en relación a otros elementos, lo que indica que su presencia es elevada en una gran cantidad de muestras. La presencia de ^{40}K se debe a que es un isótopo primordial, originado desde la creación del universo, y que está presente en todas las muestras de suelo. La razón de la abundante presencia de ^{210}Pb se debe a que es el isótopo más

abundante del plomo, un producto secundario que se forma a partir del ^{238}U vía ^{222}Rn . El ^{210}Pb se origina en la corteza terrestre por medio del decaimiento de ^{226}Ra (Long, 1999) La concentración media de ^{226}Ra en la litosfera es de 33,3 Bq/kg. En un suelo no alterado (caso de todas las muestras de este trabajo) se observa que la mayor concentración de actividad para ^{210}Pb se encuentra en la superficie del suelo decayendo exponencialmente con la profundidad (Walling et al., 2003). Este trabajo se ha realizado recogiendo muestras de suelo a 5 cm de profundidad, por lo que se ha encontrado un gran contenido de ^{210}Pb .

En las muestras de suelo vegetal es especialmente destacable el caso del ^{40}K que, presentando una alta actividad, a su vez tiene el coeficiente de variación más bajo de todo el conjunto de muestras, lo cual supone la mayor concentración de valores alrededor de la media. Por su parte el ^7Be presenta los mayores valores de actividad en vegetal, aunque más dispersos que los del ^{40}K .

La distribución de valores respecto a la media viene dada por el coeficiente de asimetría, que en el caso de las muestras de suelo es siempre positiva indicando que el conjunto de valores superiores se aleja más de la media que el de valores inferiores para todos los elementos, siendo el caso más destacable el del ^{137}Cs , debido principalmente a las muestras recogidas en: 230107aop10 (Mirador de Punta Candieira, Cedeira) y 010207aop11 (Peña Gabeira, San Andrés de Teixido). La distribución más simétrica obtenida en suelo se corresponde al ^{40}K , seguida por el ^{212}Pb , el ^{228}Ac y el ^{212}Bi .

En las muestras de suelo vegetal aparece un único caso de asimetría negativa, pero muy baja, que es el del ^{40}K , que ya presentaba los valores más bajos de asimetría en el suelo. Por su parte el ^{210}Pb , que en suelo tenía alta asimetría, en vegetal tiene el segundo valor más bajo. Los valores más altos corresponden al ^{212}Pb y al ^{212}Bi .

Otro criterio de simetría es la posición de la mediana respecto de la media, que en caso de distribución simétrica coinciden, y de lo contrario indica si hay un mayor número de valores por encima o por debajo de la media. En este caso, observando la diferencia entre media y mediana, se constata que para el suelo todos los valores de la media son superiores a la mediana, mientras que para el vegetal hay dos casos en que esto no ocurre, uno es el ^{40}K (coincidiendo con la asimetría negativa) y el otro es el ^{228}Ac , que presenta asimetría positiva, lo que delata la presencia de un valor muy elevado en relación a los demás. Este valor elevado se corresponde con la muestra 060207aop21 (Ribeiras do Sor, Mañón).

La curtosis da la concentración de valores en torno a la media, tomando como referencia la distribución normal, próximos a 0. En este caso, se encuentran para suelo mineral los valores de ^{40}K , del ^{228}Ac y el ^{212}Bi . Los valores positivos más elevados corresponden a ^{137}Cs , ^{214}Bi y ^{210}Pb , por lo que estos isótopos presentarán el mayor número de valores apiñados en torno a su promedio. En vegetal, próximo a 0, se encuentra el ^{210}Pb , y los valores más altos se corresponden al ^{212}Pb y ^{212}Bi . Hay una inversión en el comportamiento de este parámetro entre el suelo y el vegetal.

7.2.6. Estudio de las correlaciones y los factores para muestras de suelo

Uno de los estudios realizados en este trabajo, ha consistido en recopilar todos los datos obtenidos tras el análisis de las muestras de suelo mineral por la técnica de espectrometría gamma, y aplicarles un tratamiento estadístico a los mismos, con el objetivo de encontrar posibles correlaciones. Para los isótopos considerados se halla su matriz de correlación. De ella se extrae un conjunto de 15 tablas conteniendo la correlación ordenada de cada elemento con todos los demás. El ^7Be no ha sido considerado por tomar 0 (<MDA) como valor en todas las posiciones muestreadas. En la **Tabla 23** se presentan los 15 radionucleidos objeto de estudio ordenados en filas según su mayor o menor correlación.

Tabla 23. Representación de los radionucleidos estudiados en función de su correlación

Th-232	Th-228	Pb-212	Ac-228	Tl-208	Bi-212
Th-234	U-238	U-235	Pb-210		
Ra-226	Pb-214	Bi-214			
K-40					
Cs-137					

Se aprecian 5 filas diferentes que se corresponden a 5 grupos distintos, cada uno con un color:

- El primero, formado por ^{232}Th , ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl y ^{212}Bi .
- El segundo, que incluye al ^{234}Th , ^{238}U , ^{235}U y ^{210}Pb .
- El tercero, con ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi .
- El cuarto y el quinto, constituido por el ^{40}K y por el ^{137}Cs , respectivamente.

Las correlaciones correspondientes al primer grupo se muestran en las **Tablas 24-29** que incluyen el coeficiente de correlación **R de Pearson**, el nº de muestras válidas para establecer la correlación **N**, el estadístico **t** y su significatividad **p**. En cada tabla se muestra cada radionucleido con un color que se corresponde con su pertenencia a un grupo en función de su correlación. En la **Tabla 24** se muestra la fuerte correlación ($R \geq 0,979$) del ^{232}Th con los elementos de su grupo ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl , y ^{212}Bi . Esta correlación tan estrecha se debe a que todos estos radioisótopos pertenecen a la cadena de desintegración del Torio (**Figura 34**), encontrándose además en equilibrio secular.

Tabla 24. Correlaciones del ^{232}Th frente al resto de radioisótopos estudiados

	Th-232 (R)	N	t	p
Th-228	1,000	33	516,957	1,416E-62
Pb-212	0,999	33	150,931	5,223E-46
Tl-208	0,998	33	98,005	3,305E-40
Ac-228	0,998	33	97,414	3,984E-40
Bi-212	0,979	31	25,781	1,527E-21
Bi-214	0,600	33	4,172	2,262E-04
Ra-226	0,599	33	4,170	2,274E-04
Pb-214	0,597	33	4,144	2,448E-04
K-40	0,503	33	3,244	2,823E-03
U-235	0,498	33	3,200	3,163E-03
U-238	0,473	33	2,990	5,418E-03
Pb-210	0,373	33	2,241	3,234E-02
Th-234	0,310	22	1,457	1,606E-01
Cs-137	-0,016	30	-0,086	9,324E-01

Dicha cadena se divide en dos subgrupos Oczowski (2001):

- El **VII**: En el que se incluyen el ^{228}Ac y el ^{228}Th .
- El **VIII**: Constituido por el ^{212}Pb y el ^{212}Bi .

El nivel de correlación disminuye de forma muy marcada con los elementos de los otros grupos, siendo más alta para el conjunto ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi (subgrupos **IV** y **V** de la serie del Uranio), seguida por el ^{40}K , que no pertenece a ninguna serie de desintegración, después por el grupo de ^{234}Th , ^{238}U , ^{235}U y ^{210}Pb (subgrupos **I** y **VI** de la serie del Uranio a excepción del ^{235}U), y finalmente por el ^{137}Cs , que tampoco pertenece a ninguna serie de desintegración.

