



DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y  
NUCLEAR

# **Medidas de $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ en Espectrometría de Masas con Acelerador de Baja Energía en el Centro Nacional de Aceleradores**

Memoria presentada para obtener el

Título de Doctor.

Presenta:

Santiago Padilla Domínguez

Directores:

Manuel García León

José María López Gutiérrez

Sevilla, 2015



**Medidas de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en  
Espectrometría de Masas con  
Acelerador de Baja Energía en el  
Centro Nacional de Aceleradores**







MANUEL GARCÍA LEÓN, Catedrático de Universidad del departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla

y

JOSÉ MARÍA LÓPEZ GUTIÉRREZ, Profesor titular del departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICAN: que la presente memoria titulada “Medidas de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en Espectrometría de Masas con Acelerador a Bajas Energías en el Centro Nacional de Aceleradores”, ha sido realizada bajo nuestra dirección conjunta, por Santiago Padilla Domínguez para optar al grado de Doctor.

Para que así conste, y en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente documento.

Sevilla, a 3 de julio de 2015

Manuel García León

José María López Gutiérrez





# Agradecimientos

A lo largo de todos estos años en los que se ha llevado a cabo la realización de esta tesis, han sido muchas las personas que en mayor o menor medida, han contribuido al aprendizaje, desarrollo y consecución de la misma. A todos ellos no tengo más que agradecerles su ayuda y apoyo durante todo este tiempo.

En primer lugar me gustaría dar todo mi agradecimiento a Manuel García León, director del grupo y codirector de este trabajo y a José María López Gutiérrez, también codirector, verdaderos precursores de este trabajo y las personas que pusieron en mí toda su confianza y apoyo durante estos años, dando el resultado que se describe en esta memoria. Gracias por ayudarme a conocer el funcionamiento de un sistema de espectrometría de masas con acelerador, por la enorme paciencia que han tenido conmigo ante mis preguntas y dudas, por todas vuestras enseñanzas y vuestra comprensión en todo este recorrido.

A Elena Chamizo, Javier Santos y José Manuel Gómez. Gracias por ayudarme a solucionar todos los problemas con los que me iba encontrando cuando estaba realizando las medidas con SARA. Gracias por enseñarme como tenía que actuar en los momentos en que no sabía cómo continuar y por hacerme entender más a SARA con vuestros conocimientos. Gracias por vuestros ánimos cuando veíais con cara de desesperado. Continuaré exprimiendo y aprovechando vuestro saber y, como no, aprendiendo el máximo de vosotros.

A Rafael García-Tenorio y Guillermo Manjón, del departamento Física Aplicada II de la Facultad de Arquitectura, lugar en el que he dado mis primeros pasos en esto de la investigación. Gracias por enseñarme que en muchas ocasiones viene bien equivocarse, ya que se aprende más de los errores que de los aciertos.

A Juan Ignacio, Isabel, Lidia y Juan, también componentes del grupo y grandes compañeros en el laboratorio y fuera de él. Gracias por hacer más ameno el largo trabajo en el laboratorio de la preparación de las muestras. A Nacho Vioque, Juan Mantero, Inma Díaz y Pepe Díaz, también grandes compañeros en mis primeros años, en la escuela de arquitectura, en los que empecé en la aventura de realizar una tesis doctoral.

A mis amigos en Sevilla y compañeros del CNA, Begoña, Juanpi, Simona, Ziad, José, Killian y Cristina, por todos esos buenos ratos que hemos compartido, por todas las discusiones, desayunos, comidas, cenas, barbacoas, viajes, tardes en el mercado, noches en el Salvador y demás templos de sabiduría de la ciudad. Por todo su apoyo, sus consejos e incluso sus intervenciones, que sin duda me ayudaron en todo momento. Gracias por todos estos años, por todo lo vivido juntos y lo que nos queda.

A Susan Ivy-Ochs, Marcus Christl, Johannes Lachner y Arnold Müller, por todas las veces que compartieron conmigo toda su experiencia en la preparación de muestras y sobre el TANDY en el ETH de

Zürich y por las tardes en el Bistro después del trabajo. A Susan le debo todo lo aprendido sobre el tratamiento de las muestras y la capacidad de la toma de decisiones en el laboratorio. Gracias a su enorme paciencia ante mis preguntas y mis porqués y todas sus respuestas.

A José Miguel Nieto, profesor del departamento de Geología de la Universidad de Huelva, Theodoros Karampaglidis, doctorando en el CENIEH (Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana) de Burgos, Luís Iglesias y Francisco Medina, doctorando y profesor, de la Universidad Rovira y Virgili (Tarragona), José Luís Leganés (ENRESA), Rwan Mudiyansele y Thomas Boski de la Universidad do Algarve (Portugal) y a Darío Rodrigues y Guillermo Martí, Comisión Nacional de Energía Atómica (Buenos Aires, Argentina). Gracias a todos ellos por el aporte de las muestras, por ofrecerme toda la información necesaria sobre las mismas y por todas las explicaciones tanto por mail, teléfono y Skype, que han dado todo el fruto para la realización de esta tesis. Gracias por introducirme en el mundo de la datación por exposición de superficie, tasas de denudación, reciclado de material en volcanes y centrales nucleares.

A toda mi familia, en especial mis padres Isabel y Antonio, mis hermanos José Antonio e Israel y Rosario. Gracias a todos por su apoyo incondicional, por su paciencia en todo este tiempo y sobre todo porque siempre han creído en mí y siempre han estado ahí todos sin exclusión. A Julia, Carmen, Elena y Daniel, porque ellos son el futuro y espero que éste sea en la ciencia. Quizás no hay suficientes palabras de agradecimiento para tus seres más queridos.

A todos mis amigos de Moguer, Ismael, Ale, Mario, Rocío, Inma, Juanlu... y un largo etcétera que necesitaría un capítulo más. Gracias a todos por su amistad, por todos los momentos que hemos pasado juntos, la gran mayoría buenos, por permitirme el que siempre pueda contar con vosotros y por apoyarme siempre. A todos a los que conocí en zürich, Mariángeles, Juanra, Rosa, Marta, Mónica, Santos y Andreas, porque hicieron que me sintiera como en casa en los seis meses que duró mi estancia en Zürich y porque en poco tiempo se puede conocer a mucha gente y crear una gran amistad. Todos ellos forman también parte de esta tesis.

A todos ellos muchas gracias.

*A mis padres*



# Índice

<b>1.- Introducción</b> .....	3
Overview .....	7
<b>2.- Espectrometría de Masas con Acelerador</b> .....	13
2.1.- Espectrometría de masas (MS) .....	13
2.2.- Espectrometría de masas con acelerador (AMS) .....	15
2.2.1.- Principios de espectrometría de masas con aceleradores .....	15
2.2.2.- Fuente de iones .....	16
2.2.3.- Analizador de masas de baja energía .....	17
2.2.4.- Acelerador .....	18
2.2.5.- Analizador de masas de alta energía .....	20
2.2.6.- Sistemas de detección final .....	21
2.2.7.- Proceso de medidas en AMS .....	24
2.3.- Descripción de SARA .....	24
2.3.1.- Zona de baja energía .....	26
2.3.2.- Acelerador .....	29
2.3.3.- Zona de alta energía .....	30
2.3.4.- Estudio del tamaño de haz de $^{27}\text{Al}$ .....	34
<b>3.- Origen y Distribución de <math>^{10}\text{Be}</math> y <math>^{26}\text{Al}</math> en la Naturaleza</b> .....	39
3.1.- Introducción .....	39
3.2.- Producción de radionúclidos cosmogénicos .....	40
3.2.1.- $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ meteórico .....	42
3.2.2.- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ in situ .....	44
3.3.- Aplicaciones .....	45
<b>4.- Optimización de la Medida de <math>^{26}\text{Al}</math> en SARA. Procedimientos Radioquímicos</b> .....	51
4.1.- Introducción .....	51
4.2.- Optimización de la medida de $^{26}\text{Al}$ en SARA .....	52
4.2.1.- Medidas de la transmisión en función de la presión de stripper .....	54
4.2.2.- Obtención de recta de calibrado .....	56
4.2.3.- Medidas del valor del fondo en función de la presión de stripper .....	58

4.2.4.- Conclusiones .....	61
4.3.- Optimización de la corriente en muestras blanco .....	62
4.3.1.- Dependencia de la corriente de haz con el metal de mezcla y su proporción .....	63
4.3.1.1.- Medidas en TANDY .....	63
4.3.1.2.- Medidas en SARA .....	70
4.3.2 Optimización para la medida de $^{10}\text{Be}$ en SARA.....	74
4.3.4.- Conclusiones .....	76
4.4.- Procedimientos radioquímicos.....	77
4.4.1.- Procedimiento radioquímico para $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ meteórico en sedimentos.....	78
4.4.2.- Procedimiento radioquímico para $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ “in situ” en cuarzo.....	83
4.4.3.- Procedimiento radioquímico para $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de filtros de aerosoles..	87
4.4.3.1.- Procedimiento radioquímico para la extracción de $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de filtros de aerosoles en centro urbano .....	91
4.4.4.- Estudios de la variación y estabilidad de la corriente de haz con la temperatura de calcinación y el uso de coprecipitantes .....	96
4.5.- Conclusiones.....	100
<b>5.- Medidas de <math>^{10}\text{Be}</math> y <math>^{26}\text{Al}</math> en muestras ambientales y de interés en la industria nuclear.</b>	<b>105</b>
5.1.- Introducción .....	105
5.2.- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de cuarzo.....	106
5.2.1.- Procesado de la muestra en nuestro laboratorio.....	108
5.2.2.- Procesado de segunda alícuota.....	114
5.3.- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla. ....	119
5.4.- $^{10}\text{Be}$ meteórico en muestras de sedimentos del río Guadiana. Cálculo de la tasa de denudación .....	133
5.4.1.- Método de Balance de Sedimentos ( <i>Sediment Budget Method</i> ) .....	133
5.4.2.- Tasa de denudación mediante la medida de $^{10}\text{Be}$ en muestras de sedimentos del río Guadiana .....	136
5.5.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de interés en la industria nuclear.....	145
5.5.1.- $^{10}\text{Be}$ en resinas intercambiadoras de iones de centrales nucleares .....	147
5.5.2.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de dawsonitas de Cu y Ag e hidrotalcitas .....	149
5.6.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de sedimentos marinos y rocas volcánicas.....	153
5.6.1- Estudio del reciclado de material cortical durante la subducción de la placa de Nazca mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Acelerador.....	154
<b>6.- Conclusiones .....</b>	<b>165</b>
Conclusions .....	169
Bibliografía .....	173

# **Capítulo 1**

## **Introducción**





# Introducción

Los radionucleidos cosmogénicos de periodo de semidesintegración grande se encuentran en la naturaleza a niveles traza, lo cual hace que su medida sea realmente difícil. El hecho de que en la técnica de espectrometría de masas convencional sea muy difícil la discriminación entre el radionúclido que se desea medir y su interferente, hacía necesario el diseño y construcción de un nuevo sistema de espectrometría de masas que cumpliera con estas expectativas.

La Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS) es una técnica para la determinación de cantidades traza de radionúclidos de periodo de semidesintegración grande, en la que un acelerador de partículas generalmente electrostático de tipo tándem se acopla a un espectrómetro de masas que contiene los elementos convencionales para el transporte y la selección de iones en función de su masa y energía, de tipo magnético y electrostático. La concentración de los radionúclidos de interés se mide mediante la identificación y recuento de los iones con técnicas de detección nuclear que se pueden usar ya que los iones viajan a energías del orden del MeV/nucleón. La concentración del radionúclido problema se puede determinar, comparando el número de cuentas que llega al detector con la corriente de iones del núcleo estable, ya que en AMS la medida es de carácter relativo. Los principales atributos de la técnica estriban en la alta sensibilidad, casi una selectividad total y un amplio rango de medida de la concentración del radionúclido. El desarrollo del AMS ha aumentado la sensibilidad de detección en varios órdenes de magnitud con respecto al espectrómetro de masas convencional. Los interferentes isobáricos y moleculares, además, pueden ser separados casi completamente.

En los años 70 comenzaron a instalarse los primeros espectrómetros de masas con acelerador tipo tándem, con la finalidad principal de la medida de  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5730$  a), en pequeñas muestras con aplicaciones desde datación arqueológica a estudios de cambio climático. Pronto se vio su potencial para la utilización del sistema para otros radionúclidos, y aplicaciones tan diversas como la Física Nuclear Básica, Astrofísica, Ciencia de los Materiales, Biomedicina, Geología y todas las ciencias ambientales y paleoambientales; por lo que el uso de AMS se extendió a radionúclidos como  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 1,51 \times 10^6$  a),  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 7,17 \times 10^5$  a) y  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 3,01 \times 10^5$  a) y también isótopos pesados como  $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 1,57 \times 10^5$  a),  $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 24360$  a), y otros radionúclidos de Pu.

El alto coste de la técnica de AMS de alta energía (3-14 MV), ha impedido su implantación en muchos laboratorios a nivel mundial. A lo largo de estos años la evolución del AMS ha ido enfocada a la obtención de la máxima viabilidad de las medidas de estos radionúclidos, en sistemas de baja energía, es decir aquellos sistemas en los que la tensión de terminal del acelerador está sistemáticamente por debajo de 1 MV. En 1999 se diseña y construye, por parte del grupo de Física de Partículas del ETH de Zúrich, el primer AMS de Baja Energía (TANDY), con un voltaje del terminal de 600 kV y un área de  $4,5 \times 6,5$  m<sup>2</sup>, siendo el principio de este tipo de sistemas AMS.

En 2005 el Centro Nacional de Aceleradores (CNA), adquiere un sistema de Espectrometría de Masas con Acelerador de Baja Energía de 1 MV de voltaje de terminal denominado SARA (Spanish Accelerator for Radionuclides Analysis), desarrollado por la empresa High Voltage Engineering Europe (Amersfoort, Holanda), ocupando un área de  $3.8 \times 6.3 \text{ m}^2$ .

La adquisición de SARA ha permitido la implantación de la técnica de AMS en España mediante el desarrollo de distintas Tesis Doctorales sobre el uso de dicho sistema para las medidas de distintos radionúclidos en muestras de interés ambiental. Con esta Tesis completamos los estudios previamente hechos introduciéndonos en la medida de los radionúclidos  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ .

El  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  son radionúclidos muy utilizados en diversas ciencias. El  $^{10}\text{Be}$  es una herramienta muy útil en geología y geocronología, ya que es un trazador muy importante en la tierra. Es utilizado para el conocimiento en el modelado y transformación de paisajes, en estudios de variaciones del clima, cambios en el flujo la radiación cósmica, datación de rocas (junto a  $^{26}\text{Al}$ ), tasas de erosión y denudación en superficies y sedimentos, estudio de su producción en la atmósfera y en superficies y su posterior distribución, en estudios del reciclado de sedimentos en volcanes y también en residuos de la industria nuclear. Por otra parte, debido a su producción en la tierra, el  $^{26}\text{Al}$  es también utilizado para la datación de rocas y sedimentos y en la datación de superficies junto a  $^{10}\text{Be}$  y en estudio de rocas lunares y meteoritos. Además, en las últimas décadas, el  $^{26}\text{Al}$  se utiliza en Biomedicina, ya que se utiliza como trazador en el metabolismo de seres vivos. Estudios de su absorción por riñones y cerebro ha conllevado su uso en investigación de enfermedades como disfunciones renales o incluso la enfermedad de Alzheimer.

La importancia de estos dos radionúclidos requería de su estudio y aprendizaje en el Centro Nacional de Aceleradores. Anteriormente, en las instalaciones del CNA se probó la capacidad del AMS de baja energía para detectar  $^{26}\text{Al}$  en los test de aceptación que se llevaron a cabo después de su instalación. Hasta ahora, sin embargo, con esta Tesis se ha llevado a cabo el trabajo de optimización de las medidas de  $^{26}\text{Al}$  en el sistema y el desarrollo de la radioquímica asociada para el aislamiento y obtención de ambos radionúclidos en diferentes tipos de muestras. Estos puntos son los objetivos principales de esta Tesis Doctoral.

Con la obtención de estos conocimientos se contribuirá la apertura de nuevas líneas de investigación tanto del grupo de Física Nuclear Aplicada como en el CNA y a su vez, a tener la posibilidad de realizar medidas rutinarias, de sendos radionúclidos, de otros grupos de investigación en el Centro Nacional de Aceleradores.

El desarrollo de esta Tesis Doctoral se muestra en esta memoria dividida en 6 capítulos. En el **capítulo 2**, se realiza un esbozo de una de las primeras preguntas que nos podemos realizar al leer las líneas anteriores. ¿Qué es un sistema de Espectrometría de Masas con Acelerador? En este capítulo se realiza una disertación de los elementos del sistema y funcionamiento de este tipo de sistemas y posteriormente una descripción del sistema de AMS del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla (SARA), dividiendo el relato en tres partes: zona de baja energía, acelerador y zona de alta energía, en el que se describen los elementos y lentes que conforman el sistema.

La producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en la tierra es similar. Los rayos cósmicos inciden en la tierra produciéndose reacciones nucleares de espalación, en la atmósfera ( $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  “meteórico”) y en la superficie de la tierra, concretamente en cuarzo ( $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  “in situ”). En el **capítulo 3** se

realiza una descripción de la producción y distribución de ambos radionúclidos en la tierra, y sus aplicaciones en diferentes ciencias.

En el **capítulo 4** se realiza una descripción detallada del trabajo realizado para llevar a cabo la optimización del sistema para la medida de  $^{26}\text{Al}$ , consistiendo en la obtención de la transmisión del haz después del proceso de stripping, las medidas de diferentes estándares para la obtención de la recta de calibrado y las medidas de los valores de fondo, para los estados de carga +1 y +3. A su vez se ha realizado un estudio de la variación de la corriente respecto a la matriz de metal y su concentración, con la que se mezcla la muestra y comparación con TANDY. Posteriormente se describen los procesos radioquímicos utilizados para la determinación de las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en diferentes tipos de muestra, dependiendo de si el radionúclido ha sido producido en la atmósfera (meteórico) o en la superficie (in situ). Finalmente se realizan estudios de variación de la corriente obtenida dependiendo de la temperatura de calcinación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del efecto en la corriente del uso de coprecipitantes en la obtención de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , comparando los sistemas SARA Y TANDY.

En el **capítulo 5** se realizan la determinación de las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , en diversos tipos de muestra. Por ejemplo, en muestras de cuarzo las concentraciones medidas en SARA son comparadas por las ya obtenidas por el laboratorio SUERC en las mismas. En este tipo de muestras, nos centraremos en la implantación y optimización del proceso radioquímico en nuestro laboratorio. El  $^{26}\text{Al}$  en la atmósfera no está muy estudiado, por lo que con el objetivo de aportar nuevos datos sobre  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , se han extraído sendos radionúclidos de filtros de aerosoles atmosféricos, ofreciendo sus ratios y concentraciones en una estación a nivel del mar, medias latitudes y en la ciudad de Sevilla y su correlación con las condiciones climáticas. El  $^{10}\text{Be}$  meteórico se mide en muestras de sedimentos del río Guadiana, con cuyos resultados obtendremos la tasa de denudación (erosión), en el estuario y será comparado con la tasa de denudación obtenida por el método del balance de sedimentos. Con respecto a la industria nuclear, se ha determinado  $^{10}\text{Be}$  en muestras de resinas intercambiadoras de iones de centrales nucleares, por las que se han hecho pasar aguas residuales de este tipo de industrias, obteniendo las concentraciones de este radioisótopo adsorbido por las resinas. A su vez, también se han tratado muestras de dawsonitas e hidrotalcitas, para comprobar la capacidad de estos tipos de materiales para la adsorción selectiva de  $^{10}\text{Be}$  en aguas residuales de una central nuclear. Las muestras de dawsonitas e hidrotalcitas y resinas fueron aportadas por ENRESA. En este mismo capítulo se hace una descripción del estudio sobre el  $^{10}\text{Be}$  reciclado de los sedimentos del fondo marino que han erupcionado en diversos volcanes en la cordillera de los Andes, midiendo  $^{10}\text{Be}$  en las muestras de cenizas volcánicas en el sistema SARA del Centro Nacional de Aceleradores.

Finalmente en el **capítulo 6** se exponen las conclusiones obtenidas en el trabajo realizado en la optimización de  $^{26}\text{Al}$  y las medidas realizadas para ambos isótopos en los distintos tipos de muestras analizadas.



# Overview

Cosmogenic radionuclides with long half-life are located in the nature at trace levels, therefore, their measurement is really difficult. Being that the conventional Mass Spectrometry is not able to distinguish between the radionuclide and its isobar, the design and the setting up of a new system was needed.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS) is a technique adopted to measure radionuclides with a large half-life at trace levels, where a tandem electrostatic particles accelerator is coupled to a mass spectrometer, which has magnetics and electric elements to carry and select the ions by mass and energy. Isotopes are identified and counted with nuclear detection techniques, which can be used because the ions' energy is around 1 MeV/nucleon. The concentration of the problem isotope can be determined comparing the counts which are reaching the detector with the stable ions current, because the measurement has a relative character in AMS. The main features of the technique are the high sensitivity, almost a total selectivity and a great range of measurement of the isotope concentration. The development of the AMS has increased the detection sensitivity of several orders of magnitude with respect to the conventional Mass Spectrometry. Furthermore, the isobar and molecular interference can be separated almost totally.

The first tandem accelerator mass spectrometers began to be installed during the 70's with the main aim of  $^{14}\text{C}$  measurement ( $T_{1/2} = 5730 \text{ y}$ ) in small samples, with applications in archaeological dating or climatic changes studies. It was quickly checked the great potential of such a system to the measurement of other radionuclides and other applications like Basic Nuclear Physics, Astrophysics, Material Sciences, Biomedicine, Geology, Environmental and Palaeoenvironmental Sciences; therefore the use of the AMS was extended to both the light radionuclides such as  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 1,51 \times 10^6 \text{ y}$ ),  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 7,17 \times 10^5 \text{ y}$ ) and  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 3,01 \times 10^5 \text{ a}$ ) and the heavier ones like  $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 1,57 \times 10^5 \text{ a}$ ),  $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 24360 \text{ a}$ ) and other Pu's isotopes.

The high cost of High Energy AMS technique (3-14 MV) stopped its setting up in laboratories around the world. Over the years, the evolution of the AMS has been focused on the viability of radionuclides measurements in low energy systems, whose terminal voltage is lower than 1 MV. In 1999, the Particle Physics group of ETH Zürich designed and built up the first Low Energy AMS (TANDY), with a terminal voltage of 600 kV and an area of  $4,5 \times 6,5 \text{ m}^2$ , being the beginning of this kind of systems.

In 2005, the Accelerators National Center (CNA) in Seville purchased a Low Energy AMS system built by High Voltage Engineering Europe, with 1 MV terminal voltage and a  $3.8 \times 6.3 \text{ m}^2$  area named SARA (Spanish Accelerator for Radionuclides Analysis).

SARA installation has allowed the implantation of the AMS technique in Spain through the development of several Doctoral Thesis centered on the use of the system for the measurements

of distinct radionuclides in environmental samples. With this thesis, the studies which has been performed so far are completed, introducing the measurements of  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  radionuclides.