El motivo de que el ^{235}U aparezca en este grupo cuando no pertenece a esta serie de desintegración, se debe a que existe una relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ constante en la corteza terrestre, salvo ciertas excepciones, como es el caso de los yacimientos de Oklo (Gabón), donde se han encontrado evidencias de que hace 2000 millones de años se produjeron reactores nucleares naturales.

Es destacable la muy elevada significatividad de la mayoría de las correlaciones, señaladas en la tabla en rojo aquellas para las que $p \leq 0,001$, seguidas de cuatro elementos para los que su significatividad es alta $p \leq 0,01$ y un elemento el ^{210}Pb que mantiene un nivel de significatividad aceptable $p \leq 0,05$. No son significativas las correlaciones con el ^{234}Th y con el ^{137}Cs . En el caso del ^{234}Th debe tenerse en cuenta que la falta de significatividad de su correlación viene afectada por el hecho del menor número de muestras válidas para este elemento respecto a otros de su mismo grupo.

La **Tabla 25** reproduce la misma situación que la **Tabla 24**, pero en esta ocasión referido al ^{228}Th , lo cual es evidente a partir del hecho de que ambos isótopos presentan una correlación perfecta con $R = 1.000$.

Tabla 25. Correlaciones del ^{228}Th frente al resto de radioisótopos estudiados

	Th-228 (R)	N	t	p
Th-232	1,000	33	516,957	1,416E-62
Pb-212	0,999	33	133,438	2,365E-44
Tl-208	0,998	33	90,543	3,817E-39
Ac-228	0,998	33	85,582	2,175E-38
Bi-212	0,979	31	25,707	1,654E-21
Bi-214	0,596	33	4,128	2,553E-04
Ra-226	0,595	33	4,126	2,568E-04
Pb-214	0,593	33	4,100	2,767E-04
K-40	0,503	33	3,238	2,864E-03
U-235	0,496	33	3,178	3,349E-03
U-238	0,470	33	2,963	5,811E-03
Pb-210	0,371	33	2,225	3,349E-02
Th-234	0,307	22	1,442	1,647E-01
Cs-137	-0,017	30	-0,092	9,270E-01

Para el ^{212}Pb , como se puede apreciar en la **Tabla 26**, la situación es similar a los dos anteriores, ya que este radioisótopo presenta una correlación de casi la unidad. Es destacable un ligero aumento del nivel de correlación con el grupo del ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi , ya que en este caso todas las correlaciones superan el 0,6.

Tabla 26. Correlaciones del ^{212}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados

	Pb-212 (R)	N	t	p
Th-232	0,999	33	150,931	5,223E-46
Th-228	0,999	33	133,438	2,365E-44
Ac-228	0,998	33	95,742	6,801E-40
Tl-208	0,998	33	89,516	5,430E-39
Bi-212	0,977	31	24,749	4,750E-21
Bi-214	0,606	33	4,238	1,876E-04
Ra-226	0,605	33	4,232	1,909E-04
Pb-214	0,603	33	4,208	2,044E-04
K-40	0,504	33	3,252	2,765E-03
U-235	0,501	33	3,223	2,982E-03
U-238	0,480	33	3,042	4,747E-03
Pb-210	0,375	33	2,254	3,143E-02
Th-234	0,313	22	1,473	1,564E-01
Cs-137	-0,023	30	-0,120	9,057E-01

La **Tabla 27** recoge el comportamiento del ^{228}Ac , análogo al del ^{212}Pb , observándose el mismo grado de correlación y con los mismos radioisótopos entre ambos.

Estos resultados concuerdan, ya que son radioisótopos de la misma serie radiactiva (subgrupos **VII** y **VIII**) que se encuentran en equilibrio secular.

Tabla 27. Correlaciones del ^{228}Ac frente al resto de radioisótopos estudiados

	Ac-228 (R)	N	t	p
Th-232	0,998	33	97,414	3,984E-40
Pb-212	0,998	33	95,742	6,801E-40
Th-228	0,998	33	85,582	2,175E-38
Tl-208	0,997	33	70,844	7,400E-36
Bi-212	0,979	31	25,811	1,478E-21
Ra-226	0,621	33	4,414	1,142E-04
Bi-214	0,621	33	4,414	1,142E-04
Pb-214	0,619	33	4,388	1,231E-04
K-40	0,513	33	3,330	2,254E-03
U-235	0,513	33	3,328	2,265E-03
U-238	0,491	33	3,136	3,738E-03
Pb-210	0,384	33	2,317	2,728E-02
Th-234	0,327	22	1,549	1,370E-01
Cs-137	-0,014	30	-0,076	9,398E-01

El caso del ^{208}Tl , recogido en la **Tabla 28**, es similar al de los radioisótopos anteriores, ya que todos forman parte de la serie de desintegración del Torio.

Tabla 28. Correlaciones del ^{208}Tl frente al resto de radioisótopos estudiados

	Tl-208 (R)	N	t	p
Th-232	0,998	33	98,005	3,305E-40
Th-228	0,998	33	90,543	3,817E-39
Pb-212	0,998	33	89,516	5,430E-39
Ac-228	0,997	33	70,844	7,400E-36
Bi-212	0,979	31	25,725	1,621E-21
Bi-214	0,612	33	4,312	1,524E-04
Ra-226	0,611	33	4,296	1,595E-04
Pb-214	0,608	33	4,267	1,731E-04
U-235	0,501	33	3,226	2,961E-03
K-40	0,499	33	3,203	3,143E-03
U-238	0,474	33	3,000	5,295E-03
Pb-210	0,368	33	2,202	3,525E-02
Th-234	0,311	22	1,462	1,593E-01
Cs-137	-0,022	30	-0,115	9,095E-01

En cuanto al ^{212}Bi , que se muestra en la **Tabla 29**, es el radioisótopo que presenta una menor correlación con los miembros de su grupo, aunque ésta sigue siendo muy elevada.

En la tabla se señala que la correlación de este elemento es moderada con ^{226}Ra y ^{214}Bi , pero no con ^{214}Pb . Esto se debe únicamente a que se toma como valor límite $R=0,6$; pero la diferencia es muy pequeña, y sigue evidenciándose la diferencia de correlación que posee el ^{212}Bi con este grupo, frente a la más débil con el grupo ^{234}Th , ^{238}U , ^{235}U y ^{210}Pb .

Tabla 29. Correlaciones del ^{212}Bi frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Bi-212 (R)	N	t	p
Ac-228	0,979	31	25,811	1,478E-21
Th-232	0,979	31	25,781	1,527E-21
Tl-208	0,979	31	25,725	1,621E-21
Th-228	0,979	31	25,707	1,654E-21
Pb-212	0,977	31	24,749	4,750E-21
Bi-214	0,606	31	4,102	3,027E-04
Ra-226	0,600	31	4,040	3,586E-04
Pb-214	0,597	31	4,009	3,903E-04
U-235	0,519	31	3,271	2,768E-03
U-238	0,508	31	3,178	3,507E-03
K-40	0,469	31	2,858	7,809E-03
Pb-210	0,371	31	2,154	3,965E-02
Th-234	0,275	20	1,214	2,406E-01
Cs-137	-0,017	29	-0,086	9,319E-01

El segundo grupo es el formado por los isótopos ^{234}Th , ^{238}U , ^{235}U y ^{210}Pb . Sus correlaciones se muestran en las **Tablas 30-33**.

Para el ^{234}Th , como se puede ver en la **Tabla 30**, se obtiene una correlación perfecta con el ^{238}U (subgrupo I de la serie del Uranio), y muy altas con el ^{235}U (relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ constante en la corteza terrestre) y el ^{210}Pb (subgrupo VI de la serie del Uranio).