Both  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  find application fields in several Sciences.  $^{10}\text{Be}$  is a powerful tool very used in Geology and Geochronology, because it's a very important tracer on the Earth. It's used to investigate the shaping and the transformations of landscapes, weather variations, changes in the cosmic rays flux, rocks dating (together with  $^{26}\text{Al}$ ), the erosion and denudation rates in surfaces and sediments, its productions in the atmosphere and subsequent distribution, recycled sediments by volcanos and wastes of nuclear powers facilities. On the other hand, because of its production on the Earth, the  $^{26}\text{Al}$  is used on rocks, sediment and surfaces dating as well as  $^{10}\text{Be}$  and on meteorite and lunar rocks. During the last decades, the  $^{26}\text{Al}$  started being adopted in Biomedicine as a tracer in living organisms' metabolism. Studies about its absorption in kidneys and brain led to use it in researches concerning sicknesses as the Alzheimer.

Due to the importance of both radionuclides, specific studies had to be carried on at the National Accelerator Centre. First of all, the capacity of Low Energy AMS to detect  $^{26}\text{Al}$  was tried on the acceptance tests, which were carried out after the setting up. With this thesis, the work related to the optimization of  $^{26}\text{Al}$  measurements and to the development of the associated radiochemistry needed to isolate and take the two radionuclides off from different samples has been made. Those points are the main aims of this thesis.

Thanks to the acquired abilities and having the possibility to make routine measurements to both radionuclides, new research lines will be opened for the Applied Nuclear Physics group, for the National Accelerators Centre and for other research groups at the National Accelerators Centre.

In this thesis, the optimization of the system for  $^{26}\text{Al}$  measurements has been realized studying the transmission of the beam along the stripper, measuring the correlation curve for several standards and evaluating the background level against the stripper pressure in blanks for both charge states +1 and +3. A study about the variation of the current over the metal matrix and its concentration have been performed and compared with the same test at the TANDY. The radiochemical procedures have been adapted in our laboratory to meteoric and in situ  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  radionuclides in quartz and sediments. In addition, a new radiochemical procedure is described for measurement of both  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  in aerosol filters. To complete the radiochemical procedure, studies about the variation of the current against the calcination temperature of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the use of Fe, to coprecipitate the  $\text{Al}(\text{OH})_3$  have been done. The ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ,  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  and the concentrations of  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  have been measured in quartz samples of rocks and sediments of terraces. Those samples were early measured at SUERC and the results were compared with our ones, being consistent between them for ratios and concentrations for  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$ .  $^{26}\text{Al}$  in the atmosphere doesn't have been so studied; thus,  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  were extracted from aerosols filters in Seville city, with the aim to provide new data about the concentrations of both radionuclides and the ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ . The results were one order of magnitude higher than what can be found in the literature, showing the presence of an extra contribution for  $^{26}\text{Al}$  from other places near Seville.  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  are currently measured in aerosol filters in Antarctic, high latitudes, high altitudes, in lower stratosphere or upper troposphere. The measured aerosol filters were collected at sea level, midlatitudes and down town.  $^{10}\text{Be}$  meteoric was measured on sediments samples from Guadiana River, with the aim to get the denudation rate of the basin of the river. The datum was compared with the one obtained by the sediment budget method which is a twofold higher than our result. Concerning the waste

of nuclear powers, it's important to know the radionuclides which are in the wastes to provide a right store of them. At the CNA,  $^{10}\text{Be}$  has been measured in resins exchange ions, to know the amount of  $^{10}\text{Be}$  in the reactor and the store pool water. Dawsonites and Hidrotalcites are selective absorbers of cations and anions. They have been measured to try their capability of absorbing  $^{10}\text{Be}$  from waters of nuclear powers. Finally, it will be done a description of the study of recycled  $^{10}\text{Be}$  from sediments under the sea which are eruptioned from volcanos in the Andes, measuring  $^{10}\text{Be}$  in volcanos ashes samples in SARA system at National Accelerators Centre.





# **Capítulo 2**

# **Espectrometría de Masas con Acelerador**



# Espectrometría de Masas con Acelerador

## 2.1.- Espectrometría de masas (MS)

El primer instrumento similar a un espectrómetro de masas fue descrito en 1899 por el científico inglés J. J. Thomson, que estaba interesado en medir la relación masa-carga del electrón. En 1918 y 1919, A. J. Dempster y F. W. Aston construyeron los primeros instrumentos capaces de actuar como un espectrómetro de masas, para su uso en estudios en física nuclear. Estos sistemas han evolucionado hasta el día de hoy dando lugar, en los años 70, a la Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS), mediante el acoplamiento de un acelerador tipo Tándem en su estructura.

Un espectrómetro de masas convencional comprende básicamente cuatro etapas:

1. Ionización de la muestra.
2. Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
3. Dispersión de los iones según su masa/carga.
4. Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

Los espectrómetros de masas normalmente producen iones positivos de baja energía que pueden ser fácilmente generados por la eliminación de un electrón de los átomos de la muestra. Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ) mediante la aplicación de campos eléctricos y magnéticos.

Cuando se aplica un campo magnético, el radio de curvatura ( $\rho$ ) de la trayectoria de cada ión depende de  $M$ ,  $E$  y  $q$ , relacionadas entre sí por la siguiente ecuación [Gómez-Guzmán, 2010]:

$$\rho = \frac{\sqrt{2 \cdot M \cdot E}}{q \cdot B} \quad (2.1)$$

siendo  $B$  el campo magnético aplicado,  $M$  su masa,  $E$  su energía cinética y  $q$  su carga.

Estos tipos de deflectores, que conforman el sistema, actúan de la siguiente forma:

- En el **Deflector Magnético**, se seleccionan las partículas en función de su rigidez magnética ( $B \cdot \rho$ ), lo que se traduce en una selección del momento lineal de las mismas,  $\vec{p}$ , siguiendo la expresión:

$$\frac{B^2 \cdot \rho^2}{2} = \frac{M \cdot E}{q^2} \quad (2.2)$$

- En el **Deflector Electrostático**, se seleccionan las partículas según su rigidez eléctrica ( $\mathcal{E} \cdot \rho$ ), que viene dada por la expresión:

$$\frac{\mathcal{E} \cdot \rho}{2} = \frac{E}{q} \quad (2.3)$$

La corriente de iones con el valor correcto de  $ME/q^2$  que llega al detector, produce una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. La sensibilidad se puede mejorar mediante el uso de un centelleador o un multiplicador de electrones, pero la energía del ión es bastante baja como para que el detector pueda discriminar cualquier masa o número atómico similar [Tuniz C., 1998].

Otras técnicas para la identificación y separación de partículas incluyen filtros de cuadrupolos y análisis de tiempo de vuelo. Incluso con varios selectores secuenciales, una variedad de partículas no deseadas pueden alcanzar el detector y limitar la sensibilidad del espectrómetro de masas. Los interferentes pueden ser:

- Isóbaros: núcleos con la misma masa pero con distinto número atómico
- Moléculas con la misma masa que el isótopo problema.
- Iones que se caracterizan por los mismos valores de  $M/q$  y  $E/q$  que el isótopo problema.
- Iones con distintas masas, energía o carga que, como resultado de cambios en energía o carga, debido a colisiones con los componentes del sistema o el gas residual, fortuitamente imitan la trayectoria del isótopo de interés e incluso pueden llegar a alcanzar el detector.

En los haces de iones positivos de baja energía usados en Espectrometría de Masas (MS), existe una alta probabilidad de contener algún tipo de interferente anteriormente comentado.

La sensibilidad normal de un MS de baja energía, se encuentra en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$ . Aumentando la resolución de los analizadores con el fin de obtener una mejor discriminación de los iones interferentes, se consiguió una sensibilidad de  $10^{-11}$  para la detección de  $^{14}\text{C}$ , con la consecuencia de una eficiencia del espectrómetro más baja [Tuniz C., 1998].

A continuación se describirán de forma breve y general el sistema de espectrometría de masas con acelerador y el sistema SARA. Para obtener una descripción más detallada de estos sistemas consultar los trabajos de [López-Gutiérrez, 1999; Santos, 2004; Chamizo, 2009; Gómez-Guzmán, 2010]

## 2.2.- Espectrometría de masas con acelerador (AMS)

Las limitaciones de MS se ven reducidas cuando se incorpora al sistema de espectrometría un acelerador de iones de tipo tándem. Con ello el sistema pasa a ser de AMS. Son dos las aportaciones fundamentales de AMS. En primer lugar, el uso del proceso de stripping en el acelerador nos permite una mayor discriminación del fondo molecular ya que muchas moléculas interferentes son inestables en el proceso de intercambio de carga, intenso en muchas ocasiones, que se da en el stripper, reduciendo la probabilidad de eventos que crearían interferentes, como procesos de dispersión o cambio de carga. En segundo lugar, al viajar las especies iónicas con energías del orden del MeV/nucleón se posibilita el uso de detectores de radiación nuclear con los que es posible la identificación de la masa y la energía con determinados diseños. De esta manera, se reducen los interferentes isobáricos obteniéndose una mayor identificación del isótopo problema, mediante la medida de su masa nuclear y carga [Tuniz C., 1998].

El primer uso experimental de un acelerador para identificación de isótopos tuvo lugar en 1939 por Alvarez y Cornog, [Alvarez *et al.*, 1939], usando un ciclotrón para la detección de  $^3\text{He}$  diferenciándolo de su isóbaro  $^3\text{H}$ . [Muller, 1977] sugirió, que el  $^{14}\text{C}$  podría ser medido con aceleradores de partículas y dado su enorme interés científico, se llevaron a cabo gran número de investigaciones. Si bien en un principio fueron los ciclotrones los aceleradores empleados en este campo, pronto fueron reemplazados por los aceleradores electrostáticos [Finkel, 1993].

Al principio, AMS involucra a laboratorios de física nuclear que reciclan aceleradores originalmente instalados durante los 60 ó 70, que no pueden dar ya energías suficientes como para avanzar en Física Nuclear. Durante finales de los años 70, se realizaron gran cantidad de estudios dedicados a la evaluación del uso de los aceleradores tándem, para la detección de  $^{14}\text{C}$ . Un importante descubrimiento fue que el  $^{14}\text{N}$  no formaba iones negativos estables [Purser *et al.*, 1977]. Se demostró entonces que el  $^{14}\text{C}$  podía ser detectado a niveles tan bajos como el que refleja un cociente isotópico de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$  [Bennett, 1977; Nelson *et al.*, 1977]. El primer sistema AMS dedicado a la medida de  $^{14}\text{C}$ , se instaló a principios de los años 80 [Purser, 1980].

### 2.2.1.- Principios de espectrometría de masas con aceleradores

En un sistema de espectrometría de masas con acelerador convencional, usando un acelerador tipo tándem, se pueden distinguir tres zonas [Tuniz C., 1998]:

1. **Zona de Baja Energía:** donde se encuentra la fuente de iones, en la que se ubica la muestra, obteniéndose el haz de iones negativos y un analizador magnético.
2. **Acelerador Tándem:** que consta del stripper (ya sea gas o lámina) que realiza el cambio de estado de carga la partícula, y donde está localizado el terminal de alto voltaje. En esta parte del sistema se produce la aceleración de las partículas.
3. **Zona de Alta Energía:** En la que las partículas aceleradas a altas energías son filtradas con analizadores magnéticos y electrostáticos y también donde se halla el detector de iones.

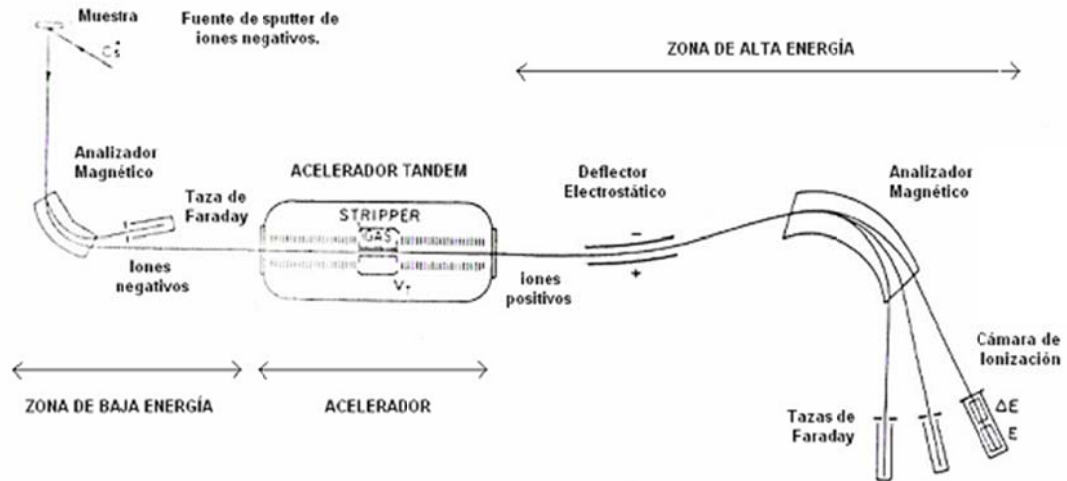


Fig. 2.1. Esquema de un AMS convencional [Finkel, 1993].

Los iones producidos en la fuente de iones, recorrerán todo el sistema llegando al detector, situado al final de la línea. El haz en su camino se encontrará con deflectores (filtros o lentes), magnéticos y electrostáticos y con el acelerador. En los filtros magnéticos, tanto el situado en la zona de baja como en alta energía, eliminaremos del haz aquellos iones que no posean la rigidez magnética del isótopo de interés. Entre la zona de baja y alta energía el haz entra en el acelerador, donde los iones cambian su estado de carga debido al proceso de stripping, de negativa a positiva, y donde son acelerados por el mismo cambio de polaridad y por el voltaje positivo del terminal. A continuación el haz entra en la zona de alta energía, donde se encuentra en primer lugar con un deflector magnético y posteriormente con el deflector electrostático, el cual nos permite mantener en el haz los iones que contengan la rigidez eléctrica deseada, ya que después del proceso de stripping los iones pueden tener diferentes estados de carga. El objetivo de que el haz se encuentre con los dispositivos que conforman la línea, es que al detector, último elemento del sistema, llegue sólo el isótopo de interés.

A continuación haremos una descripción breve de cada uno de los elementos del sistema citados con anterioridad.

### 2.2.2.- Fuente de iones

En la fuente de iones se inserta la muestra dentro del cátodo y es donde se producen los iones por el método de sputtering, en la mayoría de los casos, con un haz de  $Cs^+$ .

La fuente de iones consta de una reserva de Cs, un ionizador y un electrodo de extracción. La reserva de cesio es calentada de tal forma que el Cs, líquido, es evaporado y conducido hacia el ionizador, que se encuentra a altas temperaturas, donde queda adherido y se ioniza a  $Cs^+$  mediante termoionización. El haz de  $Cs^+$  se dirige hacia la muestra, gracias a una diferencia de tensión entre el electrodo de extracción, situado detrás del ionizador y la muestra. La formación de una monocapa de cesio sobre la superficie de la muestra, produce el fenómeno de sputtering, donde gran parte de las partículas eyectadas son emitidas como átomos o moléculas neutras, y sólo una pequeña parte interacciona con las capas más externas tomando de ellas un electrón y

abandonando entonces la superficie con estado de carga -1. En la fuente de iones se producen dos fenómenos tales como el fraccionamiento en masas de la muestra y la aparición de colas de alta energía.

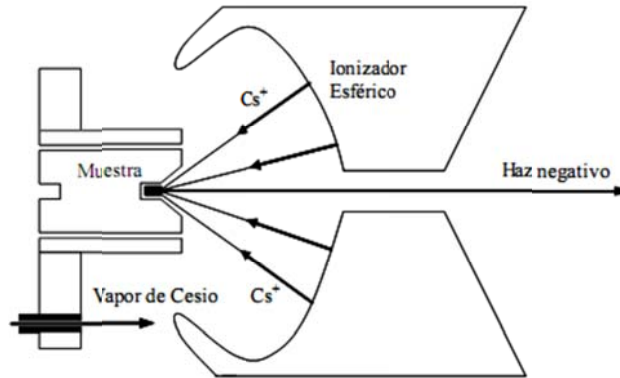


Fig. 2.2. Esquema una fuente de iones de sputtering de alta intensidad [Chamizo, 2009].

En la actualidad, se utilizan fuentes de iones denominadas de alta intensidad, en la que la muestra y el ionizador se encuentran dentro de la misma cámara, lo que mejora el rendimiento de formación de iones negativos (Fig. 2.2), Finalmente el electrodo de extracción acelera y focaliza los iones negativos procedentes de la muestra que componen el haz de salida.[Middleton, 1984].

### 2.2.3.- Analizador de masas de baja energía

Es el sistema de inyección del haz en el acelerador tándem. Las funciones del deflector magnético son la de un transporte eficiente del haz y una primera selección de los iones de interés.

Las partículas que conforman el haz, salen de la fuente de iones con la misma carga (-1) y la misma energía. El deflector magnético seleccionará los iones en función del momento de los mismos,  $\vec{p}$ , ya que la rigidez magnética de la partícula es  $\frac{\vec{p}}{q}$ , que depende de la energía y de su masa, por lo que seleccionando el valor adecuado de la intensidad del imán, podemos fijar el valor de la masa de los iones que queremos que atraviesen el deflector, siguiendo la ecuación (2.2). Al fijar la intensidad del imán, este describe un campo magnético transversal a los polos del imán (B) que es responsable de que estas describan trayectorias curvas cuyos radios dependen de su energía (E) y su masa (m), de acuerdo con la expresión (2.1). De aquí que ajustando el valor del campo magnético podamos inyectar en el acelerador los aniones con la masa problema [Chamizo, 2009].

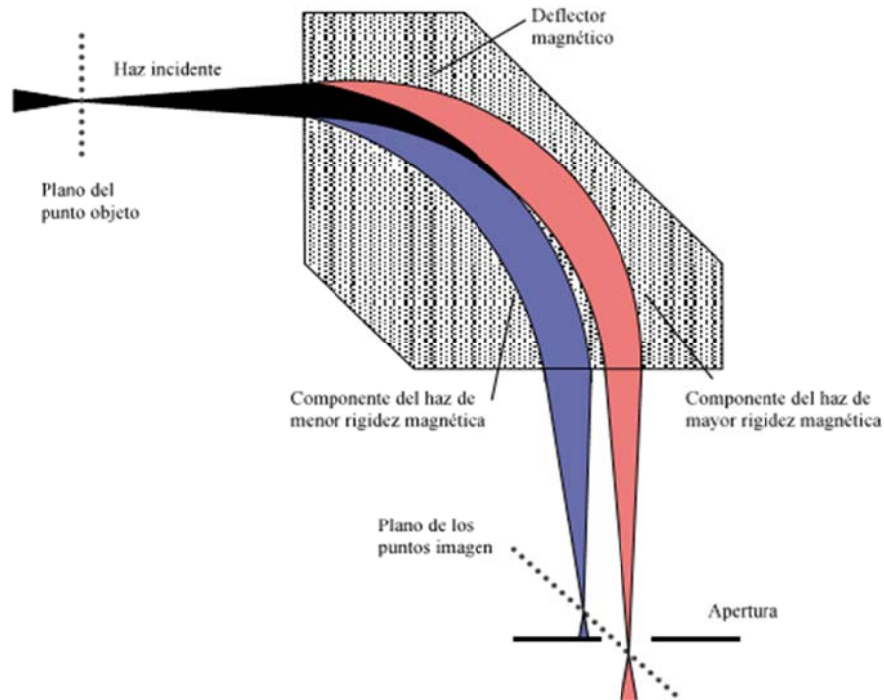


Fig. 2.3. Trayectorias descritas por los componentes del haz en función de su rigidez magnética en el deflector magnético de 90°. El campo magnético sería normal al plano del papel [Santos, 2004].

### 2.2.4.- Acelerador

En un sistema AMS, el acelerador que más se utiliza es el acelerador tándem. Un acelerador tándem, consta de tres partes: un tubo de aceleración de baja energía, el terminal, que contiene al stripper, al que se le aplica el alto voltaje, y un segundo tubo de aceleración, de alta energía, que conecta el terminal con la salida del acelerador.

Existen dos tipos de aceleradores tándem, los cuales se diferencian entre sí en su mecanismo de obtención del voltaje en el terminal. En los aceleradores conocidos como pelletron (Fig. 2.4), se genera el potencial de forma mecánica, en la que por medio de unas cadenas o pellets, la carga es transportada desde el punto en el que se produce hasta el centro del tanque, siguiendo el principio de funcionamiento de un generador tipo Van de Graaff, donde se acumula la carga, obteniendo así un campo electrostático constante. En los tipo Tandetrón (Fig. 2.5), el alto voltaje se consigue a través de un generador en cascada de tipo Cockcroft-Walton, en el que una señal de radiofrecuencia se acopla capacitivamente a una serie de diodos que rectifican la señal y la suman a un alto voltaje. En los diseños modernos, este dispositivo electrónico se sitúa en un módulo independiente que le confiere una forma de “T” al tanque de aceleración, de ahí su denominación [Finkel, 1993]. Ambos modelos están alojados en un tanque relleno de un gas aislante, normalmente SF<sub>6</sub>, a una presión de unos 6 bar, que soporte las elevadas diferencias de potencial a las que se encuentran sometidos algunos componentes del acelerador.



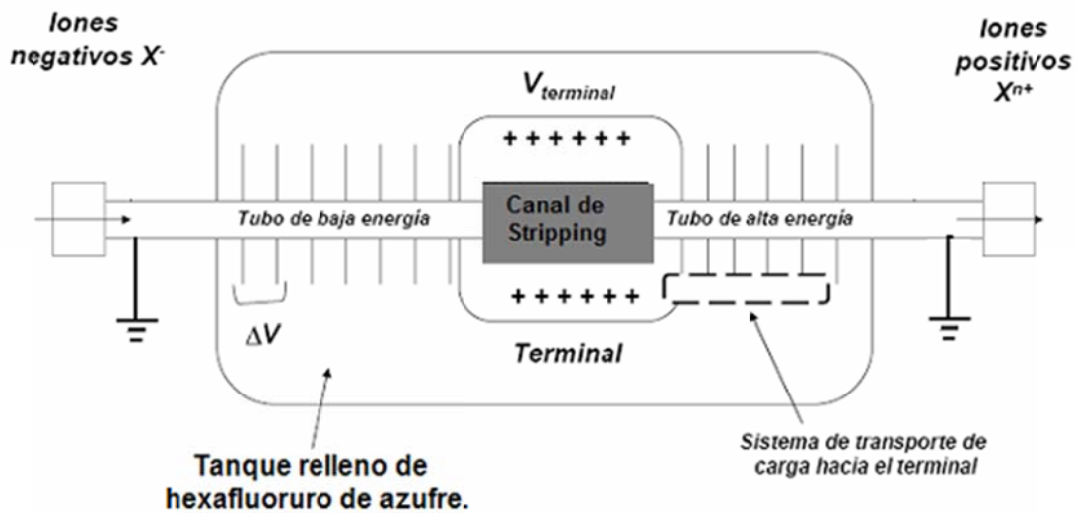


Fig. 2.4. Esquema de un acelerador tandem tipo Van de Graaf (Pelletron) [Chamizo, 2009].

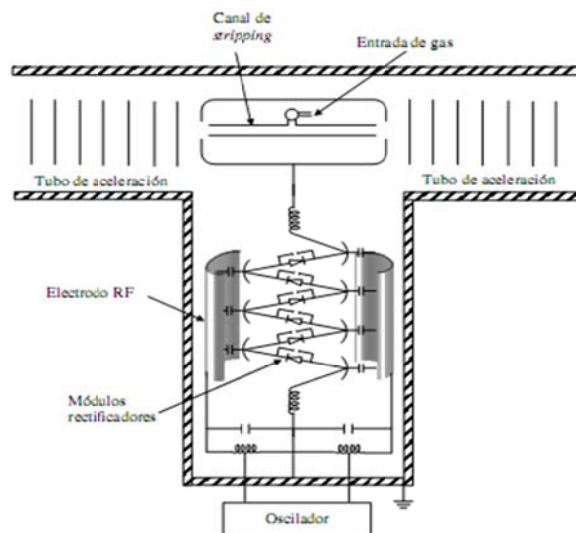


Fig. 2.5. Esquema de un acelerador tipo Cockcroft-Walton (Tandetrón) [Chamizo, 2009].

En un acelerador tipo tandem, se coloca el terminal a un determinado potencial mientras que los extremos del acelerador se encuentran a potencial cero. Así, los iones negativos que componen el haz a la entrada, son acelerados hasta el centro del mismo, donde chocan con el stripper, generalmente gas (normalmente Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>) o una lámina de carbono, en el que se produce el llamado proceso de stripping. En dicho proceso, los iones incidentes invierten su polaridad debido a la pérdida de electrones que conlleva el choque y la disociación de iones moleculares, en el caso que estos hayan conseguido llegar al acelerador. Los iones pasan de poseer carga negativa -1, procedentes de la fuente de iones, a adquirir carga positiva +n, con gran multiplicidad de carga. Debido a este cambio de carga de la partícula y al voltaje positivo del terminal, los iones serán nuevamente acelerados.

En el caso de que el stripper sea un gas, este se pone a una determinada presión, dependiendo del isótopo de interés que atraviese el gas. La presión será más alta en el centro del canal, disminuyendo así a los lados, lo que le confiere una cierta inestabilidad al proceso.

Un efecto colateral del proceso del stripping es la rotura de moléculas, lo cual es imprescindible para eliminar el fondo del haz o para obtener el ión deseado, en el caso de inyectar iones moleculares dentro del acelerador. Se sabe que las moléculas no sobreviven a estados de carga por encima del 3+ y trabajando en AMS de alta energía pueden alcanzarse fácilmente estos valores y superiores [Suter, 1998]. Este efecto es una contribución fundamental de AMS a las técnicas de espectrometría de masas, como se dijo antes. De hecho, contribuye a bajar el fondo de la medida dramáticamente.

La inversión de la polaridad es el factor determinante para que las partículas sean aceleradas hacia la salida del acelerador, de modo que el ión de interés adquiere una energía total:

$$E_{total} = \left( \frac{m}{M} + q \right) \cdot V_T + E_{fuente} \quad (2.4)$$

donde  $E_{fuente}$ , es la energía a la salida de la fuente de iones,  $M$  es la masa de la molécula que entra en el acelerador,  $m$  la masa del fragmento de la molécula que sale del acelerador tras el proceso de stripping y que es la partícula que queremos seleccionar,  $V_T$  es el voltaje que alcanza el terminal en el proceso y  $q$  el estado de carga con el que la partícula abandona el acelerador. En el caso en el que el ión de interés no entre en el acelerador en forma molecular se da que  $m = M$ . La energía de las partículas se mide en MeV [Gómez-Guzmán, 2010]

### 2.2.5.- Analizador de masas de alta energía

Los componentes del haz, derivados del proceso de stripping, que salen del acelerador consisten en un gran número de cationes, tanto iones atómicos como moleculares, con distintos estados de carga y por tanto, con distintas energías. En esta parte del sistema, al igual que en la zona de baja energía, se realiza una última selección del ión de interés, al mismo tiempo que se transporta el haz hacia el detector, para su medida.

En un principio, bastaría solo con un deflector magnético para separar la masa de interés del resto de los componentes del haz, ya que para la energía que alcanza la partícula al salir del acelerador (Eq. 2.4) y el radio de curvatura en el deflector (Eq. 2.1), se observa que:

$$\rho = \frac{\sqrt{2Em}}{qB} = \sqrt{2 \frac{m}{qB^2} \left( \frac{m \cdot (eV_0 + eV_T)}{qM} + eV_T \right)} \quad (2.5)$$

el radio de curvatura sólo depende la carga y la masa del ión, en concreto de la relación  $m/q$ .

Esta afirmación no es del todo correcta, ya que los componentes del haz pueden sufrir procesos en los que el estado de carga y energía, pueden variar por varios motivos. Los iones pueden volver a incidir con el gas residual que se encuentra en el tubo de salida del acelerador, cambiando así su estado de carga inicial, y a su vez, después del proceso de stripping, el haz sufre una dispersión angular provocando que los componentes choquen con las paredes del tubo. Estos procesos pueden aumentar o disminuir el momento ( $E \cdot M$ ) de las partículas

igualándolo así al del isótopo problema, pudiendo traspasar el deflector, con la misma trayectoria que la masa de interés. El efecto se agrava cuando se emplean strippers de gas, por empeoramiento de las condiciones de vacío en los tubos de aceleración.

Por ello el uso, solamente, de un deflector magnético en la zona de alta energía, para la selección de la masa de interés y el transporte del haz, se hace insuficiente. La solución estriba en añadir un deflector electrostático, anterior o posterior a la posición del deflector magnético.

El diseño de un deflector electrostático consiste en dos placas curvadas concéntricas, que se encuentran a una diferencia de potencial una de la otra, de forma que el haz que queremos deflectar atraviesa el deflector entre ambas placas. En su interior se genera un campo eléctrico contenido en el plano de movimiento del haz y normal a la velocidad de las partículas, por lo que, colocando el analizador en un valor óptimo de potencial, este va a variar la componente radial de la trayectoria de las partículas, dejando pasar únicamente a las partículas con la rigidez electrostática ( $E/q$ ), de la masa de interés [Chamizo, 2009].

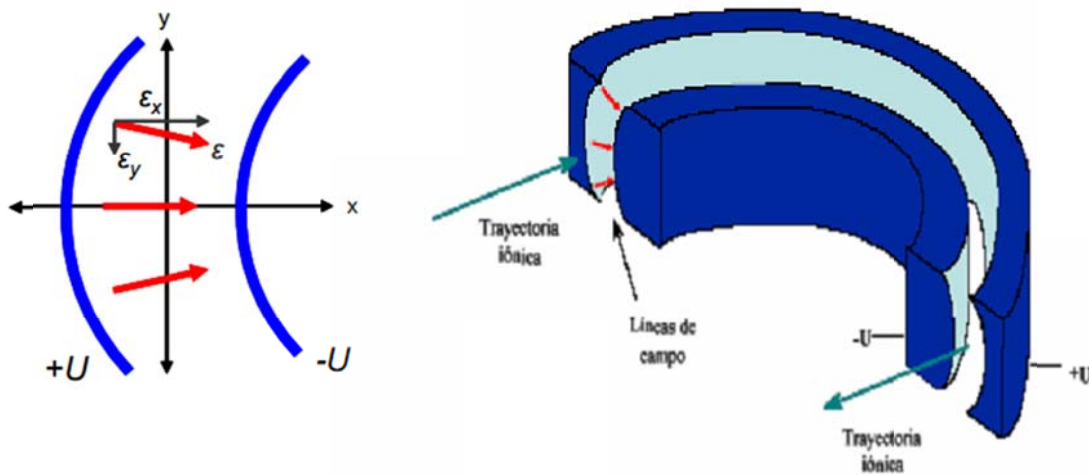


Fig. 2.6. La figura de la izquierda representa las líneas de campo en una sección transversal del deflector electrostático. Se observa que aparecen componentes del campo eléctrico a lo largo del eje OY ( $\epsilon_y$ ), que hacen converger al haz en el plano vertical. A la derecha, esquema de un deflector electrostático con electrodos esféricos [Chamizo, 2009].

## 2.2.6.- Sistemas de detección final

- **Detector de ionización de gas:** Este tipo de detectores consisten en una cámara rellena de gas, normalmente isobutano o mezcla de 90% argón y 10% metano, que se somete a un campo eléctrico mediante la aplicación de una cierta diferencia de potencial. Los iones entran en la cámara a través de una fina ventana, normalmente nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_{3,2}$ ) a través de la cual pierden cierta cantidad de energía, de manera que tras ella la energía de los iones se despliega en una cierta distribución. Cuando los iones energéticos viajan a través del gas, éste se ioniza produciéndose pares ión-electrón. Un campo eléctrico ortogonal a la dirección del haz dirige a los electrones hacia el ánodo y a los iones positivos hacia el cátodo (Fig. 2.7). En muchas ocasiones los detectores de gas son multianódicos, de manera que se despliegan varios ánodos a lo largo de la trayectoria de los iones que se miden. Cada ánodo recogerá una parte del total de

los electrones liberados al paso de los iones, es decir, parte de la energía depositada por los mismos. De esta forma la energía perdida de los iones a lo largo de esta parte de su trayectoria se puede medir. Los iones con diferente  $Z$ , pierden energía a diferentes tasas o diferente poder de frenado ( $dE/dx$ ). Por lo tanto, este detector no sólo mide la energía total del ión ( $\Delta E$ ), sino que también nos da información sobre la pérdida de energía en el frenado con el gas ( $E_{res}$ ). Con este detector, isóbaros como  $^{10}\text{Be}$  y  $^{10}\text{B}$  que tienen idéntica energía total, se pueden separar, ya que su poder de frenado es diferente. Esta separación viene regida por la ecuación de Bethe-Bloch (Eq. 2.6), en la que el poder de frenado de cada isóbaro depende directamente del valor de  $Z$  [Hellborg *et al.*, 2007].

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi \frac{Z_p^2 e^4}{m_e v_p^2} Z_t \ln \left( \frac{2 m_e v_p^e}{I} \right) \quad (2.6)$$

donde  $v_p$  es la velocidad de la partícula,  $Z_{p,t}$  son los números atómicos de la partícula y del medio que atraviesa, e  $I$  el potencial de ionización de dicho medio.

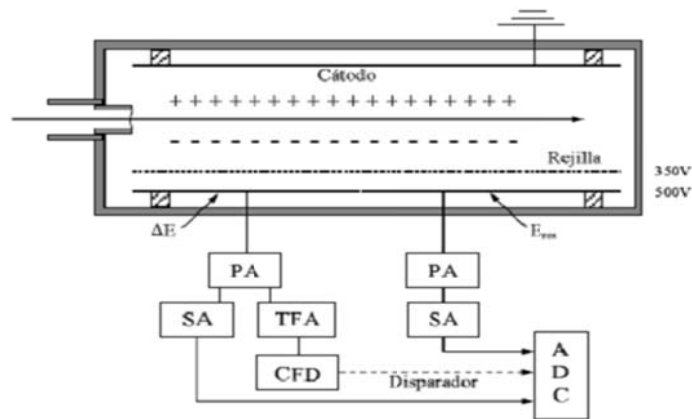


Fig. 2.7. Esquema de una cámara de ionización multianódica y su electrónica asociada [López-Gutiérrez, 1999].

- **Detector de tiempo de vuelo:** Un detector de tiempo de vuelo (TOF, del inglés time-of-flight), consiste en dos detectores, uno de salida y otro de llegada o parada (Fig. 2.8). La distancia entre ellos puede llegar a ser de incluso de algunos metros. El detector de salida puede ser una fina lámina de carbón (hoy láminas de diamante, con un grosor menor a  $0,5 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ ). Los iones pasarán a través de la lámina con una pérdida de energía muy limitada y ésta emite electrones que son recogidos y multiplicados por una placa multicanal para obtener un pulso eléctrico. El detector de llegada también puede ser una lámina fina seguida de un detector de silicio o una cámara de ionización. Una alternativa a la lámina de llegada es el uso de un detector de silicio para la señal de llegada y para la detección de energía. Mediante la medida de tiempo entre las dos señales, podemos obtener la velocidad del ión con un tiempo de resolución de 300-500 psec. Con esta información, junto con la energía total del ión, isótopos como  $^{129}\text{I}$  y  $^{127}\text{I}$ , se pueden separar, algo imposible usando sólo un detector de ionización de gas o de silicio [Hellborg *et al.*, 2007].

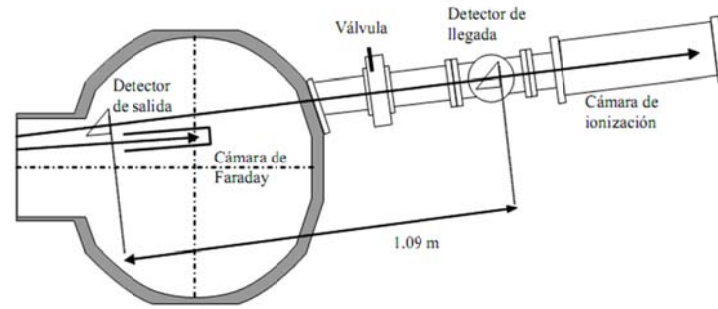


Fig. 2.8. Esquema de detector de tiempo de vuelo, con cámara de ionización final y cámara de Faraday [López-Gutiérrez, 1999].

- **Cámaras de Faraday:** como se ha dicho antes, en AMS se usan medidas relativas. De hecho, se mide el cociente entre el radioisótopo de interés y, normalmente, su isótopo estable. En nuestro caso, del  $^{26}\text{Al}$  por ejemplo, se mide la relación isotópica  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  y así obtener la concentración del isótopo problema en la muestra. La medida del isótopo estable, no se puede realizar en el detector, ya que debido a la gran cantidad de este isótopo en la muestra, su entrada en el detector podría producir daños en el mismo y la posible rotura de la ventana del detector. Con respecto a los espectros, la gran tasa de recuento del isótopo estable producirá apilamientos de pulsos y efectos de tiempo muerto. Por ello, la medida de las corrientes asociadas a los isótopos estables se realiza con cámaras de Faraday. Su diseño consiste, básicamente, en un tubo metálico cilíndrico lo suficientemente grueso como para frenar el haz que se encuentra conectado a un integrador de corriente. A la entrada de la cámara se coloca un electrodo anular a potencial negativo, con el objetivo de evitar la salida de electrones generados durante el frenado del haz así como la entrada de electrones externos, hechos que falsearían la medida de las corrientes [Hellborg *et al.*, 2007].

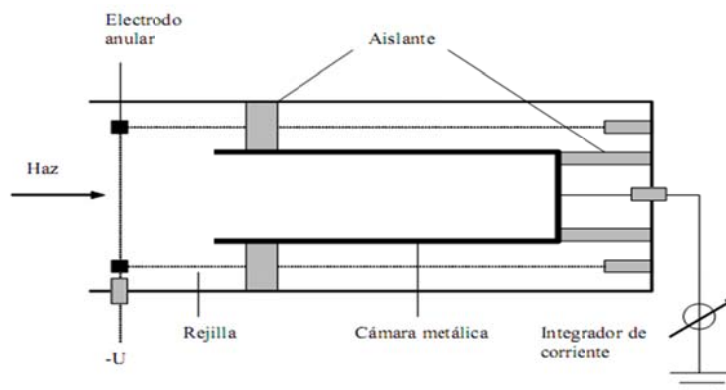


Fig. 2.9. Esquema de una cámara de Faraday para la medida de las componentes estables del haz [López-Gutiérrez, 1999].

### 2.2.7.- Proceso de medidas en AMS

Diferentes fluctuaciones del sistema como cambios en el voltaje del terminal, alteraciones de la temperatura de la reserva de cesio, del voltaje del sistema de extracción de la fuente de iones, fluctuaciones de la presión de stripper o del campo magnético de los imanes, entre otros, pueden influir en el número de partículas que alcanzan el detector en diferentes intervalos de tiempo. Además, las corrientes medidas entre unas muestras y otras difieren, por lo que se hace necesario medir la proporción entre el isótopo de interés y el isótopo estable. Como vimos en el apartado anterior, en la cámara de Faraday se mide la corriente del isótopo estable en la zona de alta energía en pulsos de muy corta duración. De esta forma ambos isótopos sufren las mismas fluctuaciones y eso hace más fiable el proceso de normalización. Así se controlan las fluctuaciones a corto plazo.

Las fluctuaciones de uno o varios de los parámetros del sistema pueden afectar de forma distinta a cada núcleo y dar lecturas del cociente isotópico distintas. De este modo, para controlar variaciones a largo plazo se normalizan los valores obtenidos con los medidos para muestras patrón cuyo cociente isotópico es conocido. Consecuentemente, los valores medidos de este patrón se normalizarán con el valor real del mismo y este cociente dará el valor real de la muestra. Las muestras patrón tienen también la misión de controlar los efectos de fraccionamiento que tienen lugar durante el proceso de sputtering y el stripping que afecten de manera distinta a los distintos isótopos. La medida de los patrones suele hacerse a conveniencia de cada cinco a diez muestras. El control del fondo instrumental se lleva a cabo con los blancos, elaborados con la misma matriz química que los patrones y muestras y teóricamente carentes de isótopo raro pero no del abundante.

$$r_{real}^{muestra} = \frac{r_{real}^{patrón}}{r_{medido}^{patrón}} \left( r_{medido}^{muestra} - r_{medido}^{blanco} \right) \quad (2.7)$$

donde  $r_{real}^{muestra}$  y  $r_{real}^{patrón}$  son los cocientes isotópicos del patrón nominal y medido en el sistema,  $r_{medido}^{muestra}$  es el cociente medido de la muestra a analizar y  $r_{medido}^{blanco}$  el del blanco [Gómez-Guzmán, 2010].

## 2.3.- Descripción de SARA

En el año 2005 el Centro Nacional de Aceleradores, (CNA), de la Universidad de Sevilla adquirió un sistema compacto de AMS de 1 MV de tensión de terminal desarrollado por la empresa High Voltage Engineering Europe (Amersfoort, Holanda), ocupando un área de  $3.8 \times 6.3 \text{m}^2$  (Fig. 2.10).



Fig. 2.10. Imagen AMS Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla.

El sistema está principalmente diseñado para el análisis de radionúclidos ligeros como el  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  y  $^{26}\text{Al}$ , pero también está capacitado para proporcionar medidas para iones pesados como  $^{129}\text{I}$  e isótopos de Plutonio. Los isótopos son identificados en un detector de alta resolución de doble ánodo y un sistema de adquisición de datos en dos dimensiones.

Vamos a diferenciar tres zonas (Fig. 2.11):

- **Zona de baja energía:** en la que encontramos una fuente de iones de sputtering con  $\text{Cs}^+$  de alta intensidad, un dipolo magnético de  $90^\circ$  y 40 cm de radio con el sistema de pulsado rápido integrado, una lente Einzel y un Y-Steerer que actúa en el plano vertical. En la imagen del dipolo puede limitarse el tamaño del haz con un par de slits verticales o con una abertura circular de 3 mm de diámetro (AP-1), y se dispone de una cámara de Faraday insertable (FC1).
- **Acelerador:** es un Tandetrón de 1 MV. A la entrada del tubo de aceleración de baja energía existe una lente electrostática que permite focalizar el haz en el centro del canal del stripper (lente Q-Snout). A la salida del de alta energía se encuentra la lente Q-Pole y un nuevo Y-Steerer que también actúa en el plano vertical.
- **Zona de alta energía:** comprende un dipolo magnético de  $90^\circ$  y 85 cm de radio y un deflector electrostático de  $120^\circ$  y 65 cm de radio. En la imagen del deflector magnético se dispone de una abertura circular insertable de 3 mm de diámetro (AP-3), un par de slits para fijar la anchura del haz, y cuatro cámaras de Faraday, las cuales son usadas en la sintonización del haz, en su trayectoria hacia el detector, cuantificar la corriente de  $^{12}\text{C}$  y para monitorizar la componente estable del haz (Fig. 2.11). Entre FC4 y el deflector electrostático es posible introducir una lámina a modo de absorbente pasivo, utilizada para eliminar el interferente  $^{10}\text{B}$ , cuando se realizan medidas de  $^{10}\text{Be}$ . Como sistema de detección se usa también una cámara de ionización con el ánodo dividido en dos secciones. Frente a ella, un par de slits permiten fijar la anchura final del haz.

En la siguiente figura podemos observar las tres zonas con sus correspondientes dispositivos.



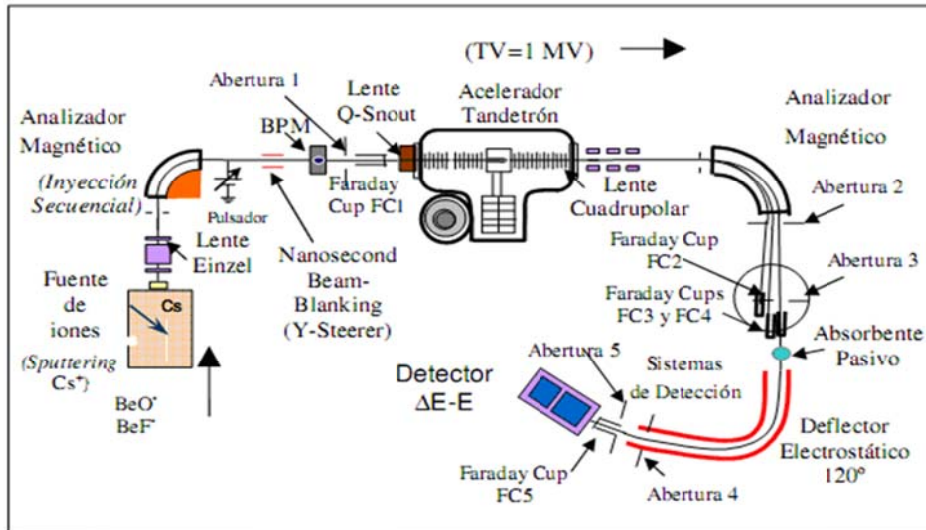


Fig. 2.11. Esquema de diseño de AMS de 1 MV de Sevilla, SARA [Ruíz-Gómez, 2007].

### 2.3.1.- Zona de baja energía

#### - Fuente de iones

La fuente de iones del sistema SARA, modelo SO-110, es capaz de producir haces de iones tanto de muestras sólidas como gaseosas ( $\text{CO}_2$ ). Las muestras se encuentran almacenadas en un carrusel que consta de cuatro anillos concéntricos con cincuenta posiciones cada uno, donde se colocan las muestras. El carrusel tiene una capacidad total para 200 muestras. Las muestras son introducidas en un cátodo metálico de acero inoxidable o cobre que es enroscado a otra pieza metálica de acero llamada portacátodos, cuya misión es permitir la sujeción del cátodo a la rueda y favorecer la conducción térmica y eléctrica. Las dos piezas unidas son insertadas dentro de los huecos de la rueda del carrusel. Esta rueda está conectada a un sistema mecánico que le permite rotar y trasladarse para colocar la muestra a analizar en la línea con un émbolo que la introduce dentro de la fuente de iones propiamente dicha.