Separados de este primer grupo aparece el grupo del ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi (subgrupos IV y V de la serie del Uranio, seguidos por el ^{40}K , y a continuación por el primer grupo

(^{232}Th , ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl y ^{212}Bi , radioisótopos de la serie del Torio). En último lugar aparece el ^{137}Cs . De todas estas correlaciones son muy significativas las establecidas entre los isótopos del propio grupo ($p < 0,001$); son altas ($p < 0,01$) para el ^{214}Pb y el ^{226}Ra , pero no para el ^{214}Bi que se agrupa con los dos citados isótopos. Para éste y para el ^{40}K , la correlación es significativa ($p < 0,05$). La significatividad no es relevante para el resto de isótopos de la tabla.

Tabla 30. Correlaciones del ^{234}Th frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Th-234 (R)	N	t	p
U-238	1,000	22	146,263	8,908E-32
U-235	0,972	22	18,377	5,396E-14
Pb-210	0,903	22	9,393	8,9676E-09
Pb-214	0,546	22	2,912	8,615E-03
Ra-226	0,539	22	2,864	9,585E-03
Bi-214	0,522	22	2,738	1,267E-02
K-40	0,489	22	2,509	2,081E-02
Ac-228	0,327	22	1,549	1,370E-01
Pb-212	0,313	22	1,473	1,564E-01
Tl-208	0,311	22	1,462	1,593E-01
Th-232	0,310	22	1,457	1,606E-01
Th-228	0,307	22	1,442	1,647E-01
Bi-212	0,275	20	1,214	2,406E-01
Cs-137	-0,138	21	-0,606	5,517E-01

La **Tabla 31** muestra las correlaciones del ^{238}U , de carácter similar a las de la tabla anterior para los miembros de su propio grupo. Sin embargo, ahora se detectan correlaciones más notables con el grupo del ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi (radioisótopos de la serie del Uranio, al igual que el ^{238}U). Para el resto de grupos y radionucleidos las correlaciones pueden considerarse similares a las que presentaba el ^{234}Th .

Se encuentran variaciones en la significatividad de las correlaciones, que en este caso es muy elevada ($p < 0,001$) no sólo con los miembros de su propio grupo sino también con el grupo del ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi , y con el ^{40}K ($p < 0,01$). Para el primer grupo (^{232}Th , ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{208}Tl y ^{212}Bi) es significativa ($p < 0,05$). El caso de menor significatividad se corresponde con el ^{137}Cs .

Tabla 31. Correlaciones del ^{238}U frente al resto de radioisótopos estudiados.

	U-238 (R)	N	t	p
Th-234	1,000	22	146,263	8,908E-32
U-235	0,970	33	22,294	1,203E-20
Pb-210	0,915	33	12,618	9,4704E-14
Pb-214	0,644	33	4,689	5,230E-05
Ra-226	0,639	33	4,621	6,351E-05
Bi-214	0,626	33	4,472	9,693E-05
Bi-212	0,508	31	3,178	3,507E-03
Ac-228	0,491	33	3,136	3,738E-03
Pb-212	0,480	33	3,042	4,747E-03
Tl-208	0,474	33	3,000	5,295E-03
Th-232	0,473	33	2,990	5,418E-03
Th-228	0,470	33	2,963	5,811E-03
K-40	0,389	33	2,351	2,527E-02
Cs-137	0,041	30	0,219	8,285E-01

La causa de que ahora las correlaciones aparezcan con una mayor significatividad que en la tabla del ^{234}Th , se debe al hecho de que para este elemento el número disponible de muestras es menor, lo cual baja el N de los pares participantes en la correlación. Por tanto, aunque el parámetro estadístico de significatividad es diferente para ^{234}Th y ^{238}U , no tiene sentido lógico que a los dos isótopos que presentan una correlación perfecta y muy significativa no se les pueda atribuir el mismo alcance a su correlación con terceros elementos, y se puede suponer que a igual número de muestras sus correlaciones presentarían significatividades similares.

La **Tabla 32** se refiere al ^{235}U , y muestra el mismo patrón de correlaciones y significatividades que el ^{238}U (relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ constante en la corteza terrestre), salvando el hecho de que el ^{235}U no presenta correlación perfecta con ningún elemento, sino muy elevada con los miembros de su grupo. Y la correlación más elevada no es la más significativa, como ya se ha indicado anteriormente, debido a que es la establecida con el ^{234}Th y su N es menor que el número de muestras disponible para el ^{238}U .

Tabla 32. Correlaciones del ^{235}U frente al resto de radioisótopos estudiados.

	U-235 (R)	N	t	p
Th-234	0,972	22	18,377	5,396E-14
U-238	0,970	33	22,294	1,203E-20
Pb-210	0,902	33	11,607	8,1345E-13
Pb-214	0,654	33	4,816	3,641E-05
Ra-226	0,650	33	4,756	4,315E-05
Bi-214	0,638	33	4,609	6,572E-05
Bi-212	0,519	31	3,271	2,768E-03
Ac-228	0,513	33	3,328	2,265E-03
Tl-208	0,501	33	3,226	2,961E-03
Pb-212	0,501	33	3,223	2,982E-03
Th-232	0,498	33	3,200	3,163E-03
Th-228	0,496	33	3,178	3,349E-03
K-40	0,421	33	2,587	1,461E-02
Cs-137	0,098	30	0,523	6,048E-01

La **Tabla 33** muestra las correlaciones para el ^{210}Pb , que presenta un patrón similar al del ^{234}Th en cuanto a la fuerza de las correlaciones, no así con respecto a las significatividades. Esto es debido de nuevo a la diferencia en el número de muestras disponibles.

Tabla 33. Correlaciones del ^{210}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Pb-210 (R)	N	t	p
U-238	0,915	33	12,618	9,470E-14
Th-234	0,903	22	9,393	8,968E-09
U-235	0,902	33	11,607	8,134E-13
Pb-214	0,489	33	3,118	3,908E-03
Ra-226	0,482	33	3,060	4,539E-03
Bi-214	0,462	33	2,902	6,775E-03
Ac-228	0,384	33	2,317	2,728E-02
Pb-212	0,375	33	2,254	3,143E-02
Th-232	0,373	33	2,241	3,234E-02
Bi-212	0,371	31	2,154	3,965E-02
Th-228	0,371	33	2,225	3,349E-02
Tl-208	0,368	33	2,202	3,525E-02
K-40	0,281	33	1,633	1,127E-01
Cs-137	0,148	30	0,795	4,336E-01

El tercer grupo estaría formado por el ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi , y sus correlaciones se presentan en las **Tablas 34-36**. En la **Tabla 34** figuran las correlaciones del ^{226}Ra , que son muy fuertes con los miembros de su grupo, perfecta con el ^{214}Pb y casi del mismo grado con el ^{214}Bi . Como ya se ha comentado anteriormente, estos radioisótopos pertenecen a los subgrupos **IV** y **V** de la serie de desintegración del Uranio y, además, se encuentran en equilibrio secular. El siguiente elemento con el que hay una importante correlación es el ^{40}K . A continuación le siguen dos elementos del segundo grupo (^{238}U y ^{235}U con relación constante en la corteza terrestre) y cuatro del primer grupo, con una correlación importante. La correlación es ya más moderada con otros dos elementos del primer grupo (^{228}Ac , ^{208}Tl , ^{212}Pb y ^{212}Bi), y dos del segundo (^{234}Th y ^{210}Pb). Por último, el ^{137}Cs puede considerarse no correlacionado con el ^{226}Ra . La significatividad de las correlaciones es muy alta ($p < 0,001$) con los primeros 11 radionucleidos de la tabla, es alta ($p < 0,05$) con el ^{234}Th y ^{210}Pb , y no es significativa con el ^{137}Cs .