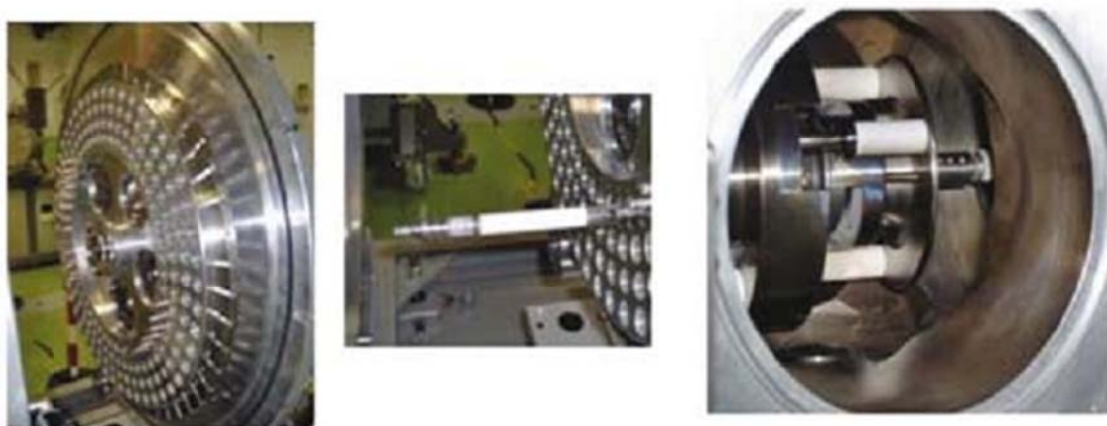


Fig. 2.12. De izquierda a derecha, Carrusel de muestras, émbolo de introducción de muestras en la fuente y ala derecha cámara donde se encuentra la fuente de iones.



La fuente de iones de sputtering de Cs, está formada por la reserva de Cs y su sistema de calentamiento, un sistema de enfriado rápida por aire, el ionizador esférico y un toroide metálico que rodea al cátodo. Finalmente ajustando el haz a la óptica de los siguientes elementos del sistema, se sitúa una lente electromagnética, el cono de extracción.

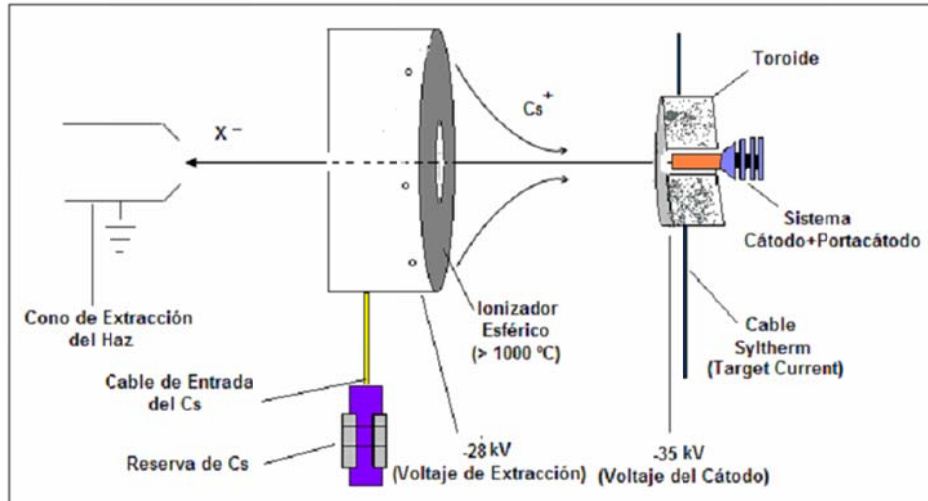


Fig. 2.13. Esquema de la fuente de iones [Ruíz-Gómez, 2007].

### - Lente Einzel

El haz proveniente de la fuente es divergente y para focalizar el haz en la entrada al imán, se sitúa una lente *Einzel*, de este modo una correcta sintonización de la lente *Einzel* permite hacer mínima la sección del haz en la apertura automática situada justo delante de la cámara de Faraday FC1. Consistente en tres electrodos cilíndricos concéntricos, de los cuales los exteriores se sitúan normalmente a tierra y el intermedio a un voltaje positivo o negativo, generándose un campo eléctrico entre ellos que en promedio reduce el tamaño y la divergencia angular del haz.

### - Deflector magnético de baja energía

Después de la fuente de iones, los iones son inyectados en un analizador de masas magnético de 90°, donde vamos a realizar una primera selección de masas. Su producto masa-energía máximo de 9.8 MeV·u mantiene la inyección de masas de hasta 260 uma ( $^{244}\text{PuO}$ ) a 35 keV. El imán se mantiene a un valor de campo magnético fijo, mientras los diferentes isótopos de interés son secuencialmente seleccionados cambiando el potencial de la cámara magnética eléctricamente aislada (*bouncing*). La frecuencia del *bouncing* debe ser alta para eliminar la influencia de las inestabilidades del sistema en la medida del cociente isotópico. También, para una mayor eficiencia es deseable usar el mayor tiempo de análisis del isótopo inestable. Para conocer estas condiciones, el sistema usa una frecuencia del *bouncer* alta de unos 100 Hz y periodos de 100  $\mu\text{s}$  para el isótopo estable. Esto proporciona una proporción de detección del isótopo raro del 95%, teniendo en cuenta el tiempo de estabilización del *bouncer* cuando este no está adquiriendo datos.

Los periodos exactos de inyección se definen con una resolución de nanosegundos con un *Y-Steerer*, con una fuente de alimentación de alto voltaje ultra rápida, que actúa como *beam blanking unit*, definido más adelante. Esta unidad elimina las incertidumbres que son causadas por el tiempo de estabilización del voltaje del *bouncer*, que es comparable al periodo de inyección. Además, un voltaje DC se puede aplicar al *Y-Steerer* para optimizar la transmisión a través del acelerador [Klein *et al.*, 2006].

En nuestro caso, el foco imagen del imán estará en la posición de la abertura móvil 1, justo a la entrada de la cámara de Faraday FC1. Algunas de sus propiedades las podemos ver en la siguiente tabla:

**DEFLECTOR MAGNETICO DE BAJA ENERGÍA**

<b>Radio</b>	40 cm
$\epsilon_{in}$	26,65 °
$\epsilon_{out}$	30,65 °
<b>Ángulo</b>	90 °
$(EM/q^2)_{max}$	$9,8 \cdot \frac{MeV \cdot u}{q^2}$
<b>Poder de Resolución</b>	$680 \frac{(mm)}{(\Delta m/m)}$

Tabla 2.1. Propiedades del deflector magnético del sistema SARA.

En nuestro caso,  $^{26}Al$ , la partícula adquiere en la fuente de iones una energía de 35 keV y en estado de carga -1. La diferencia de masas se refiere a  $^{26}Al$  y  $^{27}Al$ , por lo que finalmente la rigidez magnética máxima y el poder de resolución serán:

Para $^{26}Al^-$	
$(EM/q^2)$	0,91 MeV·u
<b>Poder de Resolución</b> $^{27}Al-^{26}Al$	26,15 mm

Tabla 2.2. Rigidez magnética máxima y poder de resolución del deflector magnético de baja energía para  $^{26}Al^-$ .

**- *Y-Steerer***

Es un dispositivo para ajustar el haz a la entrada del acelerador. El ajuste se lleva a cabo con la FC1 y la abertura móvil 1. El *Y-Steerer* se sitúa en la salida del haz después del imán de baja

energía, este desvía la trayectoria del haz en el plano vertical para optimizar su transporte hacia el acelerador.

**- *Beam blanking unit***

Tiene como misión la de desplazar al haz fuera de la línea para que no llegue al acelerador mientras el potencial de pulsado aplicado al imán se estabiliza.

**- *Sistema de aberturas***

La zona de baja energía cuenta también con dos aberturas, una junto a la otra, cuya utilidad es controlar el tamaño y centrar el haz, con la ayuda de FC1 y demás elementos y lentes en la entrada del acelerador. Una de ellas consiste en una abertura circular, de 3 mm de diámetro, que puede insertarse o retirarse de la línea de manera mecánica. La otra está formada por dos placas metálicas horizontales insertadas en la línea que pueden abrirse o cerrarse manualmente.

**- *Beam profile monitor (BPM)***

Es la forma de comprobar la forma del haz. Consiste en dos hilos de cobre que, juntos, adquieren la forma de una “Y”, la cual realiza un corte transversal en la dirección del haz. Con este corte, un hilo realiza un corte horizontal (eje X) y el otro lo realiza de forma vertical (eje Y), obtenemos información de la forma de haz en la ventana del BPM que ofrece el programa que controla el sistema. En dicha ventana aparecen dos picos, el de la izquierda perteneciente al eje X y el de la derecha al eje Y, de manera que si los dos picos tienen la misma altura, el haz tiene forma de circunferencia y si los picos tienen diferentes alturas, el haz tendrá forma de elipse. Si la altura del pico correspondiente al eje X es la mayor, la elipse tendrá su eje X mayor que el eje Y y viceversa. Los cambios en el *Y-Steerer* modificarán la posición en el eje Y (perfil de la derecha) y los cambios en la intensidad del imán de baja energía los de la izquierda. El BPM está montado en una zona próxima al acelerador donde se produce la máxima focalización del haz.

**- *Cámara de Faraday (FC1)***

La FC1 se sitúa justamente antes a la entrada del acelerador. Nos permite medir la corriente de iones transmitidos a lo largo de la zona de baja energía y que serán inyectados en el acelerador.

### **2.3.2.- Acelerador**

El sistema cuenta con un acelerador tipo Tandetrón capaz de obtener un potencial del terminal de hasta 1,1 MV. A grandes rasgos el tanque está formado por un tubo de aceleración de baja energía, otro de alta energía, ambos de aproximadamente 80 cm de longitud y el terminal, en el que se encuentra el canal de *stripping*, con un diámetro de 6 mm y una longitud de 30 cm. Al comienzo del tubo de baja energía hay colocada una lente (*Q-snout*) con la misión de focalizar el haz en dicho canal. Igualmente, a la salida del tubo de aceleración de alta energía, se sitúa un cuadrupolo que permite que el sistema sea acromático en la zona de alta energía. Para permitir el aislamiento del exterior se rellena el espacio restante del tanque de gas SF<sub>6</sub>.

La lente Q-snout está situada al comienzo del tubo de aceleración de baja energía, con el fin de obtener una focalización máxima del haz a la entrada del canal de *stripping*. Esta lente

consiste en un cilindro metálico cuyo potencial, se correlaciona con el campo eléctrico en el interior del tubo. Con ello, las partículas sufren una primera aceleración y modifican ligeramente su energía, permitiendo la focalización del haz a la entrada del canal de *stripping*.

Para AMS de baja energía se requiere un diseño del canal de *stripping* diferente del diseño para AMS de alta energía, debido principalmente a que, a menores energías, el *stripping* se produce mediante varios choques sucesivos de los iones con las moléculas del gas, así como la rotura de las moléculas. Paralelamente, los procesos de dispersión angular son mayores a bajas energías. Por ello se diseñan canales más estrechos y largos que los utilizados en aceleradores de mayor energía. Esto permite aumentar el espesor másico de gas que atraviesa el haz y a la vez reducir la dispersión angular. Las dimensiones de canal de *stripping* para el sistema SARA, 6 mm de diámetro y una longitud de 30 cm, responden a una solución de compromiso entre ambos aspectos.

Para controlar el flujo de gas Argón suministrado en el centro del canal para producir el proceso de *stripping* e impedir que llegue hasta los tubos de aceleración, el sistema cuenta con un sistema de recirculación consistente en una bomba turbomolecular que succiona el gas en los extremos del canal de *stripping* y lo vuelve a reintroducir en el tubo de alimentación de gas [Gómez-Guzmán, 2010].

### 2.3.3.- Zona de alta energía

En la zona de alta energía se produce el filtrado final de masas del haz proveniente del acelerador. Consta principalmente de un deflector magnético y eléctrico, que nos permiten la selección de la masa, energía y estado de carga de las partículas que llegan al detector. En esta zona se realiza también la medida de la corriente con la que se normaliza el número de cuentas del isótopo minoritario.

Además de los deflectores, la zona de alta energía cuenta, como podemos ver en la siguiente figura, con un Y-Steerer, cámaras de Faraday, aberturas, sistema de absorbente pasivo y el sistema de detección, que consiste en una cámara de ionización.

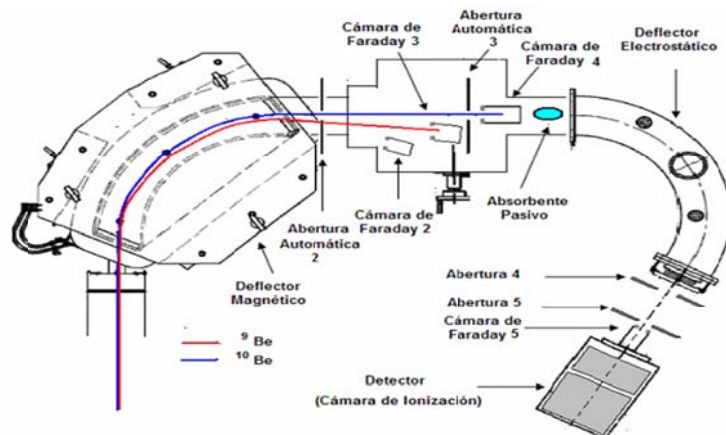


Fig. 2.14. Esquema de la zona de alta energía del sistema SARA de 1 MV se observa la deflección de los haces hacia el detector y a FC 3 [Ruiz-Gómez, 2007].

**- Y-Steerer de alta energía**

Su función es la de desplazar verticalmente la posición del haz para obtener un máximo de transmisión en la posición imagen del deflector electrostático. Su funcionamiento es similar al de la zona de baja energía.

**- Deflector magnético de alta energía**

Está situado después del cuadrupolo, su geometría es similar a la del imán de baja energía pero su poder de resolución es muy superior gracias a su mayor radio. Las propiedades del deflector magnético las podemos ver en la siguiente tabla.

<b>DEFLECTOR MAGNETICO DE ALTA ENERGÍA</b>	
<b>Radio</b>	85 cm
$\epsilon_{in}$	25,6°
$\epsilon_{out}$	35°
<b>Angulo</b>	90 °
$(EM/q^2)_{max}$	$73,92 \frac{MeV \cdot u}{q^2}$
<b>Poder de Resolución</b>	$1300 \frac{(mm)}{(\Delta m/m)}$

Tabla 2.3. Propiedades del deflector magnético de alta energía del sistema SARA.

Particularizando en el caso del  $^{26}Al$ , cuando las partículas salen del acelerador, lo hacen según una distribución de energías dependiendo del estado de carga que adquiere en el choque con el gas. Las energías para los diferentes estados de carga serán, de la ecuación 2.4, de 1435 keV y 4035 keV para los estados de carga +1 y +3 respectivamente, por lo que la rigidez magnética y el poder de resolución para sendos estados de carga serán:

<b>Para <math>^{26}Al^{+1}</math></b>	
$(EM/q^2)$	37,31 MeV · u
<b>Poder de Resolución</b>	50 mm
<b>Para <math>^{26}Al^{+3}</math></b>	
$(EM/q^2)$	11,66 MeV · u
<b>Poder de Resolución</b>	50 mm

Tabla 2.4. Rigidez magnética máxima y poder de resolución del deflector magnético de alta energía para  $^{26}Al^{+1}$  y  $^{26}Al^{+3}$ .

Como la medida final se efectúa mediante un proceso de inyección secuencial, mediante el cual se van inyectando periódicamente isótopo mayoritario y minoritario, la medida del isótopo mayoritario se realiza en una cámara de Faraday móvil, colocada en la posición correcta para el isótopo que se desee medir, a la salida del deflector.

**- Cámaras de Faraday**

A la salida del deflector magnético el sistema cuenta con tres cámaras de Faraday (FC2, FC3 y FC4). La cámara de Faraday 2 se utiliza exclusivamente para la medida de  $^{12}\text{C}$  durante la medida de  $^{14}\text{C}$  y es fija. La FC3 se emplea para medir el resto de isótopos estables durante el análisis ( $^9\text{Be}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{127}\text{I}$ ) y es móvil, la cual es colocada, en la posición correcta dependiendo de cada isótopo, de forma manual por el propio operador por medio de una manivela con escala micrométrica. Ésta incorpora un sistema de estabilización del voltaje del terminal, basado en la medida de la posición del haz a través de un par de slits situadas sobre la superficie de detección. Tanto FC4 como FC5, se emplean para labores de sintonización del haz y a diferencia de las anteriores se puede sacar e insertar automáticamente de la línea del haz desde la sala de control. FC4 se sitúa detrás del deflector magnético permitiéndonos ajustar el haz, en referencia a su masa y FC5 se encuentra entre el deflector electrostático y la ventana del detector, realizando la sintonización, por su rigidez electrostática, antes de la entrada del haz al sistema final de detección.

**- Sistema de absorbente pasivo**

La separación del  $^{10}\text{Be}$  de su principal interferente, el  $^{10}\text{B}$ , se realiza introduciendo en la línea una lámina de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{Ni}_{3,2}$ ), aprovechando el poder de frenado distinto de ambos isóbaros. El sistema cuenta con dos de estas láminas, de 100 y 150 mm, colocadas dentro de un dispositivo regulable a distintas alturas situado a la entrada del deflector electrostático.

**- Deflector electrostático (ESA)**

Este deflector electrostático esférico actúa como selector del estado de carga de los iones positivos y de la energía de los mismos, permitiendo la llegada del isótopo problema al detector. Dispone de dos placas paralelas curvadas, para contribuir a la focalización vertical [López-Gutiérrez, 1999], cada una conectada a una fuente de tensión capaz de suministrar +30 kV y -30 kV. Sus principales características se exponen en la siguiente tabla.

<b>DEFLECTOR ELECTROSTATICO DE ALTA ENERGÍA</b>	
<b>Radio</b>	65 cm
<b>Angulo</b>	120°
<b>(E/q)</b>	60 MeV
<b>Poder de Resolución</b>	$1300 \frac{\Delta E}{E}$ (mm)

Tabla 2.5. Características del deflector electrostático.

Aplicando la velocidad máxima y el poder de resolución del deflector al  $^{26}\text{Al}$ :

<b>Para <math>^{26}\text{Al}^{+1}</math></b>	
<b>E/q</b>	$1,435 \text{ MeV}$
<b>Poder de Resolución</b>	$48,14 \text{ mm}$
<b>Para <math>^{26}\text{Al}^{+3}</math></b>	
<b>E/q</b>	$1,345 \text{ MeV}$
<b>Poder de Resolución</b>	$48,14 \text{ mm}$

Tabla 2.6. Velocidad máxima y poder de resolución del deflector electrostático de alta energía para  $^{26}\text{Al}^{+1}$  y  $^{26}\text{Al}^{+3}$ .

Para el cálculo del poder de resolución, suponemos que el  $^{27}\text{Al}$  tiene la misma rigidez magnética que el  $^{26}\text{Al}$  y la separación entre ellos se produce en el deflector electrostático. Como tienen la misma rigidez magnética, la relación entre las energías para que los dos isótopos atraviesen el filtro magnético sería  $E_{27} = 26/27E_{26}$ , teniendo por tanto un poder de resolución de:

$$1300 \cdot \frac{\Delta E}{E} = 1300 \cdot \frac{E_{26} - E_{27}}{E_{26}} \Rightarrow 1300 \cdot \frac{\Delta E}{E} = 1300 \cdot \left(1 - \frac{26}{27}\right) = 48,14 \text{ mm} \quad (2.8)$$

**- Sistema final de detección: Cámara de ionización**

La detección del isótopo problema se efectúa en el detector situado al final de la línea. La cámara de ionización se compone de un par de placas metálicas que actúan como ánodos, una placa que actúa como cátodo y una serie de electrodos anulares que actúan como divisores de voltaje.

Los iones que entran al detector ionizan el gas isobutano que hay contenido en él, generando pares ión electrón que van a ser recogidos en los ánodos. El primero de éstos ( $\Delta E$ ) tiene una longitud de 11 cm y el segundo ( $E_{\text{res}}$ ) de 21 cm, situándose a unos 5 cm más alejado de la dirección de incidencia del haz, para compensar el aumento de su divergencia angular. Ambas placas se ensanchan en el sentido de avance de haz, simulando la dispersión del mismo en el gas. El haz entra en el detector a través de una ventana de  $8 \times 8 \text{ mm}^2$  de  $\text{Si}_3\text{Ni}_{3,2}$ , con un espesor de 75 nm. Tras ella existe una capa muerta de 2 cm antes de llegar al volumen activo del detector [Chamizo, 2009].

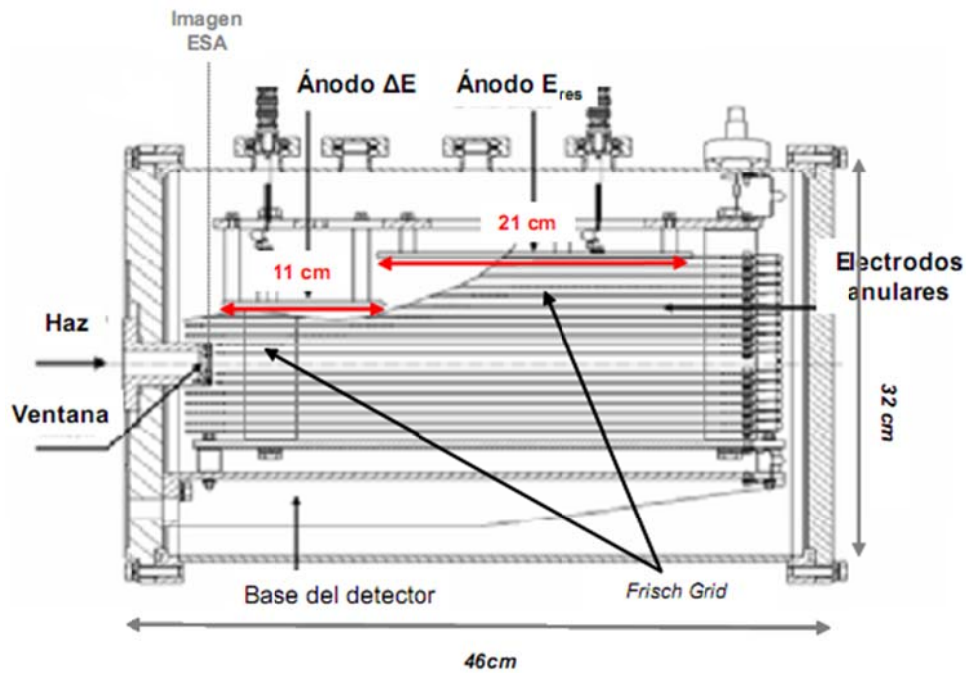


Fig. 2.15. Esquema de la cámara de ionización [Ruíz-Gómez, 2007].

### 2.3.4.- Estudio del tamaño de haz de $^{27}\text{Al}$

Definiendo la anchura de haz como la anchura a media altura del pico (FWHM) en el eje x, se ha calculado dicha anchura para el isótopo  $^{27}\text{Al}$ , en las posiciones imagen del imán de baja energía, imán de alta energía y del deflector electrostático. Cuando se sintoniza el haz en el imán de baja energía, variando intensidad aplicada a éste y voltajes de la lente Einzel y Y-Steerer, para conseguir el máximo de corriente en FC1, se hace uso de la abertura automática 1 para obtener una mejor sintonización. Una vez obtenido el máximo de corriente en FC1, la abertura 1 es retirada de la línea de haz, observándose un aumento en la intensidad de corriente de las partículas de un 10%, lo que nos informa que el tamaño de haz es mayor a esos 3 mm de la abertura.

Para poder medir el tamaño del haz se retiró de la línea la abertura automática y se cerraron las aberturas manuales, aumentando progresivamente el tamaño de la abertura y realizando barridos estrechos con el imán, hasta tener un canal de tan sólo 4 mm para el paso del haz. Este fue el tamaño mínimo en el que la lectura de la corriente del haz en FC1. Con el barrido de la intensidad del campo del imán se observaba más claramente formando una curva en forma de gaussiana [Gómez-Guzmán, 2010].

Haciendo uso de la expresión:

$$\frac{m \cdot E}{q^2} = k \cdot I^2 \quad (2.9)$$

que proviene de la ecuación 2.2, considerando que el campo magnético del imán es directamente proporcional a la intensidad de corriente (I) que le es suministrada para conseguirlo, donde k es una constante de proporcionalidad. Con ella, se pueden convertir los



valores medidos de la intensidad del solenoide a energía y posteriormente, haciendo uso del poder de resolución (o separación) dado en las tablas 2.2, 2.4 y 2.6, se puede transformar los intervalos de energía en intervalos de separación espacial.

Para el tamaño del haz en la zona de alta energía se hizo uso de la abertura manual micrométrica situada justo antes de FC4, en la imagen del deflector electrostático y de la abertura, también manual anterior a FC5, situada en la imagen de la ventana del detector, usando un tamaño de abertura de 1,5 mm para FC4 y de 2 mm para FC5.

En las siguientes figuras vemos el tamaño de haz en la zona de baja y alta energía.

- En zona de baja energía:

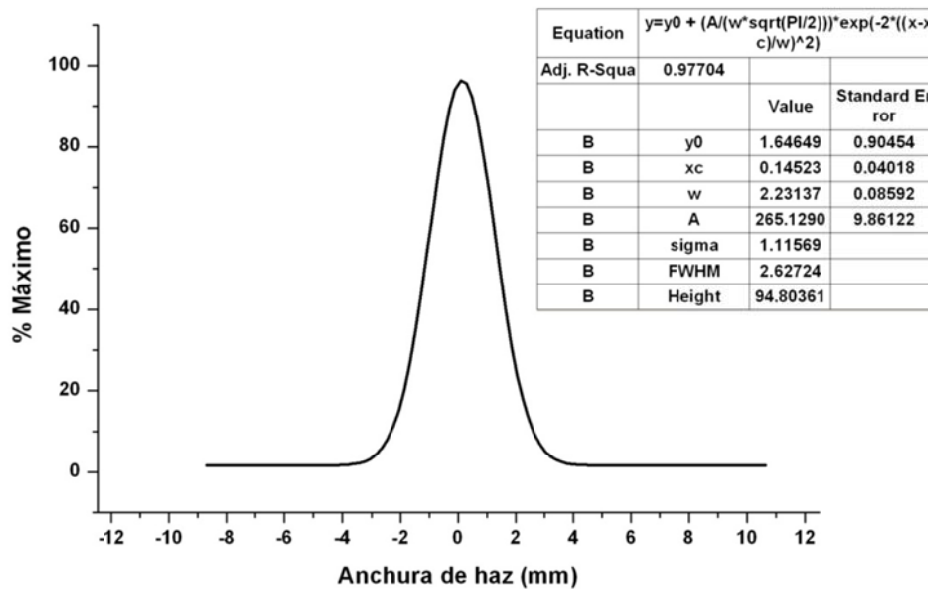


Fig. 2.16. Anchura de haz en la zona de baja energía en la posición imagen de deflector magnético.

Como vemos en la figura 2.16, el haz tiene un tamaño aproximado en la dirección X de 2.63 mm (FWHM).

- En zona de alta energía:

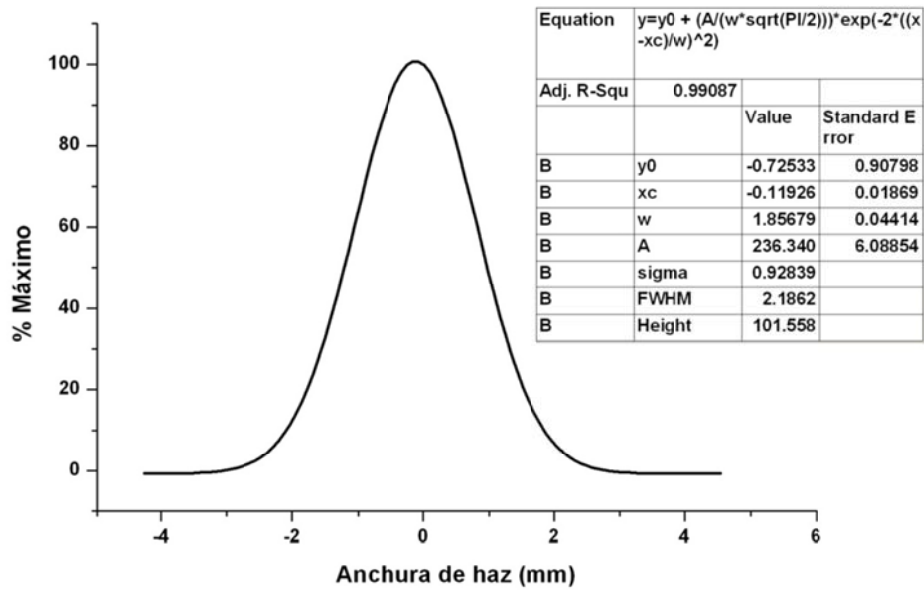


Fig. 2.17. Anchura de haz en la zona de alta energía en la posición imagen de deflector magnético.

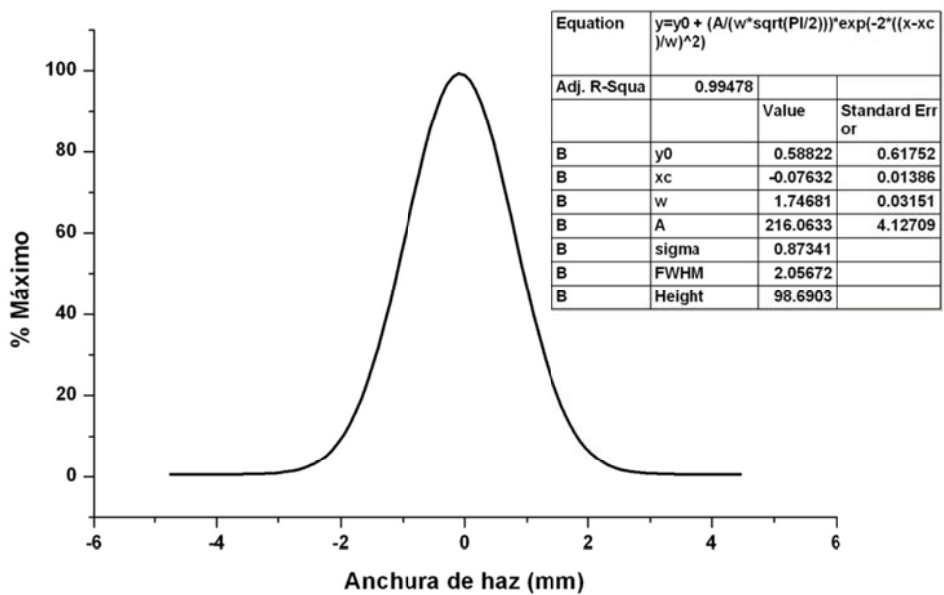


Fig. 2.18. Anchura de haz en la zona de alta energía en la posición imagen de la ventana del detector.

En esta posición la anchura del haz corresponde con un valor de FWHM de 2,18 mm (Fig. 2.17). Finalmente el haz incidente en la ventana del detector posee una anchura de 2,05 mm (Fig. 2.18).

# Capítulo 3

## Origen y Distribución de $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ en la Naturaleza



# Origen y Distribución de $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ en la Naturaleza

## 3.1.- Introducción

Tanto  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 1,36 \pm 0,07$  Ma; [Nishiizumi *et al.*, 2007]), como  $^{26}\text{Al}$ , ( $T_{1/2} = 0,705 \pm 0,29$  Ma; [Nishiizumi, 2004]), son radionúclidos de periodo de semidesintegración grande y se definen como radionúclidos cosmogénicos ya que son producidos a través de la interacción de las partículas de los rayos cósmicos con los átomos blanco atmosféricos N, O y Ar, y en la superficie terrestre, Si y O. Su producción está modulada por la actividad solar y la fuerza del campo geomagnético de la tierra.

En esta sección haremos una breve descripción de la producción y distribución de los radionúclidos  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  y la distribución de los mismos en la Tierra. La principal fuente de producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  es la interacción de los rayos cósmicos con la materia, aunque también podemos considerar otros orígenes [Buchmann *et al.*, 1984; Sharma, 1989; Finkel, 1993], como:

1. *Producción atmosférica:* Surge de la interacción de rayos cósmicos primarios y secundarios con la estratosfera y troposfera.
2. *Producción in situ:* La generación de radionúclidos tiene lugar debido a la interacción de partículas secundarias con la superficie terrestre.
3. *Fuente extraterrestre:* Muestras existentes en la tierra provienen de meteoritos, cometas y polvo cósmico.
4. *Fuente Radiogénica:* Como consecuencia del decaimiento natural de U y Th.
5. *Producción antropogénica:* Proveniente de actividades humanas en ciencias nucleares y tecnología en la producción de  $^{26}\text{Al}$ .

De estas posibles fuentes, nos centraremos en los casos de producción atmosférica (meteórica) y en superficie terrestre (in situ), que serán los estudiados en este trabajo.

## 3.2.- Producción de radionúclidos cosmogénicos

La tierra está constantemente siendo bombardeada por rayos cósmicos. El flujo de rayos cósmicos primarios consta de dos componentes. En primer lugar, los rayos galácticos (con un rango de energía de 100 a 10000 MeV), formados principalmente por protones (87%), partículas alfa (12%) y núcleos pesados (1%), provenientes de explosiones de supernovas. Y en segundo lugar los rayos solares (de 0.1 a 100 MeV), formados por protones (98%) y núcleos pesados (2%), llegados del sol (Fig. 3.2). Éstos últimos no tienen suficiente energía para producir radionúclidos cosmogénicos. La llegada de los rayos cósmicos primarios (especialmente los de más baja energía) a la atmósfera, está modulada tanto por el campo magnético del sol, dado que una alta actividad solar reduce el flujo de rayos cósmicos primarios, como por la rigidez y geometría del campo magnético dipolar de la tierra, que varía con la latitud (Fig. 3.1) [Heikkilä U., 2007; Masarik *et al.*, 2009].

A altas latitudes, las líneas del campo magnético son perpendiculares a la superficie de la tierra, permitiendo que la radiación cósmica de menor energía pueda atravesar el campo, sin embargo a bajas latitudes éstas partículas son deflectadas, de tal forma que la intensidad de los rayos cósmicos primarios es máxima a altas latitudes ( $> 60^\circ$ ), reduciéndose gradualmente a medida que alcanza el ecuador. De ahí, que la producción de radionúclidos cosmogénicos sea mayor en los polos que en el ecuador (Fig. 3.3).

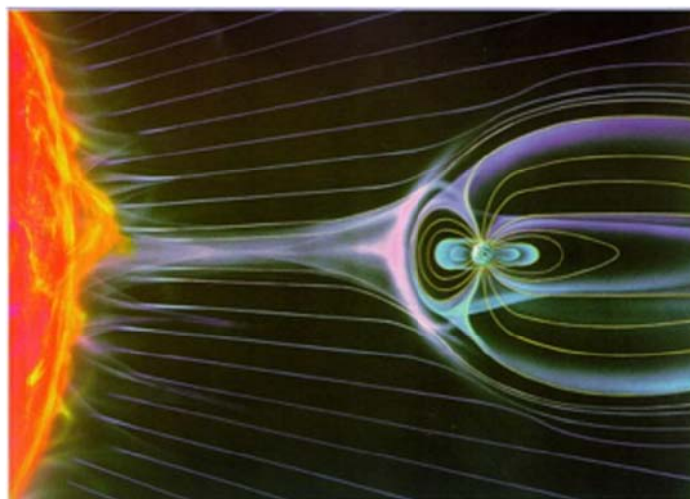


Fig. 3.1. Rayos cósmicos Vs dipolo magnético de la tierra [Heikkilä U., 2007].

Cuando las partículas de rayos cósmicos entran en la atmósfera, colisionan con los átomos atmosféricos, produciéndose diversas reacciones nucleares. Como resultado de estas reacciones, se forman cascadas de partículas secundarias como nucleones (neutrones y protones) y muones, responsables de la producción de radionúclidos cosmogénicos (Fig. 3.2). La formación de estas partículas secundarias es mayor en los primeros kilómetros de la atmósfera y se atenúa exponencialmente a medida que atraviesan la atmósfera y los primeros metros de la corteza terrestre. Por lo que, la producción de los radionúclidos cosmogénicos es mayor a altas

elevaciones de la atmósfera y en la parte superior de la corteza, disminuyendo con la altitud y profundidad.

En rocas y sedimentos, los radionúclidos cosmogénicos son producidos vía reacciones de espalación por neutrones (y algunos protones), mediante reacción de captura de muones lentos negativos y por cascadas de partículas iniciadas por muones rápidos que pueden producir los radionúclidos. Estas reacciones resultan en la producción de radionúclidos cosmogénicos como son por ejemplo  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  y  $^{21}\text{Ne}$  [Ivy-Ochs S., 2008].

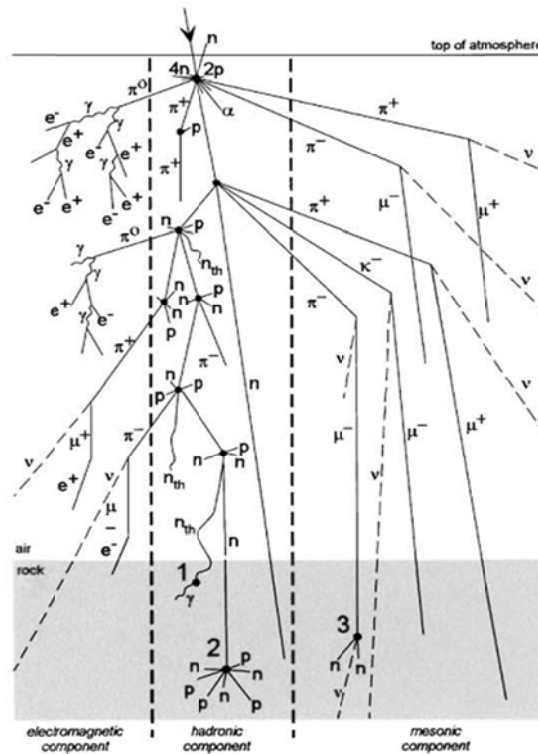


Fig. 3.2. Esquema de las diferentes reacciones provocadas por la entrada de los rayos cósmicos y la producción de radionúclidos, en la atmósfera y en la superficie. Los números se refieren a ejemplos de producción de radionúclidos cosmogénicos in situ: (1)  $^{35}\text{Cl}(n_{th},\gamma)^{36}\text{Cl}$ ; (2)  $^{16}\text{O}(n,4p3n)^{10}\text{Be}$ ; (3)  $^{28}\text{Si}(n,2p)^{26}\text{Al}$  [Gosse *et al.*, 2001]

El flujo de partículas secundarias decrece con la profundidad en el interior de la roca o sedimento. En concreto la producción debido a la espalación decrece exponencialmente con la profundidad. Los muones producen menos reacciones que los neutrones, pero el hecho de que posean una capacidad de llegar a más profundidad, provoca que la producción de los radionúclidos debido a estos se incremente de forma muy importante por debajo de profundidades de unos 2 m (en rocas de densidad de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ).

En definitiva la dependencia de la altitud y la latitud en la producción de radionúclidos cosmogénicos (Fig. 3.3) refleja la modulación del flujo de los rayos cósmicos, mediante el campo magnético y la atmósfera. La producción de los radionúclidos dependerá de la actividad solar, la variación del campo magnético terrestre, la latitud y la altitud [Ivy-Ochs S., 2008].

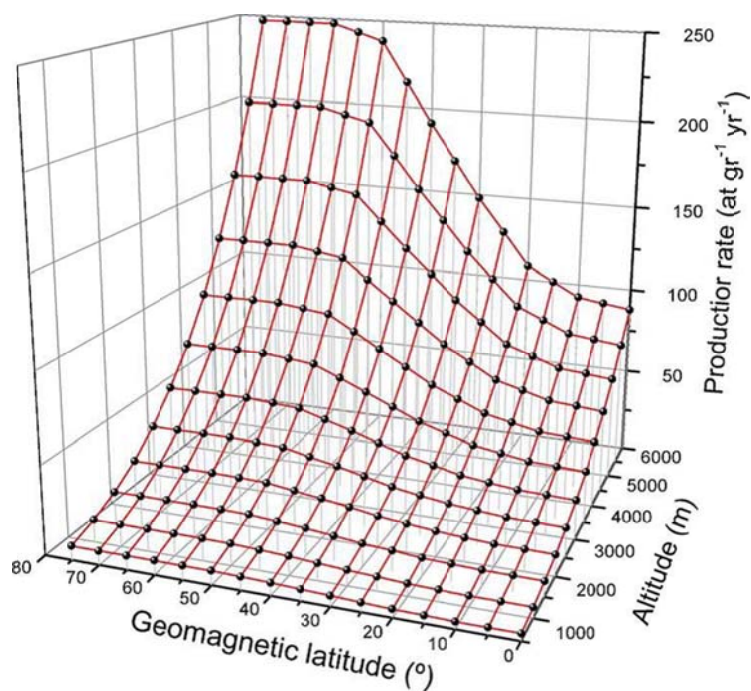


Fig. 3.3. Dependencia de la producción de  $^{10}\text{Be}$  atmosférico con la altitud y la latitud [Rodés, 2008]

### 3.2.1.- $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ meteórico

La atmósfera está formada mayoritariamente por  $^{14}\text{N}$  (79%),  $^{16}\text{O}$  (20%) y  $^{40}\text{Ar}$  (1%). La interacción de los rayos cósmicos con estos átomos produce  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  mediante reacciones de espalación (Tabla 3.1).

El  $^{10}\text{Be}$  meteórico se forma principalmente a partir de oxígeno o nitrógeno en la atmósfera, siendo mayor la producción para la reacción con N, ya que éste es más abundante que el O. El radionúclido es un trazador potencial de procesos operando con tiempos de escalas por encima de  $10^7$  años. Esto lo distingue de un conjunto de otros trazadores radioactivos, como  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 30,2$  años) o  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 53,2$  días) que o debido a su corto periodo de semidesintegración o a la fuente antropogénica sólo pueden trazar sistemas de eventos recientes [Graly *et al.*, 2010].

Elemento Blanco	Reacción de Espalación
N	$^{14}\text{N}(n,3p2n)^{10}\text{Be}$
	$^{14}\text{N}(p,4p1n)^{10}\text{Be}$
O	$^{16}\text{O}(n,4p3n)^{10}\text{Be}$
	$^{16}\text{O}(p,5p2n)^{10}\text{Be}$
Ar	$^{40}\text{Ar}(\gamma,14\text{N})^{26}\text{Al}$

Tabla 3.1. Reacciones de espalación para la producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en la atmósfera [Heikkilä U., 2007].



La producción atmosférica del  $^{26}\text{Al}$  es baja a causa de que su progenitor,  $^{40}\text{Ar}$ , constituye sólo el 1% de la atmósfera [Middleton *et al.*, 1987]. Después de su producción, el  $^{26}\text{Al}$  experimenta los mismos procesos de transporte y deposición que el  $^{10}\text{Be}$ . Debido a su baja producción, entre  $1,6-4,4 \times 10^3$  átomos/cm<sup>2</sup>·año [Auer, 2009], mientras que para el  $^{10}\text{Be}$  es  $0,56-1,23 \times 10^6$  átomos/cm<sup>2</sup>·año [Nagai *et al.*, 2000; Belmaker *et al.*, 2008], el  $^{26}\text{Al}$  no ha sido muy estudiado. Aun así podemos encontrar varios estudios para el ratio atómico  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  en la atmósfera, obteniendo unos valores de  $3 \times 10^{-3}$  para muestras de filtros estratosféricos y  $2,20 \times 10^{-3}$  en muestras de hielo de la Antártida [Middleton *et al.*, 1987],  $3,8 \times 10^{-3}$  en muestras de lluvia [Raisbeck *et al.*, 1984] y estudios más recientes con ratios de  $1,78 \times 10^{-3}$  para muestras de aerosoles estratosféricos y  $2,2 \times 10^{-3}$  en muestras de hielo de la Antártida [Auer, 2007] y  $1,89 \times 10^{-3}$  para muestras de aerosoles [Auer, 2009].

El  $^{10}\text{Be}$  es un radionúclido muy escaso en la naturaleza y se encuentra normalmente en los lugares donde se produce a partir de los rayos cósmicos con la atmósfera, agua, tierra o minerales de rocas. Se produce principalmente estratosfera inferior y troposfera superior. El tiempo de residencia en la atmósfera es del orden de dos semanas a varios años, dependiendo de la altitud de la producción (troposfera o estratosfera). Durante ese tiempo se producen mezclas atmosféricas como intercambio estratosfera-troposfera, transporte y deposición troposférica, que pueden influir en las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  en la superficie y en los flujos de deposición. Finalmente, el  $^{10}\text{Be}$  es transportado a la troposfera inferior unido a aerosoles y depositado en la superficie, en forma soluble en la lluvia o en deposición seca. Esta rápida transición desde la producción a la deposición diferencia  $^{10}\text{Be}$  de  $^{14}\text{C}$ , cuya respuesta a los cambios de producción a corto plazo se encuentra significativamente disminuida por el ciclo del carbono, reduciendo su utilidad del  $^{14}\text{C}$  como un indicador de cambios en la actividad solar [Field *et al.*, 2005].

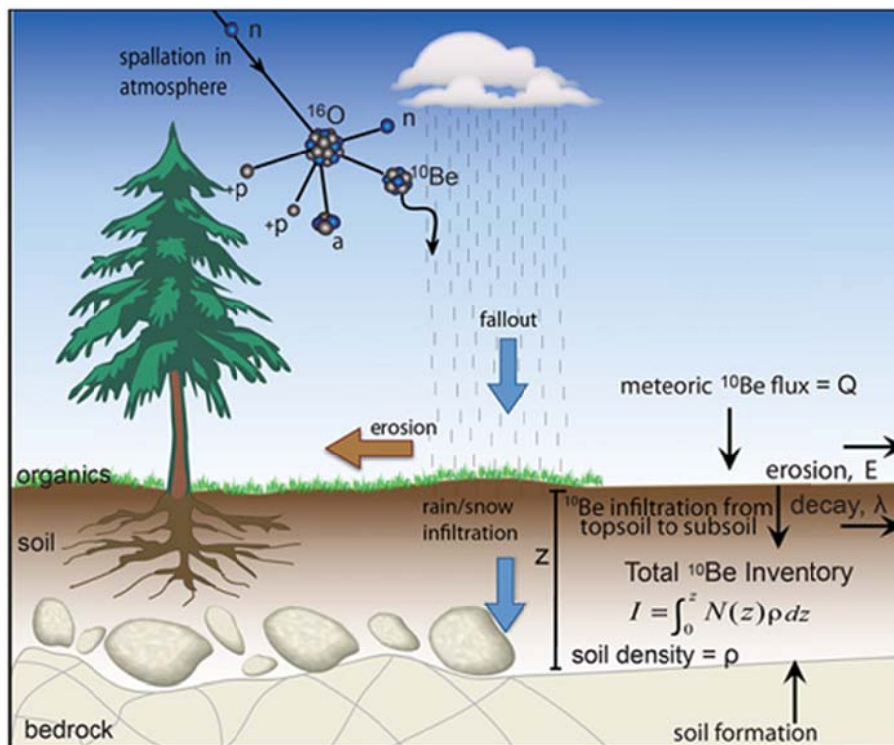


Fig. 3.4. Producción de  $^{10}\text{Be}$  meteorico [Ebert *et al.*, 2012].