Tabla 34. Correlaciones del ^{226}Ra frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Ra-226 (R)	N	t	p
Pb-214	1,000	33	383,722	1,455E-58
Bi-214	0,999	33	129,246	6,351E-44
K-40	0,740	33	6,132	8,424E-07
U-235	0,650	33	4,756	4,315E-05
U-238	0,639	33	4,621	6,351E-05
Ac-228	0,621	33	4,414	1,142E-04
Tl-208	0,611	33	4,296	1,595E-04
Pb-212	0,605	33	4,232	1,909E-04
Bi-212	0,600	31	4,040	3,586E-04
Th-232	0,599	33	4,170	2,274E-04
Th-228	0,595	33	4,126	2,568E-04
Th-234	0,539	22	2,864	9,585E-03
Pb-210	0,482	33	3,060	4,539E-03
Cs-137	-0,085	30	-0,453	6,539E-01

Las correlaciones del ^{214}Pb con el resto de radioisótopos se presentan en la **Tabla 35**, donde se aprecia el mismo patrón de correlaciones y significatividad que para el ^{226}Ra , con quien mantiene una correlación perfecta.

Tabla 35. Correlaciones del ^{214}Pb frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Pb-214 (R)	N	t	p
Ra-226	1,000	33	383,722	1,455E-58
Bi-214	0,999	33	104,311	4,809E-41
K-40	0,740	33	6,117	8,794E-07
U-235	0,654	33	4,816	3,641E-05
U-238	0,644	33	4,689	5,230E-05
Ac-228	0,619	33	4,388	1,231E-04
Tl-208	0,608	33	4,267	1,731E-04
Pb-212	0,603	33	4,208	2,044E-04
Bi-212	0,597	31	4,009	3,903E-04
Th-232	0,597	33	4,144	2,448E-04
Th-228	0,593	33	4,100	2,767E-04
Th-234	0,546	22	2,912	8,615E-03
Pb-210	0,489	33	3,118	3,908E-03
Cs-137	-0,085	30	-0,453	6,540E-01

La **Tabla 36** muestra el caso del ^{214}Bi , que sigue el mismo patrón de correlaciones que sus compañeros de grupo (^{226}Ra y ^{214}Pb), salvo por la ausencia de correlación perfecta. El patrón de significatividad es casi idéntico al de sus compañeros de grupo, excepto en el caso del ^{234}Th cuya significatividad baja de nivel debido a la mayor escasez de muestras.

Tabla 36. Correlaciones del ^{214}Bi frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Bi-214	N	t	p
Ra-226	0,999	33	129,246	6,351E-44
Pb-214	0,999	33	104,311	4,809E-41
K-40	0,735	33	6,037	1,103E-06
U-235	0,638	33	4,609	6,572E-05
U-238	0,626	33	4,472	9,693E-05
Ac-228	0,621	33	4,414	1,142E-04
Tl-208	0,612	33	4,312	1,524E-04
Bi-212	0,606	31	4,102	3,027E-04
Pb-212	0,606	33	4,238	1,876E-04
Th-232	0,600	33	4,172	2,262E-04
Th-228	0,596	33	4,128	2,553E-04
Th-234	0,522	22	2,738	1,267E-02
Pb-210	0,462	33	2,902	6,775E-03
Cs-137	-0,084	30	-0,448	6,578E-01

El cuarto grupo está formado únicamente por el ^{40}K , cuyas correlaciones se presentan en la **Tabla 37**. Se observa que no presenta una elevada correlación con ningún otro elemento.

Tabla 37. Correlaciones del ^{40}K frente al resto de radioisótopos estudiados.

	K-40 (R)	N	t	p
Ra-226	0,740	33	6,132	8,424E-07
Pb-214	0,740	33	6,117	8,794E-07
Bi-214	0,735	33	6,037	1,103E-06
Ac-228	0,513	33	3,330	2,254E-03
Pb-212	0,504	33	3,252	2,765E-03
Th-232	0,503	33	3,244	2,823E-03
Th-228	0,503	33	3,238	2,864E-03
Tl-208	0,499	33	3,203	3,143E-03
Th-234	0,489	22	2,509	2,081E-02
Bi-212	0,469	31	2,858	7,809E-03
U-235	0,421	33	2,587	1,461E-02
U-238	0,389	33	2,351	2,527E-02
Pb-210	0,281	33	1,633	1,127E-01
Cs-137	-0,262	30	-1,436	1,621E-01

Sin embargo, existe una correlación moderada con el grupo del ^{226}Ra , ^{214}Pb y ^{214}Bi . La significatividad es muy elevada ($p < 0,001$) para las correlaciones con su propio grupo, alta ($p < 0,05$) para ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{232}Th , ^{228}Th y ^{208}Tl , y significativa ($p < 0,05$) para el ^{234}Th , ^{212}Bi , ^{235}U y ^{238}U .

El último grupo lo forma el ^{137}Cs , cuyas correlaciones con los otros radioisótopos se muestran en la **Tabla 38**. Este radionucleido puede considerarse no correlacionado con ninguno de los otros isótopos, ya que sus coeficientes son bajos y ninguno alcanza niveles de significatividad representativos.

Tabla 38. Correlaciones del ¹³⁷Cs frente al resto de radioisótopos estudiados.

	Cs-137 (R)	N	t	p
Pb-210	0,148	30	0,795	4,336E-01
U-235	0,098	30	0,523	6,048E-01
U-238	0,041	30	0,219	8,285E-01
Ac-228	-0,014	30	-0,076	9,398E-01
Th-232	-0,016	30	-0,086	9,324E-01
Bi-212	-0,017	29	-0,086	9,319E-01
Th-228	-0,017	30	-0,092	9,270E-01
Tl-208	-0,022	30	-0,115	9,095E-01
Pb-212	-0,023	30	-0,120	9,057E-01
Bi-214	-0,084	30	-0,448	6,578E-01
Pb-214	-0,085	30	-0,453	6,540E-01
Ra-226	-0,085	30	-0,453	6,539E-01
Th-234	-0,138	21	-0,606	5,517E-01
K-40	-0,262	30	-1,436	1,621E-01

7.3. DETERMINACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DE URANIO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ALFA Y GAMMA

El uranio es un elemento que se encuentra en todas las rocas y suelos. Su contenido en varios tipos de rocas varía entre 0,5 y 4,7 ppm, con una media de 2,7 ppm (Langmuir, 1997; Eisebund et al., 1997). Algunas rocas, como las fosfatadas, pueden contener concentraciones mucho mayores de uranio. El uranio se encuentra distribuido en todo el planeta Tierra, con la existencia de muchos depósitos en diferentes países. Estos depósitos se dan en ambientes ígneos, metamórficos y sedimentarios (Plant et al., 1999). Existen tres radioisótopos principales presentes en el uranio natural, que son ²³⁸U, ²³⁵U y ²³⁴U, con una abundancia relativa del 99,27%, 0,72% y 0,006%, respectivamente. El ²³⁵U es la fuente de energía de los reactores y de las armas nucleares. El ²³⁸U tiene un tiempo de vida media de $4,47 \cdot 10^9$ años, similar a la edad de la Tierra. Este isótopo decae a ²³⁴U y, posteriormente a través de una serie de isótopos, a ²⁰⁶Pb. Los tres isótopos son emisores alfa por lo cual su actividad se podrá determinar isotópicamente por espectrometría alfa.

En este trabajo se han analizado por las técnicas de espectrometría alfa y espectrometría gamma las muestras de suelo mineral recogidas. Las actividades mínimas detectables para los tres isótopos de uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U) se muestran en la **Tabla 39**.

Tabla 39. Resultados de Actividades Mínimas Detectables para los isótopos de Uranio en muestras de suelo mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa.