Una vez en la superficie, el  $^{10}\text{Be}$  meteórico se adsorbe fuertemente a las partículas, con un coeficiente de distribución de  $10^5$ , si la fase líquida del suelo excede de pH 6 [von Blanckenburg *et al.*, 2012]. Los sistemas sedimentarios pueden registrar la deposición de  $^{10}\text{Be}$  meteórico a largo plazo y la posterior ubicación del isótopo debido a lixiviación química, disolución en lluvia, erosión o mezcla en suelos. La concentración de  $^{10}\text{Be}$  en la superficie es el resultado de la combinación de la producción, transporte y deposición en la atmósfera y se encuentra en mayor concentración a una profundidad de 1,5 m en la superficie terrestre [Masarik J., 1999; Graly *et al.*, 2010; Ebert *et al.*, 2012]. Las ventajas de la variedad de  $^{10}\text{Be}$  meteórico frente al producido in situ estriban en que las concentraciones son más altas, lo que requiere pequeñas cantidades de muestra para su análisis, su aplicabilidad para litologías sin cuarzo y la posibilidad para determinar tasas de denudación en depósitos sedimentarios de tamaño de grano fino [Willenbring *et al.*, 2010; von Blanckenburg *et al.*, 2012].

### 3.2.2.- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ in situ

Como vimos anteriormente, los neutrones de los rayos cósmicos secundarios con suficiente energía chocan con el elemento blanco del mineral, normalmente cuarzo, existente en rocas y sedimentos. Las principales reacciones para la producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , se llevan a cabo con Si y O (Tabla 3.2). A diferencia con el  $^{10}\text{Be}$  meteórico, los radionúclidos producidos quedan bloqueados en la misma estructura cristalina del mineral una vez son producidos. También son producidos a través de las interacciones de los muones con el elemento blanco (captura de muones lentos y frenado de muones rápidos).

Elemento Blanco	Reacción de Espalación	Captura Muon Negativo	Reacción $\alpha$	Reacción neutrónica
O	$^{16}\text{O}(n,4p3n)^{10}\text{Be}$	$^{16}\text{O}(\mu^-,3p3n)^{10}\text{Be}$		
Si	$^{28}\text{Si}(n,p2n)^{26}\text{Al}$	$^{28}\text{Si}(\mu^-,x)^{10}\text{Be}$ $^{28}\text{Si}(\mu^-,2n)^{26}\text{Al}$		
Li			$^7\text{Li}(\alpha,p)^{10}\text{Be}$	
Na			$^{23}\text{Na}(\alpha,n)^{26}\text{Al}$	
Be				$^9\text{Be}(n,\gamma)^{10}\text{Be}$
B				$^{10}\text{B}(n,p)^{10}\text{Be}$
C				$^{13}\text{C}(n,\alpha)^{10}\text{Be}$

Tabla 3.2. Producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en cuarzo [Ivy-Ochs, 1996].

Sharma y Middleton [Sharma, 1989], demostraron que en la mayoría de los materiales terrestres y en cuarzo en particular, la producción de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  nucleogénico producido, por ejemplo, por la radiación de uranio y torio y sus radionúclidos hijos contenidos en rocas, es despreciable comparada a la producción cosmogénica.

Se estima que para  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , la producción es aproximadamente de 6 y 37 átomos/g  $\text{SiO}_2$ -año, respectivamente. Para situaciones en los que el lugar de muestreo se encuentra en estado estacionario, considerándose grandes escalas de tiempo de exposición, mínima o nula erosión de la zona de muestreo, sistemas no enterrados o no cubiertos en largos periodos (nieve, vegetación...), se estima que el ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  tiene un valor aproximadamente de 6,75. El cálculo de la tasa de producción de los radionúclidos, se puede realizar con varios modelos físicos para cualquier altitud y latitud, con gran exactitud, a partir de ecuaciones polinómicas de tercer grado, entre ellas las aportadas por Lal, o Stone [Lal, 1991; Stone, 2000]. En Washington/CRONUS-Earth website (<http://hess.ess.washington.edu/math/>), de la Universidad de Washington, permite la comparación congruente de los datos de varios sitios, además de una discusión detallada de las diferencias y similitudes de varios sistemas de escalado [Balco *et al.*, 2008; Ivy-Ochs S., 2008].

Ambos radionúclidos,  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , tanto producidos in situ como de origen meteórico, se acumulan en depósitos superficiales en el tiempo tal que la concentración del radionúclido se relaciona para ambos con la edad y estabilidad del material de la superficie. La alta reactividad de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , a valores de pH cercanos al neutro asegura que la amplia mayoría del  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  meteóricos que alcanzan el suelo están realmente adsorbidos a las partículas. El  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  producidos in situ se encuentran, sin embargo, bloqueados en los minerales. De ahí, las dos variedades de estos radionúclidos pueden ser separadas a través de lixiviación con ácidos de la superficie del grano (meteórico) y con disolución de la estructura cristalina (in situ). En cualquier caso, los radionúclidos se encuentran a muy bajas concentraciones en dichos materiales, siendo sus valores típicos  $10^7$  átomos/g en sedimentos y  $7 \times 10^5$  átomos/l en agua de mar para  $^{10}\text{Be}$ ,  $10^6$  átomos/g en cuarzo para  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  [von Blanckenburg *et al.*, 1996]. Dadas estas bajísimas concentraciones, el desarrollo de la Espectrometría de Masas con Acelerador ha aumentado la sensibilidad para su detección en varios órdenes de magnitud.

### 3.3.- Aplicaciones

Los radionúclidos  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  han generado un enorme interés debido a su potencial como trazador en el ambiente y a sus aplicaciones en el campo de la geología, glaciología, oceanografía, arqueología y meteorología, entre otras.

Dos propiedades marcan los usos geofísicos del  $^{10}\text{Be}$ ; el  $^{10}\text{Be}$  es un elemento muy escaso y tiende a permanecer estático en el medioambiente, y el tiempo de residencia en suelos bajo condiciones normales es de  $10^5$  años [Finkel, 1993]. El hecho de que el  $^9\text{Be}$  (isótopo estable), sea también escaso hace que el  $^{10}\text{Be}$  pueda ser detectado en muchas reservas donde otros radionúclidos son diluidos por su isótopo estable hasta tal punto que su medida alcance gran dificultad, como por ejemplo el  $^{26}\text{Al}$ . Su alto carácter litófilo conlleva a un tiempo de residencia corto en ambientes marinos ( $10^2$ - $10^3$  años), y tiende a fijarse en rocas, sedimentos, suelos, y testigos de hielo. El radionúclido y el isótopo estable no llegan a estar lo suficientemente fijados para alcanzar un ratio característico. Por ello, uno no puede usar fácilmente el Be estable para corregir los efectos de dilución. En algunos casos, como en sedimentos en océano abierto,  $^{10}\text{Be}$  y  $^9\text{Be}$  se encuentran cerca del equilibrio. La mejor forma de calcular las concentraciones depende de la aplicación. En medios como hielo, sedimentos, corteza y nódulos, se suele usar la

concentración de  $^{10}\text{Be}$  relativa al peso de muestra total (átomos/g). En otros casos, por ejemplo en muestras de lluvia (átomos/g de agua) y aerosoles (átomos/ $\text{m}^3$  de aire recogido), en los que se estudian las variaciones de las tasas de producción y deposición, el flujo anual (átomos/ $\text{cm}^2 \cdot \text{año}$ ) puede ser el parámetro más usado [von Blanckenburg, 2006; Auer, 2007].

Con respecto a  $^{26}\text{Al}$ , como el Be, es también litófilo, sin embargo el Al estable es un elemento muy abundante en la corteza terrestre. Debido a este hecho, junto con la obtención de bajas corrientes en su medida en AMS, hace que la medida de  $^{26}\text{Al}$  sea difícil ya que en la mayoría de las muestras se obtienen unos ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  muy bajos [Finkel, 1993]. Su mayor uso es en rocas, medido junto a  $^{10}\text{Be}$  en cuarzo. También en estudios de meteoritos midiendo muestras para su producción, historia y material original extraterrestre. Debido a que la producción en la atmósfera es muy pequeña con respecto al  $^{10}\text{Be}$ , el estudio de este radioisótopo en hielos o sedimentos es mínimo. Estudios actuales se están realizando en muestras de aguas de lluvia y aerosoles para conocer su producción y obtener un modelo de ratio de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  [Auer, 2007; 2009].

La medida de radionúclidos cosmogénicos producidos in situ en muestras terrestres, concretamente medidas del ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  en cuarzo contenidos en rocas y sedimentos, se centran generalmente en geología como trazador de diferentes situaciones, como determinar edades de exposición de rocas (hasta  $10^7$  Ma), cuantificar tasas de erosión continental, datar eventos geológicos, elucidar climas del pasado, estudios de geomorfología (formaciones de paisajes, accidentes geográficos...) permitiendo también distinguir entre los procesos dinámicos que afectan a superficies (denudación y enterramiento) y estimar sus tasas, a su vez podemos conocer la producción de estos radioisótopos en la superficie de la tierra. [Kohl *et al.*, 1992; Kubik *et al.*, 1998; Ivy-Ochs S., 2008; Braucher *et al.*, 2009].

La concentración de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en suelos se puede usar como un geocronómetro y un trazador geoquímico en procesos de erosión y estabilización de superficies en un diverso rango de conjuntos naturales de la tierra y tiempos de residencia en suelos [Brown, 1987; Brown *et al.*, 1989]. Para sedimentos en superficie, el  $^{10}\text{Be}$  nos ofrece una idea sobre la tasa de denudación o erosión en ríos y el estudio de la edad de exposición de los sedimentos en base a su concentración en perfiles de suelos. Estas aplicaciones geomórficas limita la deposición de  $^{10}\text{Be}$  en paisajes en tiempos de escalas geomórficamente significativos,  $10^3$  -  $10^5$  años [Reusser *et al.*, 2010; Willenbring *et al.*, 2010]. Con sedimentos del fondo marino, se estudian las tasas de sedimentación en el mismo [Tanaka *et al.*, 1977; Bourles, 1989], se determina la tasa de crecimiento de cortezas oceánicas de Fe-Mn [Segl *et al.*, 1984] y la reconstrucción de la fuerza del campo paleomagnético de la tierra.

En testigos de hielo se obtienen valiosa información sobre edades de exposición, al igual que en cuarzo, se comprueba la producción del radioisótopo en función de los cambios en la radiación solar y se ha utilizado también en el estudio del calentamiento global [Pavich *et al.*, 1986; Finkel, 1993]. Variaciones en el flujo de rayos cósmicos primarios han sido observadas en testigos de sedimentos del Océano Pacífico en la zona ecuatorial [Raisbeck *et al.*, 1984], mostrando una inversión en la concentración de átomos de  $^{10}\text{Be}$  hace unos 10 millones de años, también con testigos de hielo se han observado la variación en la en la producción de  $^{10}\text{Be}$  [Raisbeck, 1980]. En aguas profundas, el  $^{10}\text{Be}$  es utilizado como trazador de la circulación de masas de aguas profundas oceánicas [Frank *et al.*, 2002].

En vulcanología, los sedimentos marinos son subducidos dentro de la corteza terrestre a lo largo de las zonas de subducción activas del planeta. Ya que el  $^{10}\text{Be}$  se forma predominantemente en la atmósfera, su concentración es muy baja a estas profundidades y el  $^{10}\text{Be}$  que se incorpora a los sedimentos superficiales es un excelente trazador para el magmatismo en las zonas de subducción [Monaghan *et al.*, 1988].

El  $^{10}\text{Be}$  meteórico está volviendo a ser muy utilizado en diferentes estudios desde la última década. El estudio del flujo de deposición en la superficie terrestre, se lleva a cabo analizando la concentración de este en aguas de lluvia (deposición húmeda) y en partículas en suspensión del aire (deposición seca) a lo largo del año. El estudio de  $^{10}\text{Be}$  en muestras de agua de lluvia, nieve, testigos de hielo y filtros atmosféricos o aerosoles ofrece una notable información relacionada con su producción y distribución en la atmósfera, pero también ha permitido estudiar mezclas atmosféricas como intercambios estratosfera-troposfera o variaciones estacionales, pudiendo conocer el tiempo de transporte desde su producción hasta su deposición en la superficie [Raisbeck *et al.*, 1981; Monaghan M. C., 1985]. Actualmente estos estudios se están realizando midiendo, además de  $^{10}\text{Be}$  y  $^7\text{Be}$ , el  $^{26}\text{Al}$  [Graham *et al.*, 2003; Jordan, 2003; Auer, 2007; 2009].

Las ventajas de la variedad de  $^{10}\text{Be}$  meteórico frente al producido in situ estriban en que las concentraciones son más altas, lo que requiere pequeñas cantidades de muestra para su análisis, su aplicabilidad para litologías sin cuarzo y la posibilidad para determinar tasas de denudación en depósitos sedimentarios de tamaño de grano fino [Willenbring *et al.*, 2010; von Blanckenburg *et al.*, 2012].

Por otro lado, el aluminio está reconocido como un elemento tóxico, causando encefalopatía grave en pacientes con fallos renales y hay una posible relación entre la acumulación de aluminio en el cerebro y la enfermedad de Alzheimer [Barker, 1992; King *et al.*, 1994]. Se ha utilizado como trazador para estimar la absorción gastrointestinal, caracterizar el transporte de aluminio en proteínas en sangre, absorción en cultivos de células de neuroblastoma humana (en relación con Alzheimer), absorción en tejidos humanos, especiación de aguas naturales, toxicidad en aguas para pescados y lluvias ácidas [Barker *et al.*, 1997; Jouhanneau P, 1997; King *et al.*, 1997; Faarinen *et al.*, 2001; Priest, 2004; Yumoto *et al.*, 2004].



# **Capítulo 4**

## **Optimización de la Medida de $^{26}\text{Al}$ en SARA.**

### **Procedimientos Radioquímicos**





# Optimización de la Medida de $^{26}\text{Al}$ en SARA. Procedimientos Radioquímicos

## 4.1.- Introducción

Encaminándonos a las medidas de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en diferentes tipos de muestras como cuarzo en rocas, sedimentos, residuos nucleares y filtros de aerosoles, como veremos en el siguiente capítulo, aquí nos centraremos en cómo llevar a cabo esas medidas. En primer lugar desarrollaremos las distintas pruebas que se han realizado en el sistema SARA, del Centro Nacional de Aceleradores, para optimizar los parámetros necesarios del sistema para llevar a cabo las medidas de  $^{26}\text{Al}$  en muestras reales. La finalidad de estas pruebas, como veremos a continuación, es triple:

- Analizar si es factible la detección del  $^{26}\text{Al}$  en el equipo, para lo cual se han realizado pruebas para el conocimiento de la transmisión, corrientes de haz, y la obtención de rectas de calibrado con diferentes estándares.
- Maximizar, en su caso la eficiencia de transmisión para optimizar la estadística de recuento.
- Minimizar el fondo para obtener la mayor sensibilidad posible.

En segundo lugar se describen los procedimientos radioquímicos utilizados para la extracción y purificación de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  in situ en cuarzo, para  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de sedimentos y para  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , en filtros de aerosol atmosféricos, desarrollado en nuestro laboratorio. Finalmente para la realización de un estudio completo para la medida de  $^{26}\text{Al}$  y para aumentar las opciones del proceso radioquímico, se realizarán estudios sobre la variación de la corriente dependiendo de la temperatura de calcinación de la muestra, para la obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, también, el efecto en la corriente de un posible uso de coprecipitantes en el proceso radioquímico.

## 4.2.- Optimización de la medida de $^{26}\text{Al}$ en SARA

La forma química en la que se introduce el aluminio en el sistema es como  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ . En la naturaleza la forma química más común para el aluminio es la de óxido de aluminio (alúmina), es fácil de extraer y también es fácil de obtener a nivel de laboratorio. En un sistema AMS, podríamos extraer  $\text{AlO}^-$  de la fuente de sputtering, pero el  $^{26}\text{MgO}$  también forma iones negativos fácilmente, muy estables y difíciles de eliminar, lo que hace que esta forma, aunque se obtienen corrientes altas, no sea idónea para llevar a cabo las medidas de Al. Es mucho más conveniente extraer directamente iones  $\text{Al}^-$  de la fuente. Como el  $^{26}\text{Mg}$  no forma iones negativos estables, el interferente más importante que podía aparecer en la medida queda eliminado en la propia fuente de iones. Aunque podemos acelerar iones  $\text{Al}^-$  provenientes del óxido de aluminio, la obtención de un haz de corrientes altas de estos iones es bastante difícil. Aun así, el hecho de que no tengamos interferentes en el haz y que se pueda obtener haces de iones  $\text{Al}^-$  (aunque con corrientes bajas), del óxido de aluminio, hacen de la alúmina la forma química idónea de introducción de las muestras en AMS [Middleton, 1984].

En el caso de sistemas de AMS de baja energía, las distribuciones de carga para el aluminio después del proceso de *stripping*, son mayores para los estados de carga +1, +2 y +3 [Betz, 1972]. Las medidas de  $^{26}\text{Al}$ , normalmente se llevan a cabo con el isótopo en estado de carga +1 ó +3, ya que en dichos estados no se observan apenas interferentes en el detector, obteniéndose espectros en los que el pico de  $^{26}\text{Al}$  es fácilmente distinguible de algún isótopo o fragmento molecular que haya alcanzado el mismo. Los interferentes que sí pueden llegar al detector, son por ejemplo  $^{14}\text{N}^{12}\text{C}$ ,  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  ó  $^{13}\text{C}_2$  [Stocker *et al.*, 2005], ya que pueden sobrevivir al proceso de *stripping*, teniendo la misma relación m/q y superar también así los diferentes filtros del sistema. En el caso de tener un gran número de cuentas de estos fragmentos, los picos de  $^{26}\text{Al}$  y estos, están lo suficientemente alejados para que no interfieran en las medidas, como se observa en la siguiente figura.

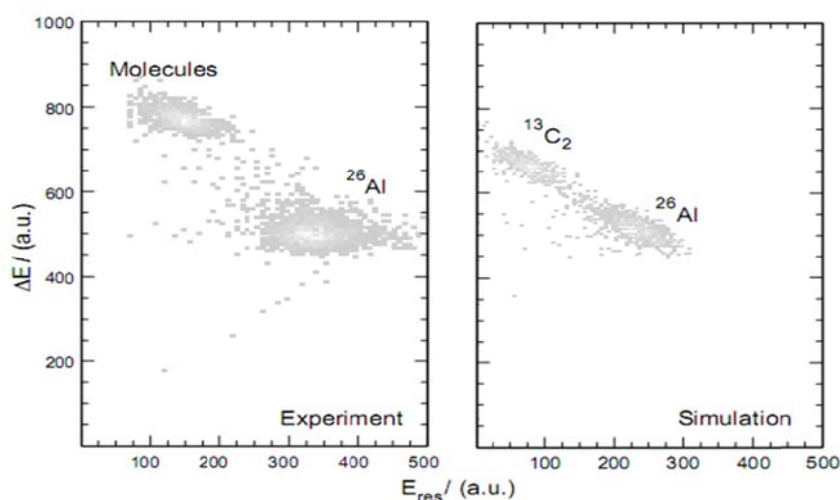


Fig. 4.1. A la derecha: simulación de un espectro  $\Delta E$ - $E_{\text{res}}$  de  $^{26}\text{Al}$  y moléculas de  $^{13}\text{C}_2$  a una energía inicial de 1 MeV. La simulación está realizada con el programa SRIM. Izquierda: Espectro obtenido de  $^{26}\text{Al}$  estándar con moléculas como  $^{14}\text{N}^{12}\text{C}$ ,  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  ó  $^{13}\text{C}_2$ . En el espectro se observa que la separación de las moléculas del  $^{26}\text{Al}$  es incluso mejor en el experimento que el esperado por la simulación [Stocker *et al.*, 2005].

La causa de que las medidas de aluminio no se lleven a cabo en estado de carga +2, corresponde a que las moléculas formadas de  $^{13}\text{C}_2$ , en el stripper tienen tasas de recuento demasiado altas para obtener una supresión suficiente en el detector, no diferenciándose así el pico de  $^{26}\text{Al}^{+2}$  [Stocker *et al.*, 2005]. En la siguiente figura podemos observar uno de los espectros obtenidos en las pruebas de las medidas de  $^{26}\text{Al}$  en estado de carga +2 en SARA.

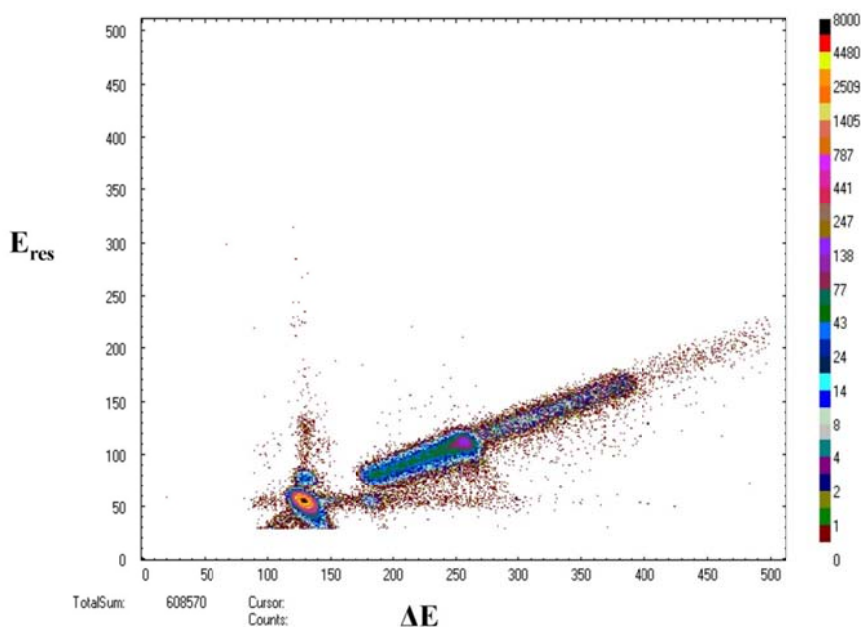


Fig. 4.2. Espectro típico de  $^{26}\text{Al}$ , en sistema SARA, correspondiente al patrón  $^{26}\text{Al-01-4-1}$  (4-1), medido en estado de carga +2. Experimento realizado con un voltaje del terminal de 900 kV.

Para los experimentos citados anteriormente (apartado 4.1), el voltaje del terminal será diferente dependiendo del estado de carga del isótopo después del proceso de *stripping*. Como acabamos de ver el  $^{26}\text{Al}$  puede alcanzar el detector con estado de carga +1 y +3, por lo que el valor del voltaje del terminal, vendrá dado por las distribuciones de carga de estos estados de oxidación a bajas energías. Para el estado de carga +1 será de 0,7 MV y 1 MV para +3, siguiendo las especificaciones de High Voltage Engineering Europe [Klein *et al.*, 2007].

La presión óptima en el detector para la obtención de los espectros, para sendos estados de carga, se seleccionó observando la tasa de recuento en el detector a medida que la presión iba cambiando y así, se tomó el valor de presión en el punto en el que se hallaban mayor número de cuentas en el espectro. Así, la presión del detector para llevar a cabo las medidas de Al en estado de carga +1 es de aproximadamente 3,3 mbar, siendo para el estado de carga +3 de 6 mbar.

Estas pruebas se llevaron a cabo con patrones proporcionados por el profesor K. Nishiizumi (Space Sciences Laboratory, University of California Berkeley, CA 94720-7450, USA) y blancos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial SIGMA-ALDRICH. Los patrones y blancos se encuentran en forma sólida, correspondiente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (polvo blanco). El tratamiento de ambos antes de su introducción en AMS, consistirá en mezclado con cobre sólido, en proporción 1:1 [Wallner *et al.*, 1998] y su posterior molienda en mortero de Ágata, hasta conseguir una mezcla homogénea,

con el fin de aumentar la conductividad de la muestra. Los valores de los cocientes de los patrones utilizados en las pruebas son los siguientes [Nishiizumi, 2004]:

**PATRONES K. Nishiizumi**

Nombre	Cociente $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$
$^{26}\text{Al-01-4-1}$ (4-1)	$7,444 \cdot 10^{-11}$
$^{26}\text{Al-01-4-2}$ (4-2)	$3,096 \cdot 10^{-11}$
$^{26}\text{Al-01-4-3}$ (4-3)	$1,065 \cdot 10^{-11}$
$^{26}\text{Al-01-5-1}$ (5-1)	$4,694 \cdot 10^{-12}$
$^{26}\text{Al-01-5-2}$ (5-2)	$1,818 \cdot 10^{-12}$
$^{26}\text{Al-01-5-3}$ (5-3)	$4,99 \cdot 10^{-13}$

Tabla 4.1. Valores de los cocientes utilizados en el estudio [Nishiizumi, 2004].

#### 4.2.1.- Medidas de la transmisión en función de la presión de stripper

Como se ha comentado, maximizar el número de iones de  $^{26}\text{Al}$  que llegan al detector es uno de los objetivos de este trabajo. Para ello, el estudio de la transmisión del haz a través del stripper es esencial. Ésta se entiende como fracción de iones en el estado de carga seleccionado tras el proceso de *stripping* respecto a los inyectados en el acelerador (ecuación 4.1). Para ello se realizó el siguiente experimento, en el que se ha medido la corriente en la zona de alta energía en función de la presión de *stripping*.

$$T = \frac{I_{HE}/q}{I_{LE}} \cdot 100(\%) \quad (4.1)$$

donde  $I_{HE}$  es la corriente medida en la zona de energía,  $I_{LE}$  la corriente en la zona de baja energía y  $q$  el estado de carga de la partícula.

El rango de presión a lo largo de sendos experimentos fue desde  $1,4 \times 10^{-2}$  hasta  $9 \times 10^{-2}$  mbar para el estado de carga +1 y de  $0,3 \times 10^{-2}$  a  $4,1 \times 10^{-2}$  mbar, para el estado de carga +3. Se utilizó un blanco mezclado con cobre en una proporción de Blanco:Cobre de 1:1 [Wallner *et al.*, 1998], para la obtención de los valores de transmisión. En la siguiente figura podemos observar la evolución de las transmisiones y sus valores máximos.

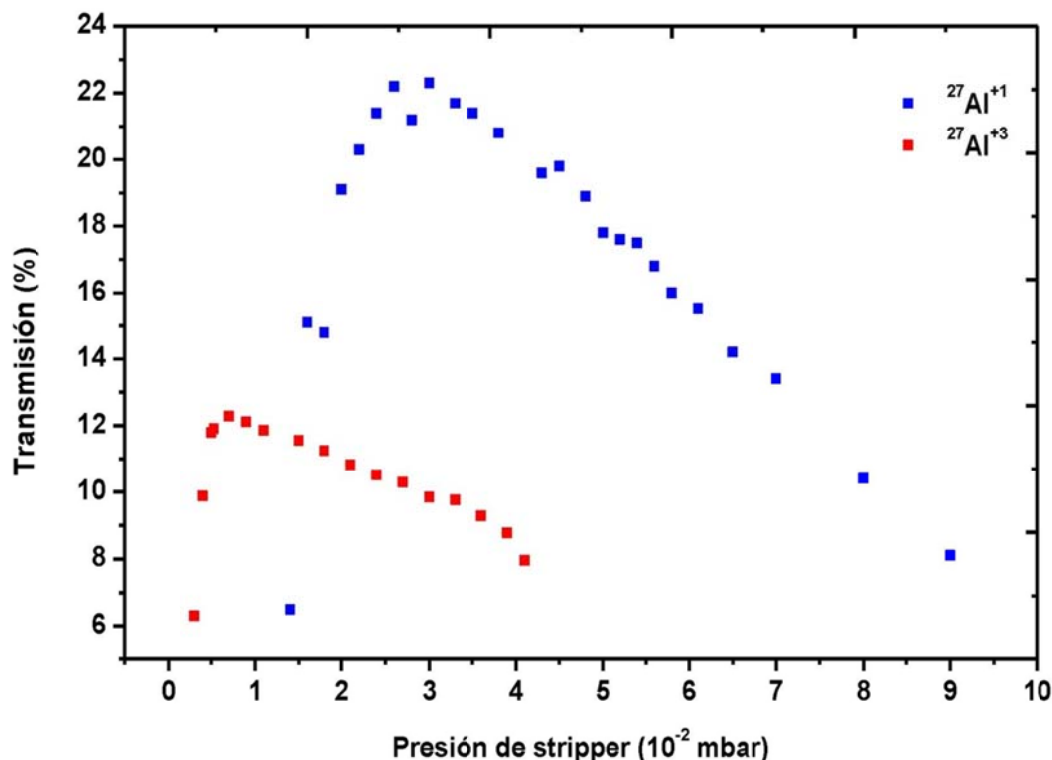


Fig. 4.3. Transmisión de haz en función de la presión de stripper para un haz de  $^{27}\text{Al}$  en estados de carga +1 y +3.

En la figura anterior nos encontramos con grandes diferencias entre valores de presión stripper y transmisiones dependiendo del valor de estado de carga que estemos estudiando. De ahí observamos que los máximos se encuentran a valores de presión de stripper y de transmisión de  $2,8 \times 10^{-2}$  mbar y 23%, y  $0,9 \times 10^{-2}$  mbar con una transmisión en este punto del 12% para los estados de carga +1 y +3 respectivamente. Los valores de las transmisiones obtenidas en las pruebas de aceptación de SARA son muy parecidos a los obtenidos en este estudio, siendo de un 25% de un haz de  $^{27}\text{Al}$  en estado de carga +1 y de 8% en estado de carga +3 [Klein *et al.*, 2007].

Como se observa en la figura 4.3, la transmisión del haz va aumentando a medida que aumentamos la presión del stripper hasta llegar a un punto máximo (ej:  $2,8 \times 10^{-2}$  mbar) a partir del cual, comienza a decrecer. Tomando como referencia el máximo de la curva, en la parte izquierda, la transmisión aumenta debido a que se incrementa la probabilidad de choque entre las partículas incidentes y la población de átomos de argón del stripper. A la derecha, la transmisión debería estabilizarse y mantenerse constante, pero como vemos en la gráfica, la realidad no es así. El hecho de que no se comporte de esta forma se debe a la dispersión angular, ya que, cuando las partículas pasan el stripper se dispersan, por lo cual, algunas de ellas no siguen la trayectoria hacia la salida del acelerador, disminuyendo así la transmisión.

Para la elección del valor de la presión del stripper es necesario considerar las posibles fluctuaciones de presión que se pueden producir en el tubo de *stripping*. Si consideramos como valor óptimo el máximo de la curva, observamos las diferentes pendientes en las curvas de transmisiones, siendo mayor a la izquierda del máximo que a la derecha. Si en el proceso de medida se produjeran fluctuaciones en la presión, el cambio de transmisión sería mayor si esta

disminuye (parte izquierda de la curva) a si aumenta, por lo que, elegiremos un valor algo mayor al máximo encontrándonos en un valor de la curva en el que la transmisión se encuentra en una zona de la curva con una pendiente menor pudiendo considerar esta situación como un valor de transmisión constante. Los valores de presión de stripper elegidos son  $3 \times 10^{-2}$  mbar para el estado de carga +1 y de  $0,9 \times 10^{-2}$  para +3.

Con la información obtenida en este estudio, podemos concluir, a priori, que viendo los valores de las transmisiones conseguidos, la medida de un haz de  $^{26}\text{Al}$  en estado de carga +1 en SARA, se perfila como más idóneo ante el valor obtenido para el estado de carga +3.

### 4.2.2.- Obtención de recta de calibrado

Una cuestión fundamental en AMS es la linealidad de la medida. Teniendo en cuenta que los cocientes finales se obtienen a partir de la normalización de los cocientes medidos a través de las muestras estándar, que haya una relación lineal entre los cocientes medidos y reales es esencial.

En la obtención de la recta de calibrado para  $^{26}\text{Al}$  se midieron todos los patrones, proporcionados por K. Nishiizumi y un blanco. Tanto los patrones como el blanco fueron mezclados con Cu, a una concentración de 1:1 [Wallner *et al.*, 1998]. Las muestras patrón se introdujeron en SARA por duplicado, para obtener una reproducibilidad de los resultados, y las medidas se realizaron con una duración de 10 minutos cada muestra y blanco. Estos 10 minutos se distribuyeron en 6 pasos divididos en 10 bloques de 10 segundos de duración cada uno, lo que hace un total de 100 segundos de medida por cada paso. Siguiendo la figura 4.3, la presión de stripper fue de  $3 \times 10^{-2}$  mbar para +1 y  $9,9 \times 10^{-2}$  para +3. Las presiones del detector fueron de 3,36 mbar y 6 mbar respectivamente.

Con respecto al tratamiento de las incertidumbres que se indicarán durante la exposición de los resultados;  $\epsilon_{stat}$  será el error estadístico de la medida y  $\epsilon_{wsd}$  será la desviación estándar de los valores del cociente isotópico ofrecido por el sistema en cada paso, ponderada con la corriente obtenida en cada uno de ellos. Sus expresiones se indican a continuación:

$$\epsilon_{stat} = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_{wsd} = \sqrt{\frac{\sum q(r - \bar{r})^2}{(n-1)\sum q}} \quad (4.3)$$

siendo n el número de cuentas recogidas, r el valor del cociente isotópico en cada paso de medida,  $\bar{r}$  es el valor promedio y q el valor de la corriente en cada bloque. De estas dos expresiones la incertidumbre expresada en los resultados será la de mayor valor, exponiendo nuestros resultados al peor de los casos.

Los valores de los cocientes medidos en SARA para los dos estados de carga fueron los siguientes:

Nombre	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ nominal de estándar	$^{26}\text{Al}^{+1}/^{27}\text{Al}^{+1}$ medido en SARA (a)	$^{26}\text{Al}^{+3}/^{27}\text{Al}^{+3}$ medido en SARA (b)
$^{26}\text{Al-01-5-3}$ (5-3)	$4,99 \times 10^{-13}$	$(5,51 \pm 0.49) \times 10^{-13}$	$(6,02 \pm 0.68) \times 10^{-13}$
$^{26}\text{Al-01-5-2}$ (5-2)	$1,82 \times 10^{-12}$	$(1,71 \pm 0.09) \times 10^{-12}$	$(1,94 \pm 0.13) \times 10^{-12}$
$^{26}\text{Al-01-5-1}$ (5-1)	$4,69 \times 10^{-12}$	$(4,63 \pm 0.15) \times 10^{-12}$	$(4,97 \pm 0.21) \times 10^{-12}$
$^{26}\text{Al-01-4-3}$ (4-3)	$1,07 \times 10^{-11}$	$(1,10 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	$(1,07 \pm 0.04) \times 10^{-11}$
$^{26}\text{Al-01-4-2}$ (4-2)	$3,10 \times 10^{-11}$	$(3,23 \pm 0.06) \times 10^{-11}$	$(2,98 \pm 0.05) \times 10^{-11}$
$^{26}\text{Al-01-4-1}$ (4-1)	$7,44 \times 10^{-11}$	$(7,25 \pm 0.16) \times 10^{-11}$	$(7,09 \pm 0.14) \times 10^{-11}$

Tabla 4.2. a) Resultados obtenidos para los valores de los cocientes  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  medidos en SARA para  $^{26}\text{Al}^{+1}$  y b) Resultados obtenidos para los valores de los cocientes  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  medidos en SARA para  $^{26}\text{Al}^{+3}$ .

Representando los valores obtenemos la siguiente linealidad entre los valores nominales y los medidos por el sistema:

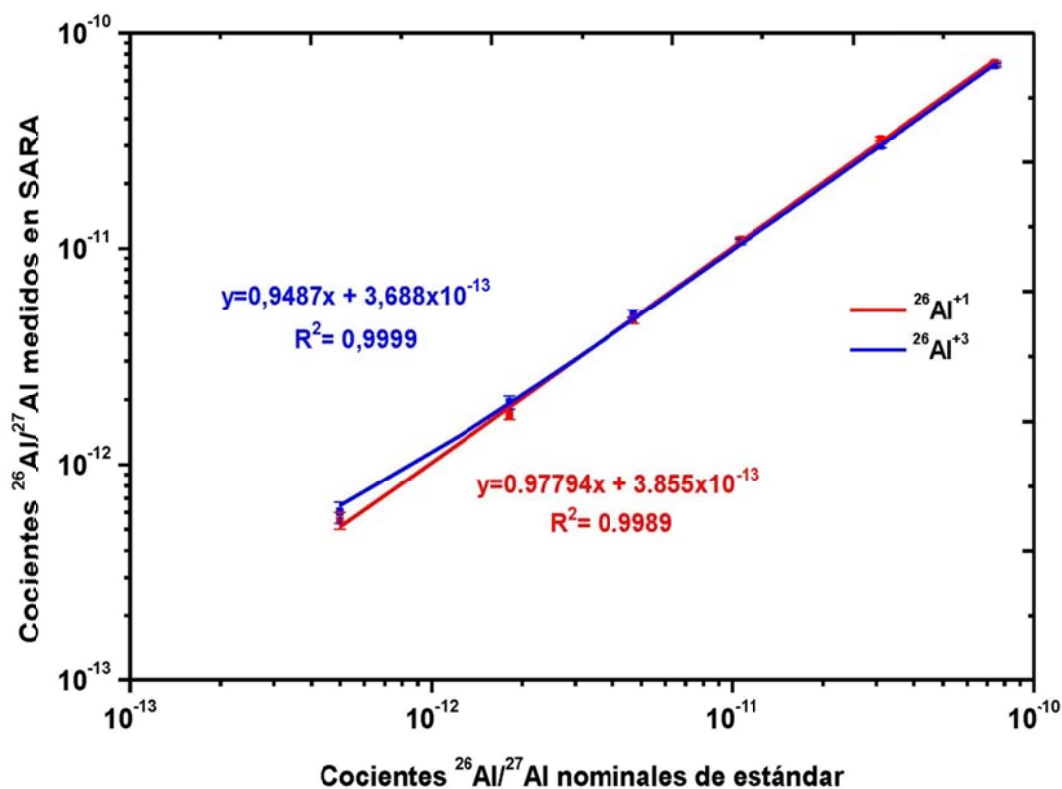


Fig. 4.4. Representación de las rectas de calibrado para  $^{26}\text{Al}$  en estados de carga +1 y +3.

Como se observa, la linealidad es excelente en ambos estados de carga, obteniéndose valores del coeficiente de correlación prácticamente de 1. Las pendientes son también muy cercanas a uno, lo cual significa que hay muy poca pérdida de iones de  $^{26}\text{Al}$  desde la salida del imán analizador al detector. Desde este punto de vista, podemos concluir que el sistema es capaz de

realizar medidas de  $^{26}\text{Al}$  tanto para el estado de carga +1 y +3 a lo largo de un rango de cocientes isotópicos de varios órdenes de magnitud.

### 4.2.3.- Medidas del valor del fondo en función de la presión de stripper

El valor de la presión de *stripping* es fundamental en la medida por AMS. Dicho valor influye en la estabilidad de la distribución de estados de carga, en la transmisión del haz y también en el fondo, ya que la dispersión de los iones del haz en el gas residual puede implicar procesos de cambios de carga que den lugar a iones con características cinemáticas similares a las del isótopo de interés, siendo así una fuente de fondo.

Como posibles fuentes de fondo, además de los fragmentos moleculares comentados anteriormente, podemos considerar otros interferentes que se pueden formar en la fuente de iones como podrían ser  $^{26}\text{Mg}^1\text{H}^-$  [Raisbeck *et al.*, 1987; Faarinen *et al.*, 2001], el cual podría entrar en el acelerador como consecuencia de que este fragmento molecular se encuentre en la cola de energía en el cambio de potencial del *bouncer*, de masa 27 a 26, en el filtro magnético de baja energía, dirigiéndose al acelerador. Este fragmento puede perder el protón en el proceso de *stripping* adquiriendo así masa 26 y por lo tanto una relación m/q, dependiendo del estado de carga adquirido, igual a la de  $^{26}\text{Al}$ , llegando de esta forma al detector con similar energía. Un segundo caso de interferente, se podría obtener para el fragmento  $^{25}\text{Mg}^1\text{H}^-$ , que perdiendo el protón en el stripper quedaría con masa 25 adquiriendo una energía y m/q parecida al isótopo problema, pudiendo ser sendos fragmentos moleculares, además del propio  $^{26}\text{Al}$ , posibles fuentes de fondo para la medida de aluminio [Lachner J. *et al.*, 2014].

Fragmento Molecular Zona de Baja Energía	Isótopo Zona de Alta Energía	q	$V_T$	E	M/q	EM/q <sup>2</sup>	E/q
$^{26}\text{Al}^-$	$^{26}\text{Al}$			1.435	26	37.310	1.435
$^{26}\text{MgH}^-$	$^{26}\text{Mg}$	1	0.7	1.408	26	36.602	1.408
$^{25}\text{MgH}^-$	$^{25}\text{Mg}$			1.407	25	35.168	1.407
$^{26}\text{Al}^-$	$^{26}\text{Al}$			4.035	8.67	34.970	1.345
$^{26}\text{MgH}^-$	$^{26}\text{Mg}$	3	1	3.997	8.67	34.638	1.332
$^{25}\text{MgH}^-$	$^{25}\text{Mg}$			3.995	8.33	33.293	1.332

Tabla 4.3. Comparación entre las energías, m/q, rigidez magnética y eléctrica para el isótopo problema y las posibles fuentes de fondo para los diferentes estados de carga (q), a los voltajes para cada estado del terminal ( $V_T$ ) para cada estado.

En la siguiente figura podemos observar el comportamiento del valor de fondo para  $^{26}\text{Al}$  en los estados de carga +1 y +3.



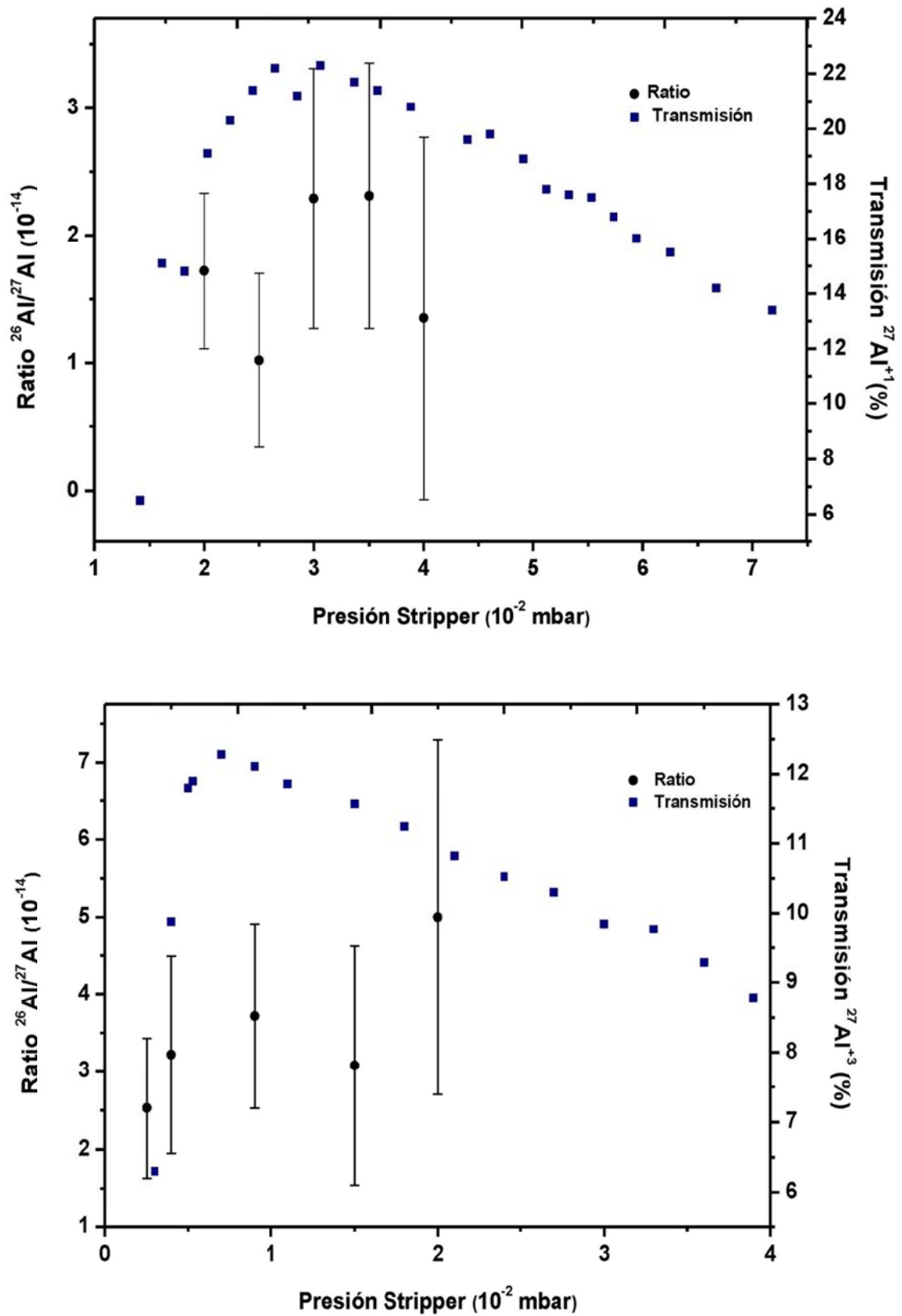


Fig. 4.5. Variación del valor de fondo en función de la presión de stripper y transmisión para  $^{26}\text{Al}^{+1}$  (arriba) y  $^{26}\text{Al}^{+3}$  (abajo).

En este caso (Fig. 4.5), valoraremos la evolución del fondo en muestras de blanco en función de la presión del stripper, al igual que se realizó en las medidas de transmisión. Como vimos en la figura 4.3, el máximo de transmisión se encontraba a un valor óptimo de la presión de stripper para ambos estados de carga. Los valores de presión a los que haremos el estudio oscilarán entre de  $2,5 \times 10^{-3}$  y  $2 \times 10^{-2}$  para el estado de carga +3 y  $2 \times 10^{-2}$  y  $4 \times 10^{-2}$  mbar, para el estado de carga +1.