ISÓTOPOS	ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE (Bq/Kg)	
	ESPECTROMETRÍA GAMMA	ESPECTROMETRÍA ALFA
^{238}U	4,3	0,2
^{234}U	210	0,2
^{235}U	0,5	0,04

7.3.1. Validación del método analítico

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña, ha estado participando desde el año 2010 en múltiples ejercicios de intercomparación aplicados al análisis de isótopos de uranio por espectrometría alfa en diversas matrices: suelos, sedimentos, agua, leche, dieta tipo, etc.

Estas intercomparaciones han sido organizadas por el CSN (Consejo de Seguridad Nuclear) en colaboración con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y por el IAEA (International Atomic Energy Agency). En todas las intercomparaciones en las que ha participado el LRA-UDC, los resultados obtenidos para los isótopos de uranio determinados por espectrometría alfa han sido totalmente satisfactorios. A modo ilustrativo, se muestra a continuación el ejercicio intercomparación llevado a cabo en el 2010 organizada por el CSN-CIEMAT (Ejercicio Interlaboratorios CSN-CIEMAT 2010, cenizas de alimentos), sobre una matriz de ceniza de dieta tipo. Los criterios de evaluación para este ejercicio de intercomparación han sido:

- z-score individual: La clasificación z se realiza por comparación de la desviación de cada laboratorio (diferencia entre el valor informado por el laboratorio y el valor de referencia) con la desviación estándar para la evaluación de la ejecución del laboratorio “adecuada al fin” (valor establecido como objetivo de calidad para cada análisis/radionucleido). El valor de z se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$z = \frac{(x-X)}{\sigma_p}$$

donde:

x : Resultado de las determinaciones de los laboratorios

X : Valor de referencia de la actividad del radionucleido en cuestión (la mejor estimación del mensurando)

σ_p : Desviación estándar para la evaluación de la ejecución de los laboratorios “adecuada al fin”; representa la precisión analítica aceptable para la concentración de estudio.

La evaluación de los valores de z obtenidos (puntuación individual por análisis/radionucleido), está basada en el modelo asumido “adecuado al fin” (representado por σ_p); es decir, una distribución normal $x \sim N(X_v, \sigma_p^2)$, donde X_v es el valor verdadero del mensurando. Asumiendo que X es próximo a X_v , el protocolo recomienda la siguiente clasificación de ejecución:

$ z \leq 2$	SATISFACTORIO
$2 < z < 3$	ACEPTABLE
$ z \geq 3$	NO SATISFACTORIO

- $z(ML)$ robusta

La $z(\text{ML})$ se calcula substrayendo del valor de cada laboratorio la mediana de los laboratorios participantes y dividiendo por la desviación estándar robusta, **DER**:

$$z(\text{ML}) = \frac{(x - \text{ML})}{\text{DER}}$$

En la **Tabla 40** se muestran, a modo ilustrativo, los resultados para isótopos de uranio obtenidos en uno de los ejercicios de intercomparación realizados.

Tabla 40. Resultados de los análisis de isótopos de uranio por espectrometría alfa correspondientes al ejercicio interlaboratorios del CSN-CIEMAT 2010.

Radionucleido (Energía keV)	Resultados LRA-UDC		Resultados CSN		z	Z(ML)
	Actividad (Bq/kg)	Incertidumbre (Bq/kg)	Actividad (Bq/kg)	Incertidumbre (Bq/kg)		
	²³⁴ U (4458-4825)	29,2	2,6	28,5		
²³⁸ U (3988-4264)	28,4	1,8	27,3	4,9	0,23	0,68

Los dos isótopos de uranio determinados en este ejercicio interlaboratorio han sido determinados de manera correcta, como se aprecia en el resultado de la z y de la z(ML), cuyos resultados son muy inferiores a 2, lo que indica un resultado calificado como satisfactorio.

7.3.2. Resultados y discusión

En la **Tabla 41** aparecen reflejadas las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio en las muestras de suelo mineral obtenidas mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa.

Tabla 41. Concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U obtenidas por las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa en muestras de suelo mineral.

Muestra	U-234	U-235	U-238	U-234	U-235	U-238
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
	Gamma			Alfa		
110107aop1-sv	<AMD*	1,0	13,7	21,5	0,9	19,0
110107aop2-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	5,5	0,2	4,6
110107aop3-sv	<AMD*	<AMD*	11,0	7,5	0,4	7,9
110107aop4-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	6,6	0,3	6,5
150107aop5-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	8,1	0,5	9,1
150107aop6-sv	<AMD*	1,1	21,7	27,2	0,9	27,3
150107aop7-sv	<AMD*	<AMD*	5,9	8,9	0,5	8,5
150107aop8-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	9,2	0,5	9,5
230107aop9-sv	<AMD*	<AMD*	6,2	8,3	0,5	8,2
230107aop10-sv	<AMD*	<AMD*	10,2	18,6	1,1	17,3
010207aop11-sv	<AMD*	0,9	17,7	15,5	0,8	15,6
010207aop12-sv	<AMD*	0,7	9,2	12,7	0,7	12,0
010207aop13-sv	<AMD*	<AMD*	7,7	23,0	1,1	22,8
010207aop14-sv	<AMD*	<AMD*	7,1	11,2	0,7	11,2
010207aop15-sv	<AMD*	2,2	39,9	62,6	3,1	57,2
010207aop16-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	7,4	0,3	6,8
060207aop17-sv	<AMD*	1,1	21,6	28,0	1,5	29,0
060207aop18-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	8,5	0,6	7,9
060207aop19-sv	<AMD*	1,3	28,2	37,8	1,9	36,8
060207aop20-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	8,4	0,4	7,9

Muestra	U-234	U-235	U-238	U-234	U-235	U-238
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
	Gamma			Alfa		
060207aop21-sv	<AMD*	1,4	30,8	62,8	3,2	61,6
060207aop22-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	8,9	0,5	8,0
150207aop23-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	9,4	0,5	8,9
150207aop24-sv	<AMD*	4,3	81	117	4,7	104
150207aop25-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	11,1	0,6	11,2
150207aop26-sv	<AMD*	2,2	39	71	3,7	69
150207aop27-sv	<AMD*	<AMD*	12,8	20,5	1,0	19,5
150207aop28-sv	<AMD*	1,1	26,8	33,5	2,8	30,3
270207aop29-sv	<AMD*	0,8	13,9	20,8	1,1	21,2
270207aop30-sv	<AMD*	0,8	17,4	25,8	1,2	25,9
270207aop31-sv	<AMD*	<AMD*	<AMD*	8,9	0,5	9,1
270207aop32-sv	<AMD*	<AMD*	8,7	8,2	<AMD*	9,2
270207aop33-sv	<AMD*	1,0	18,8	22,4	1,3	27,3

En las **Figuras 61-62** se ha realizado una comparación de los resultados obtenidos para el ^{238}U y ^{235}U por las dos técnicas de medida empleadas.

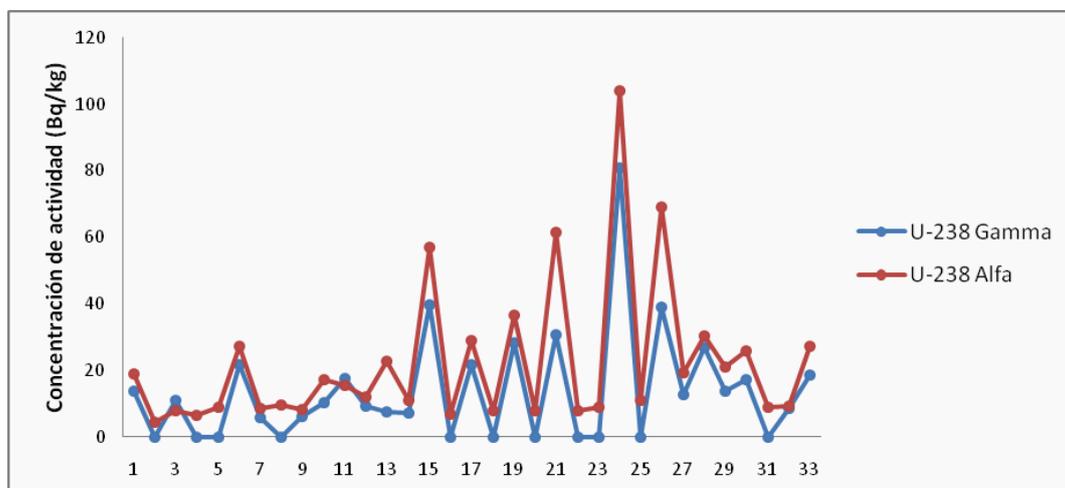


Figura 61. Concentración de actividad de ^{238}U (Bq/kg) en muestras de suelo mineral mediante las técnicas de espectrometría gamma y alfa

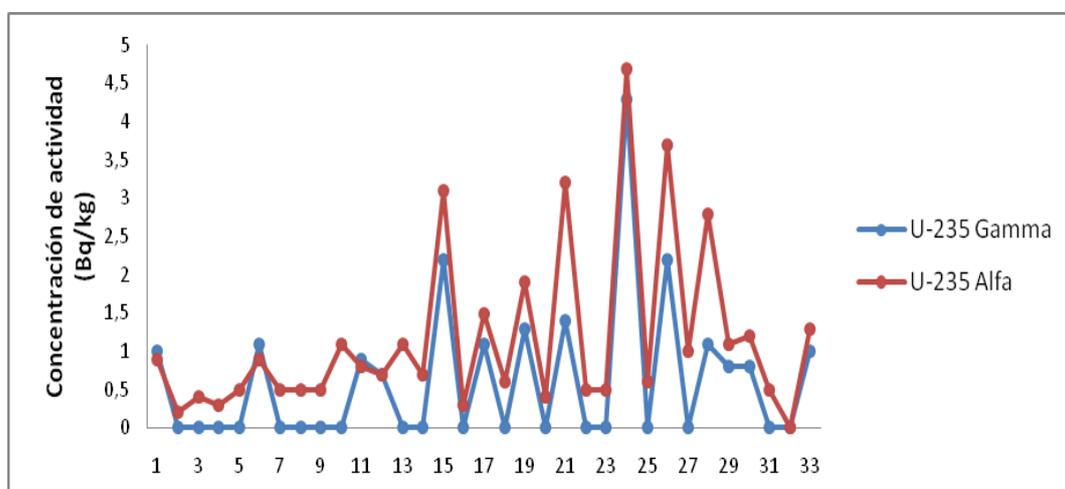


Figura 62. Concentración de actividad de ^{235}U (Bq/kg) en muestras de suelo mineral mediante las técnicas de espectrometría gamma y alfa.

Los resultados obtenidos están en consonancia con lo indicado por diversos autores (Langmuir, 1997; Eisbund, 1997).

Las concentraciones más elevadas de ^{238}U y ^{235}U se han obtenido para el punto 24, que se corresponde con la zona de Galdo (Viveiro), una muestra compuesta de esquisto/pizarra. Otros puntos con elevadas concentraciones de ^{238}U y ^{235}U son el 15 (San Clodio (Ortigueira), arena de playa), el 21 (Ribeiras do Sor (Mañón), gneises), 26 (Punta Roncadoria (San Ciprián), granito) y 28 (Playa A Marosa (Burela), granito). A la vista de estos resultados, no se aprecia una asociación entre las concentraciones de ^{238}U y ^{235}U y el tipo de suelo.

Como se puede observar, existe un paralelismo entre los resultados obtenidos por la técnica de espectrometría alfa y por la técnica de espectrometría gamma. Para concentraciones de actividad bajas (menores de 10 Bq/kg para ^{238}U y de 0,5 Bq/kg para ^{235}U) no se han obtenido resultados mediante la técnica de espectrometría gamma para las muestras de suelo mineral, ya que la AMD es superior a la concentración de actividad. Para muestras de suelo de baja actividad, como el caso de las mencionadas anteriormente, se empleará la técnica de espectrometría alfa para su determinación.

Para el resto de muestras existe una gran similitud en los resultados obtenidos. Se puede concluir que para muestras de suelo mineral con una concentración de actividad de ^{238}U y ^{235}U moderadamente alta (mayores de 10 y 0,5 Bq/kg, respectivamente) ambas técnicas de medida son adecuadas, si bien la medida por espectrometría alfa proporciona una menor incertidumbre y una menor AMD.

De la comparación de los resultados obtenidos mediante las técnicas de espectrometría gamma y espectrometría alfa, puede deducirse que ambas técnicas pueden complementarse ya que, para una muestra de suelo, puede realizarse como primera aproximación un análisis gamma, ya que es una técnica más rápida y podría dar una determinación cualitativa y cuantitativa de los isótopos de uranio presentes. En caso de no determinarse dichos isótopos por esta técnica, se optaría por realizar su determinación por la técnica de espectrometría alfa.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

- Se ha realizado la caracterización radiológica del suelo superficial de la costa norte de las provincias de A Coruña y Lugo, comenzando en el Faro Prioriño Chico, situado en el ayuntamiento de Ferrol, y terminando en el Faro de Ribadeo, localizado en el ayuntamiento del mismo nombre.
- Se ha establecido un método de toma de muestra de suelos superficiales partiendo de diversas normas españolas y europeas, facilitando la recogida y el tratamiento de las mismas.
- Se ha empleado la técnica de espectrometría gamma para la determinación de radionucleidos con la ayuda de tres geometrías diferentes, lo que permite abarcar distintos tipos de muestras de suelo en función de la cantidad del mismo (1, 15 ó 150 g aproximadamente).
- Se han estudiado las variaciones espaciales y temporales en las concentraciones de actividad de radionucleidos. Con los resultados obtenidos se ha realizado un tratamiento estadístico que ha permitido verificar las hipótesis de Oczowski (2001), corroborando así la existencia de diversos grupos de equilibrio dentro de las cadenas de desintegración de muestras de suelo.
- Se ha establecido un método radiológico para la determinación isotópica de uranio, empleando un ataque ácido con energía de microondas, una extracción con disolventes orgánicos para la eliminación de las trazas de hierro, una resina de intercambio iónico para la retención del uranio, y un proceso de electrodeposición que permite depositar los isótopos de uranio para su posterior medida mediante la técnica de espectrometría alfa.
- Se ha desarrollado la técnica de espectrometría alfa para la determinación isotópica de uranio, obteniendo valores de concentración de actividad para ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U en todas las muestras de suelo analizadas, con unas Actividades Mínimas Detectables muy bajas.
- Se han comparado las técnicas de espectrometría gamma y alfa, y se ha concluido que ambas pueden ser compatibles para la determinación de radioisótopos de uranio. La primera técnica es más inmediata y sencilla (medidas de 46-68 horas) y aporta información cualitativa acerca de la presencia o ausencia de uranio. La segunda es más lenta y engorrosa (dos semanas de preparación y una semana de medida), aunque proporciona información cuantitativa de ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U .

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- **AFNOR NF M 60-790-2.** "Energía Nuclear. Medida de la radiactividad en el ambiente. Suelo. Parte2: Guía para la selección de zonas para la toma, el transporte y la conservación de las muestras de suelo". NF M 60-790-2. Francia, 1998.
- **AFNOR NF M 60-790-3.** "Energía Nuclear. Medida de la radiactividad en el ambiente. Suelo. Parte3: Método para el pretratamiento de las muestras de suelo". NF M 60-790-3. Francia, 1998.
- **Al Hamarneh, I.; Wreikat, A. y Toukan, K.,** "Radioactivity concentrations of ^{40}K , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ radionuclides in Jordanian samples", *Journal of Environmental Radioactivity*, 67, 1, 53-67, 2003.
- **Alexander, W. R.; Shimmield, T. M.** "Microwave oven dissolution of geological samples: Novel application in the determination of natural decay series radionuclides". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters* 145 /4/ 201-210, 1990.
- **ANSI/IEEE 42.14-1991.** "Calibration and use of Germanium spectrometers for the measurement of gamma-ray emission rates of radionuclides", 1991.
- **ANSI/IEEE 325-1996.** "Standard Test Procedures for Germanium Detectors for Ionizing Radiation", 1996.
- **ASTM E 181-1993.** "Standard Test Methods for Detector Calibration and Analysis of Radionuclides", 1993.
- **ASTM C998-90.** "Standard Practice for Sampling Surface Soil for Radionuclides", 1995.
- **ASTM C999-90.** "Standard Practice for Soil Sample Preparation for the Determination of Radionuclides", 2000.
- **Bergeijk, K.E.; Van-Noordijk, H.; Lembrechts, J.; Frissel, M.J.** "Influence of pH, soil type and soil organic matter on soil to plant transfer of radiocaesium and strontium as analyzed by a non parametric method". *Journal of Environmental Radioactivity*, 15, 275-286, 1992.
- **Blumenthal, B.; Sellers, K. and Koval, M.** "Thallium and Thallium compounds" en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". Ed. Seidel, A., Hoboken, New Jersey, 2007.
- **Brina, R., and Miller, A. G.** "Direct Detection of Trace Levels of Uranium by Laser-induced Kinetic Phosphorimetry", *Analytical Chemistry*, 64:1413-1418, 1992.
- **Browne, E. y Firestone, R. B.** "Table of radioactive isotopes" John Wiley & Sons Ltd. New York, 2002.

- **Bunzl, K.;** Capítulo 6: "Radioactivity in the Soil-Plant System", en "Handbook of Processes and Modeling in the Soil-Plant System". Editores D.K. Benbi y R. Nieder. Food Products Press and The Haworth Reference Press, Binghamton, New York, 2003.
- **Buol, S. W.; Hole, F.D.; McCracken, R.W.** "Soil Genesis and Classification". 4th ed. Iowa State Univ. Press, Ames, 1997.
- **Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J.** "Química Analítica Cuantitativa", 11ª edición. Paraninfo. Madrid, 1983.
- **Casella, V. R.; Bishop, C. T.; Glosby, A. A.; Phillips, C. A.** "Anion Exchange Method for the Sequential Determination of Uranium, Thorium and Lead-210 in Coal and Coal Ash". Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 62, No 1-2, 257-266, 1981.
- **CEEM.** "The Science of the Total Environment", Vol. 264, Nº1-2, 2001.
- **CSN 1.3-2003.** "Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental". Colección Informes Técnicos 11.2003. Procedimiento 1.3., 2003.
- **CSN 1.4- 2004.** "Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma". Colección Informes Técnicos 11.2004. Procedimiento 1.4., 2004.
- **Currie, L. A.** "Limits for qualitative detection and quantitative determination". Analytical Chemistry, 40, 586, 1968.
- **Cuttell, J. C.** "The application of uranium and thorium series isotopes to the study of certain British aquifers. Tesis, University of Birmingham, UK, 1983, citado en Applied Isotope Hydrogeology: A Case Study in Northern Switzerland. Editado por Pearson, F.J.; Balderer, W.; Loosli, H.H.; Lehmann, B.E.; Matter, A.; Peters, T.; Schmassmann, H.; Gautschi, A. Elsevier, 1991.
- **Daza, M. J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F.** "Efficiency calibration of a HPGe detector in the [46,54-2000] KeV energy range for the measurements of environmental samples". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A, 470 520-532, 2001.
- **Eisebund, M.;** "Environmental Radioactivity", Academic Press, Inc., Harcourt Brace Javanovich, Publishers, 1987.
- **Eisebund, M.; Gesell, T.** "Environmental Radioactivity", 4th edition, Academic Press, San Diego, 1997.
- **Ejercicio Interlaboratorios CSN-CIEMAT.** Cenizas de alimentos. Madrid, 2010.
- **EPA-3052 Method.** "Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices". Environmental Protection Agency, 1996.

- **Firestone, R. B. y Ekström, L. P.** "Table of Radiative Isotopes" (ToRI): <http://ie.lbl.gov/toi/> último acceso 21/03/2012.
- **Fisenne, I.M.; Perry, P. M. y Welford, G. H.**, "Determination of uranium isotopes in human bone ash". *Analytical Chemistry*, 52, 777, 1980.
- **Freitas, A. C. y Alencar, A. S.**, "Gamma dose rates and distribution of natural radionuclides in sand beaches- Ilha Grande, Southeastern Brazil, *Journal of Environmental Radioactivity*, 75, 2, 211-223, 2004.
- **Frissel, M.; Noordijk, H. and Van Bergeijk, K. E.**; "The impact of extreme environmental conditions, as occurring in natural ecosystems, on the soil-to-plant transfer of radionuclides". In "Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments. Editors G. Desmet, P. Nasimbeni and M. Belli. London, 40-47, 1990.
- **García-Talavera, M.; Laedermann, J. P.; Décombaz, M.; Daza, M. J.; Quintana, B.** "Coincidence summing corrections for the natural decay series in γ -ray spectrometry". *Journal of Radiation and Isotopes*, 54, 769-776, 2001.
- **Gascó Leonarte, C.; Antón Mateos, M. P.** "Cálculo de la Incertidumbre Asociada al Recuento en Medidas de Radiactividad Ambiental y Funciones Basadas en ella". *Procedimiento Práctico. Informes Técnicos Ciemat*. 1995.
- **Genie™ 2000 3.0** "Customization Tools Manual". Canberra Industries, Inc. 2004.
- **Gerzabek, M. H.; Strebl, F.; Ehlken, S. and Kirchner, G.**; "Radioactivity in the Soil-Plant System", *Handbook of Processes and Modeling in the Soil-Plant system*. Editor D. K. Benbi and R. Nieder. USA, 2003.
- **Gilmore, G.; Hemingay, J.** "Practical Gamma-Ray Spectrometry", chapter 3: *Semiconductor Detectors for Gamma-Ray Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd., England, 1995.
- **Gruppen K.; Schwartz, B.** "Particle Detectors", Cambridge University Press, 2008.
- **Guillaumont, R. and Trubert, D.**; "One Hundred Years After Discovery of Radioactivity". *Special Issue of Radiochimica Acta*, Oldenbourg, 44, 1996.
- **Hallstadius, L.** "A method for the electrodeposition of actinides". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223, 2-3, 266-267, 1984.
- **HASL-300.** "Isotopic determination of plutonium, uranium and thorium in water, soil, air and biological tissue". Harley, J. H.. *Procedures Manual U.S. Atomic Energy Commission*, 1972.
- **HASL-300.** "The Procedures Manual of the Environmental Measurements" *Laboratory U.S. Department of Energy*. 28th Edition, 1997.

-
- **Holm, E.; Rioseco, J.; García-León, M.** "Determination of Tc-99 in environmental samples". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 23,204-207, 1984.
 - **Howard, B.J.; Desmet, G.** "Relative effectiveness of agricultural countermeasure techniques". Science of the Total Environment (Special Issue) 137:1-315, 1993.
 - **IAEA.** "Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and their Remediation: Twenty Years of Experience". Report of the Chernobyl Forum Expert Group "Environment". Viena, 2006.
 - **IAEA-CU-2009-03.** World-wide open proficiency test. IAEA Reference Material Group. International Atomic Energy Agency. Seibersdorf-Austria, 2009.
 - **ISO/DIS 10381-1.** "Soil Quality-Sampling-Part 1: Guidance on the design of sampling programmes", 1995.
 - **ISO/DIS 10381-2.** "Soil Quality-Sampling-Part 2: Guidance on sampling techniques", 1995.
 - **ISO 85-543.** "Radiation protection-Measurement of radioactivity in the environment-soil", 1999.
 - **ISO 11929-7.** "Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements- Part 7: Fundamentals and general applications", 2005.
 - **ISO 18589-3.** "Measurement of radioactivity in the environment-Soil-Part 3: Measurements of gamma-emitting radionuclides", 2007.
 - **ISO/IEC 98-3.** "Guide to the expression of uncertainty in Measurement". Switzerland, 2008.
 - **Ivanovich, M.; Murray, A.** "Capítulo: Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences". Spectrometric methods. Editorial M. Ivanovich y R.S. Harmon. Oxford, Clarendon Press 127-173, 1985.
 - **Jackson, M. L.** "Análisis químicos de suelos". Editorial Omega S.A., Barcelona 1982.
 - **Jia, G.; Torri, G.; Ocone, R.; Di Lullo, A.; De Angelis, A. and Boschetto, R.** "Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by alpha-spectrometry and the fate of thorium in water". Applied Radiation Isotopes, 66, 1478. 2008.
 - **Kaye, G.W.C & Laby, T.H.** "Tables of Physical and Chemical Constants", 14th. Edition, Longman Press, 1973.
 - **Kleinknecht, K.** "Detectors for Particle Radiation". Cambridge University Press, 1998.

-
- **Langmuir, D.;** "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
 - **Larivière, D. y Guèrin.;** "Natural Radioactivity", Radionuclides in the Environment. Editor David A. Atwood (University of Kentucky, Lexington, KY). John Wiley & Sons Ltd. USA, 2010.
 - **Lariviere, D.; Taylor, V.F.; Evans, R. D. y Cornett, R. J.** "Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry". Spectrochimica Acta B 61 (8) 877-904, 2006.
 - **Lee, S. H.; La Rosa, J.; Gastaud, J.; Povinec, P. P.** "The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 263, 2, 419-425, 2005.
 - **Lide, D. R.** (Editor). "Handbook of Chemistry and Physics", 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
 - **Lima,E.;** "Cesium", Radionuclides in the Environment. Editor David A. Atwood (University of Kentucky, Lexington, KY). John Wiley & Sons Ltd. USA, 2010.
 - **Llauradó, M.; Vidal, M.; Rauret,G.; Roca,C.; Fons,J. y Vallejo, V.R.** "Radiocaesium behaviour in mediterranean conditions". Journal of Environmental Radioactivity 23, 81, 1994.
 - **Long, L.**"Lead Isotopes ", in "Encyclopedia of Geochemistry". Editors. C.P. Marshall and R.W. Fairbridge, Kluwer Academic Publishers, 1999.
 - **Luksiene, B.; Druteikiene, R.; Gvozdaite, R. y Gudelis, A.** "Comparative analysis of ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^{40}K spatial distributions in the top soil layer at the Baltic coast", Journal of Environmental Radioactivity, 87, 3, 305-314, 2006.
 - **Markich, S. J.** "Uranium Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems: An Overview. The Scientific World Journal, 2, 707-729, 2002.
 - **Mietelsky, J. W.** "Anthropogenic Radioactivity", Radionuclides in the Environment. Editor David A. Atwood (University of Kentucky, Lexington, KY). John Wiley & Sons Ltd. USA, 2010.
 - **Milton G. M; Kramer, S. J.; Deal, R. J. E.; Earle,E. D.** "Ultra Trace Analysis of Acrylic for ^{232}Th and ^{238}U Daughters. Applied Radiation and Isotopes". Vol. 45. No. 5. pp. 539-547, 1994.

-
- **Murray A. S. y Aitken M. J.** "The measurements and importances of radioactive disequilibria in TL samples". Journal of the European Study Group on Phys., Chem., Biol., and Math. Tech. Applied to Archaeology, PACT 6:155-169.1982
 - **Murray A. S. y Aitken M. J.** "Analysis of low-level natural radioactivity in small mineral samples for use un thermoluminescence dating, using high-resolution gamma spectrometry. Appl. Radiation and Isotopes 39-145-158, 1988.
 - **NCRP-94.** "Exposure of the Population of the United States and Canada from Natural Background Radiation". Bethesda, MD (USA), 1987, 217.
 - **Oczkowski, H. L.** "Gamma spectrum analysis for environmental nuclides". Journal on Methods and Applications of Absolute Chronology. Geochronometria, Vol. 20, pp 39-44 (2001).
 - **Plant, J.; Simpson, P. R.; Smith, B.; Windley, B. F.** "Uranium ore deposits-products of the radioactive earth". Reviews in Mineralogy 38, 255-319, 1999.
 - **Porta, J.; López-Acevedo, M. y Roquero C..** "Edafología para la agricultura y el medio ambiente". Ed. Mundi-Prensa, Madrid, 1994.
 - **Saidou, B. F.; Laedermann, J.-P.; M. G. Kwato Njock, M. G. y Froidevaux,P.** "A comparison of alpha and gamma spectrometry for environmental natural radioactivity surveys," Applied Radiation and Isotopes, vol. 66, pp. 215-222, 2008.
 - **Seddeek, M.K.; Badram, H. M., Sharshar, T. y Elnimr, T.** "Characteristics, spatial distribution and vertical profile of gamma-ray emitting radionuclides in the coastal environment of North Sinai", Journal of Environmental Radioactivity, 84, 1, 21-50, 2005.
 - **Talvitie, N. A.** "Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination". Analytical Chemistry, 44 (2), 280-283, 1972.
 - **Tsoufanidis, N.; Landsberger, S.** "Measurement and detection of radiation", chapter 5: Gas-Filled detectors. Taylor and Francis Group, Florida, 2011.
 - **UNE 73311-1.** "Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad ambiental. Parte1: suelos, capa superficial",2002.
 - **UNE 73311-5.** "Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad ambiental",2002.
 - **UNE 73350-1.** "Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 1: Espectrometría gamma con detectores semiconductores". AENOR, Mayo, 2003.

- **UNE 73350-2.** "Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 2: Espectrometría alfa con detector". AENOR, diciembre, 2003.
- **UNSCEAR.** "UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes", New York, 2000.
- **Vandenhove, H. and Hurtgen, C.** "Uranium", Radionuclides in the Environment. Editor David A. Atwood (University of Kentucky, Lexington, KY). John Wiley & Sons Ltd. USA, 2010.
- **Vera Tomé, F.** "Yields and Losses at Each Step in Preparing Uranium and Thorium Samples for Alpha Spectrometry". Applied Radiation and Isotopes. Vol. 45. No. 4. pp. 449-452, 1994.
- **Walling, D.E.; Collins, A.L. and Sickingabula, H.M.** "Using unsupported lead-210 measurements to investigate soil erosion and sediment delivery in a small Zambian catchment". Geomorphology, 52, 193-213, 2003.
- **Wallner, G.; Wagner, R. y Kitzberger, C.** "Natural radionuclides in Austrian mineral water and their sequential measurement by fast methods. Journal of Environmental Radioactivity, 99, 1090, 2008.
- **Wolf, S.F.** "Reviews in mineralogy and geochemistry", 38, 623, 1999.