Las medidas se llevaron a cabo con blancos obtenidos de disolución  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de carrier estándar (1000 mg/l Al para ICP, Merck) y un estándar cuyo valor de cociente es de  $3,10 \times 10^{-11}$  (Tabla 4.2). La disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  es precipitada con  $\text{NH}_3\text{OH}$  y calcinada a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  unas 3 horas obteniéndose de este modo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posteriormente tanto blancos como los estándares utilizados son mezclados con cobre en proporción 1:1. Se utilizaron un blanco y un estándar para cada presión de stripper estudiada. La duración de las medidas fue de 1 hora en 12 pasos divididos en 10 bloques de 30 segundos por bloque para el blanco y de unos 20 minutos en 12 pasos con 10 bloques de 10 segundos cada bloque para ambos estados de carga, con el objetivo de minimizar las incertidumbres estadísticas.

A la salida del stripper, los iones poseen una distribución de estados de cargas que viene determinada por la energía de incidencia del haz con el gas. Sin embargo, la presencia de gas residual en los tubos de aceleración puede llevar a procesos de cambios de estado de carga en los mismos. Esto genera una distribución continua de energías que, combinado con procesos de *scattering* a lo largo de la línea, puede dar lugar a iones con características cinemáticas similares al  $^{26}\text{Al}^{1+}$  y  $^{26}\text{Al}^{3+}$ , que sean una posible fuente de fondo en la detección final en el detector, además de las ya comentadas anteriormente en este mismo apartado.

Para hacer una comparación de fondo entre los distintos estados de carga, tenemos que tener en cuenta las diferencias entre ellos. No podemos olvidar que cada estado de carga posee una energía diferente debida en primer lugar al propio estado de carga en estudio y en segundo lugar al valor del potencial del terminal, siendo 0,7 y 1 MV para +1 y +3 respectivamente. El hecho de que, además, para el estado de carga +1 la presión del gas de stripper y la transmisión sean mayores que para +3, las probabilidades de que los procesos de *scattering* y de choques del haz con el gas residual del tubo de aceleración sean también mayores. Estos factores pueden generar que iones de aluminio cambien su estado de carga de +1 a mayores o, también, que iones o fragmentos moleculares con energías parecidas a +1 (tabla 4.3), cambien sus condiciones aumentando de esta manera las partículas que alcancen el detector y por lo tanto el valor de fondo obtenido, siendo este superior al obtenido para el estado de carga +3. Por ello cabría esperar, en principio, que el valor de fondo para el estado de carga +1, fuera superior que para +3. Sin embargo lo que nos encontramos según los estudios realizados (Fig. 4.5), es que los valores para ambos estados de carga son prácticamente similares entre sí.

Finalmente, no es fácil obtener una conclusión clara sobre una posible dependencia del fondo en función de la presión, fundamentalmente por la baja estadística de recuento, que conlleva unas barras de error relativamente grandes.

Con los resultados obtenidos, podríamos decir que si elegimos los valores de presión correspondientes a los valores máximos de las curvas de transmisión de haz, nos encontraremos en un punto de equilibrio entre la obtención del mayor número de partículas del haz y un valor de fondo que no se verá influenciado por el hecho de posibles cambios en el estado de carga. Los valores elegidos para la realización de medidas de  $^{26}\text{Al}$  en el sistema SARA fueron de

$3 \times 10^{-2}$  y  $0,9 \times 10^{-2}$  mbar, para los estados de carga +1 y +3, siendo los valores de fondo obtenidos para estas presiones de  $(2,3 \pm 1,0) \times 10^{-14}$  y  $(3,3 \pm 1,2) \times 10^{-14}$  respectivamente.

Una comparación y resumen de todos los datos obtenidos la podemos ver en la siguiente tabla:

Estado de carga	$^{26}\text{Al}^{+1}$	$^{26}\text{Al}^{+3}$
Voltaje Terminal (MV)	0,7	1
Presión Stripper ( $10^{-2}$ mbar)	3	0.9
Transmisión (%)	23	12
Fondo	$(2,3 \pm 1,0) \times 10^{-14}$	$(3,3 \pm 1,2) \times 10^{-14}$

Tabla 4.4. Comparación de los datos obtenidos de transmisión y presión óptima de stripper para  $^{26}\text{Al}$ , en estados de oxidación +1 y +3.

#### 4.2.4.- Conclusiones

Se han analizado muestras patrones y blancos, ambos de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con el fin de optimizar el sistema SARA, para las medidas de  $^{26}\text{Al}$ . Para ello hemos realizado diferentes estudios como transmisión, recta de calibrado y medidas de fondo, con el objetivo de obtener la mayor información para conducir un haz de  $^{26}\text{Al}$  hasta el detector a lo largo de la línea, en las mejores condiciones y en su estado de carga óptimo para su medida.

Como vimos en el apartado 4.2 podemos obtener haces de  $^{26}\text{Al}$ , a un voltaje del terminal y de presión de stripper determinados, en diferentes estados de carga, dependiendo de las distribuciones de carga que se obtengan para los valores de voltaje y de stripper. Se dan tres estados de oxidación mayoritarios como +1, +2 y +3, de los cuales se han estudiado los estados +1 y +3, debido a que el  $\text{Al}^{+2}$ , posee interferentes difíciles de eliminar ( $^{13}\text{C}^+$ ), siendo éstos los de mayor valor en la distribución de carga, después del estado de oxidación +2.

De los estudios desarrollados en los apartados anteriores (4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3.) podemos recoger la siguiente información:

- Para sendos estados de carga, los valores de cocientes  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  de los patrones estudiados en el sistema SARA, se encuentran en total concordancia (98 y 95% para el estado de carga +1 y +3 respectivamente), con los valores nominales de los patrones, obteniéndose una alta linealidad en las rectas de calibrado.
- En los estudios de los valores de fondo, el sistema nos proporciona un valor similar para ambos estados de carga.
- En las medidas de transmisión de haz, para el isótopo con estado de oxidación +1 obtenemos un valor de transmisión de un 23% con respecto al 12% obtenido para el isótopo con estado de carga +3.

Con ello podemos concluir que, además de que el sistema SARA es óptimo para la medida de ambos estados de oxidación, el estado de carga +1 es el más idóneo para realizar medidas de  $^{26}\text{Al}$  en el sistema, ya que su transmisión es mayor y su valor de fondo menor.

### 4.3.- Optimización de la corriente en muestras blanco

En la medida de muestras reales es esencialmente importante la obtención de la máxima corriente de la fuente de iones y su estabilidad. Las corrientes altas implican mayor cantidad de iones extraídos y mejor estadística de recuento. A su vez, la estabilidad de la corriente, según se ha comprobado a menudo en AMS, es un factor que puede tener influencia en el valor del cociente isotópico medido. Para ello se llevaron a cabo diversos experimentos con el fin de observar el comportamiento y evolución de la corriente de haz en la zona de alta energía, en blancos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólido de casa comercial, con respecto al tiempo y, dependiendo de la matriz metálica con el que este se encuentre mezclado y su proporción. Posteriormente, con el fin de simular la corriente de una muestra real en el sistema, en este caso con portador de  $^{27}\text{Al}$  líquido, el mismo  $^{27}\text{Al}$  utilizado en el proceso radioquímico como portador y blanco, se llevaron a cabo otros dos experimentos; el primero versaría sobre la dependencia de la corriente con la temperatura de calcinación del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para la obtención final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas, último paso en el proceso radioquímico y en segundo lugar, el conocimiento de la dependencia de la corriente con el uso de coprecipitantes en el caso de que sea necesario su uso, si se obtiene poca cantidad de precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , en el proceso radioquímico de la muestra (ver apartado 4.4.3). El objetivo final de este conjunto de experiencias, es encontrar la mejor opción que produzca corrientes altas y estables.

Las primeras experiencias que se realizaron se llevaron a cabo en el sistema TANDY en las instalaciones del Institute of Particle Physics del ETH en Zúrich.

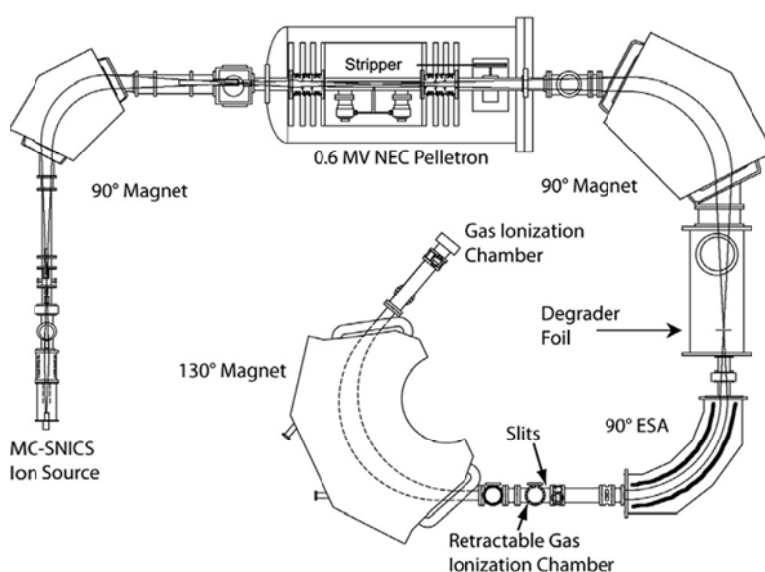


Fig. 4.6. Diseño del AMS TANDY del Institute of Particle Physics, ETH Zúrich [Muller *et al.*, 2010].

El sistema AMS TANDY es un sistema de Espectrometría de Masas con Acelerador de baja energía similar a SARA. Las grandes diferencias entre ambos sistemas es, principalmente, su sistema de aceleración, siendo este un sistema pelletron con una tensión del terminal de 600 kV, mientras que para SARA se trata de un sistema tandetrón de 1 MV, como vimos anteriormente. Además, con el fin de minimizar el valor de fondo reduciendo la intensidad de  $^{10}\text{B}$  en muestras de BeO, el sistema TANDY cuenta con un deflector magnético adicional de  $130^\circ$  a la salida del ESA [Muller *et al.*, 2010], que permite reducir sensiblemente el nivel de fondo del equipo.

### 4.3.1.- Dependencia de la corriente de haz con el metal de mezcla y su proporción

Como se dijo anteriormente, la forma química de introducción del aluminio en el sistema es en forma de óxido de aluminio o alúmina y la forma de extracción del haz es en forma de  $\text{Al}^-$ . El mayor interferente del  $^{26}\text{Al}^-$  es el  $^{26}\text{Mg}^-$ , pero tenemos la gran ventaja de que el Mg no forma iones negativos, ya que el  $\text{Mg}^-$  es una forma química muy inestable, obteniéndose así el primer filtro del sistema en la misma fuente de iones. La introducción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el cátodo no nos ofrece la suficiente conductividad para obtener buenas corrientes del Cesio en el mismo, ya que la alúmina es un material dieléctrico que presenta una elevada resistencia eléctrica sobre un amplio intervalo de temperaturas [Román-Chacón, 2007]. Por ello para obtener una mayor conductividad es necesario mezclar el sólido de aluminio con otro metal, de forma que incrementaremos con esa mezcla la ionización del óxido de aluminio y la obtención del haz de  $\text{Al}^-$ .

#### 4.3.1.1.- Medidas en TANDY

Para realizar esta primera experiencia, se tomó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólido de SIGMA-ALDRICH y se mezcló con diferentes matrices metálicas como Cu, Ag, Ti,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y Nb ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : metal) en las siguientes concentraciones 1:1, 1:5 y 1:10 (átomo/átomo). Una vez pesadas las cantidades necesarias para cada proporción, fueron molidas y homogeneizadas en mortero de ágata e introducidas en los correspondientes cátodos de Cu, obteniendo dos cátodos por cada concentración con el objetivo de eliminar posibles resultados erróneos por defectos de prensado.

Como vimos en el apartado anterior (4.2), en SARA, la mejor opción para realizar la medida de aluminio en el sistema es en estado de carga +1. Para el caso de TANDY, se comprobó en la sintonización que la mejor opción es en estado de carga +3 [Lachner, 2013], por la entrada en el detector de iones o fragmentos moleculares no pertenecientes a  $^{26}\text{Al}^{+1}$ , no pudiendo distinguir entre los picos. La medida de la corriente de  $^{27}\text{Al}^{+3}$ , se llevó a cabo en la taza de Faraday insertable, situada a la salida del primer imán de alta energía. Los cátodos se midieron entre unos 30 y 38 minutos en un solo paso de forma continua, con un voltaje del terminal de 400 kV, una presión de stripper de  $6,5 \times 10^{-2}$  mbar y 12% de transmisión de haz.

Como la medida de las corrientes se han realizado en estados de carga diferentes, +1 y +3 para SARA y TANDY respectivamente, para poder asemejar los estudios de corriente entre los dos sistemas, expresaremos las corrientes como el número de partículas,  $^{27}\text{Al}^{+1,+3}$ , que alcanzan la zona de alta energía.

Las condiciones de la fuente de iones para el sistema TANDY fueron de unos 7,5 kV de voltaje de extracción en el ionizador y de unos 47,3 kV de voltaje del cátodo, siendo la temperatura para la extracción del cesio de unos 140 °C.

En las siguientes gráficas podemos comprobar los valores de las corrientes obtenidos.

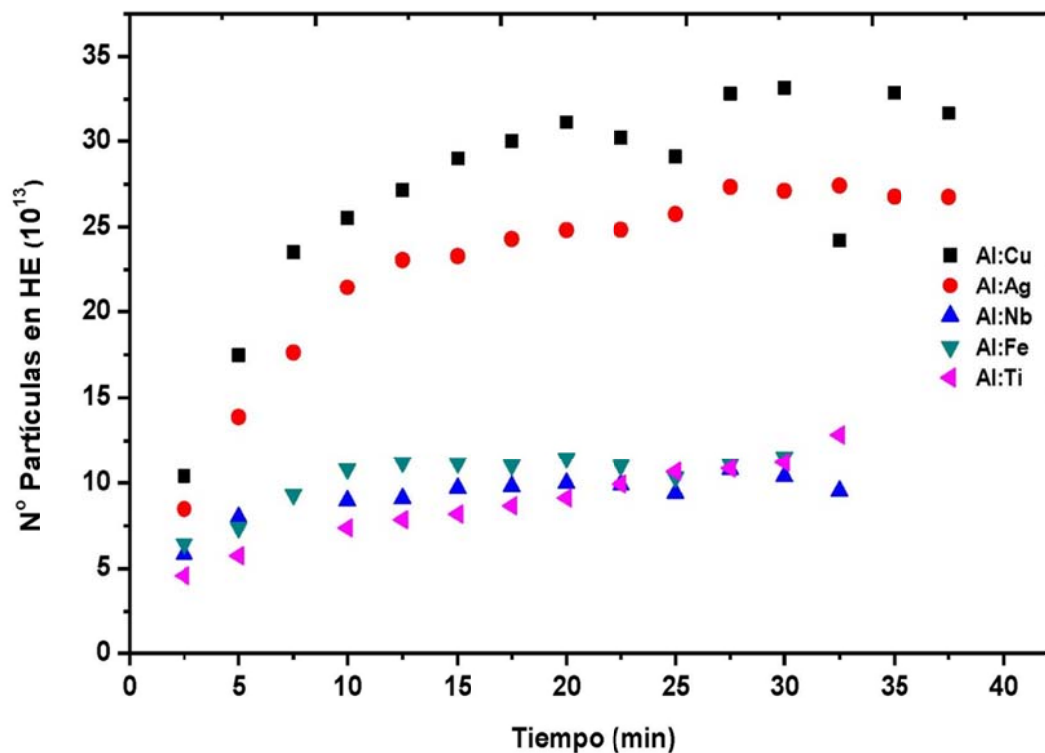


Fig. 4.7. Corrientes obtenidas en TANDY para la mezcla Al: metal en proporción 1:1.

Las corrientes más altas se producen para los metales Cu y Ag, alcanzando alrededor de unas  $33 \times 10^{13}$  partículas para Cu y de unas  $27 \times 10^{13}$  partículas para Ag, las cuales tienen una gran diferencia con el resto de metales estudiados Fe, Nb y Ti, que son muy similares entre sí alcanzando éstas unas corrientes de unas  $10^{13}$  partículas. Todas las corrientes van aumentando con el tiempo hasta llegar a estabilizarse a distintos tiempos dependiendo del metal que utilizemos en la mezcla. En las mezclas con Cu y Ag, se observa como la corriente aumenta hasta un tiempo de unos 20 minutos, a partir del cual podemos decir que para ambos metales la corriente se estabiliza, siendo más aguda esta apreciación para Ag que para Cu. Para el resto de metales, las corrientes crecen y se estabilizan antes, siendo el tiempo para estas mezclas de unos 10 minutos.

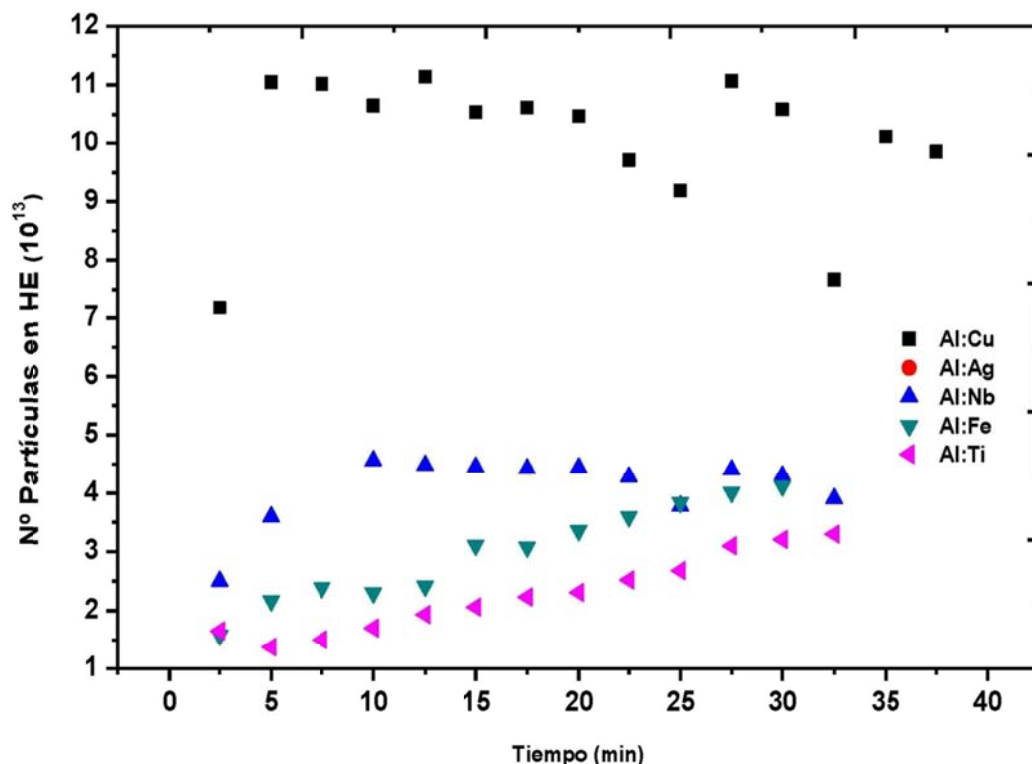


Fig. 4.8. Corrientes obtenidas en TANDY para la mezcla Al: metal en proporción 1:5.

Como vimos en la figura 4.7, la mezcla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Cu es la que nos ofrece mayor corriente. En esta proporción no se obtuvo corriente para la mezcla Al:Ag, probablemente por un error en la preparación, aunque si nos fijamos en las figuras 4.7 y 4.9, observamos que las corrientes para los metales Cu y Ag, son muy parecidas, por lo que podríamos decir que para esta proporción la corriente Al:Ag, se asemejaría a la obtenida para Al:Cu. Al igual que en la figura 4.7, las corrientes entre Al:Cu y el resto de metales son muy diferentes. En general todas las corrientes han disminuido con respecto a la proporción 1:1. En este caso la corriente para la mezcla Al:Cu es de alrededor de unos  $10^{13}$  partículas, siendo esta vez más estable que en la proporción 1:1 y a su vez esa estabilidad se alcanza en un tiempo menor. Para el resto de metales, la mezcla Al:Nb es la más alta y más estable, siendo de unos  $4 \times 10^{13}$  partículas en unos 10 minutos. Para Fe y Ti, la corriente va aumentando con el tiempo siendo las corrientes muy parecidas entre ellas.

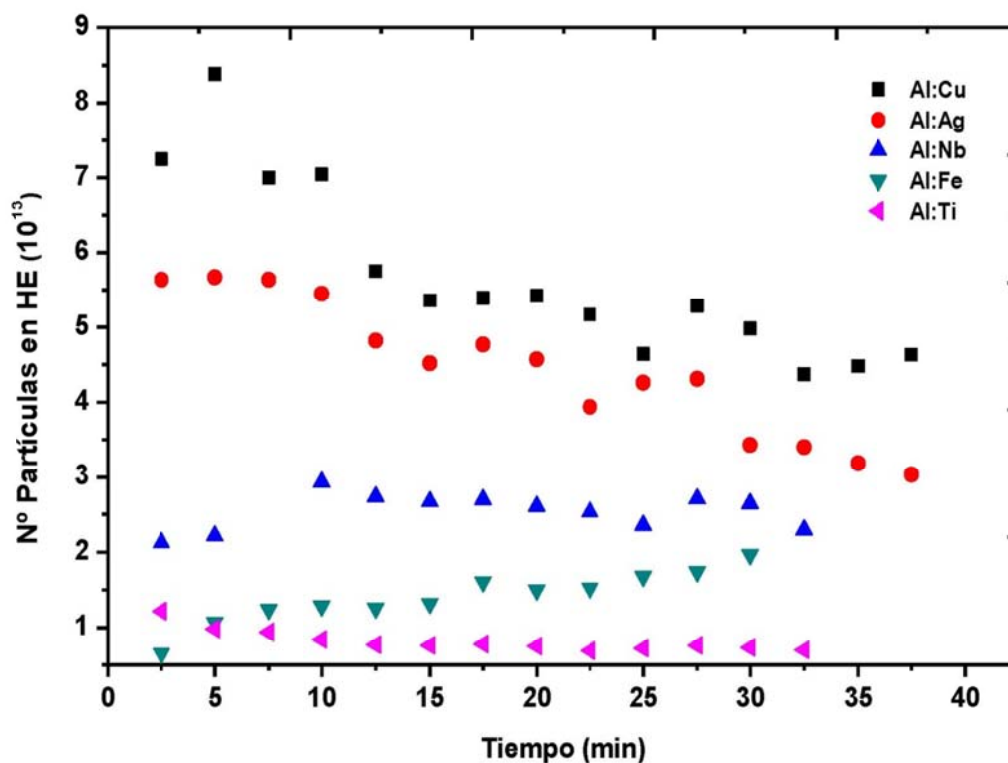


Fig. 4.9. Corrientes obtenidas en TANDY para la mezcla Al: metal en proporción 1:10.

En la figura 4.9, continuamos observando las mismas propiedades que para las figuras anteriores 4.7 y 4.8. Las corrientes más altas siguen siendo para los metales de mezcla Cu y Ag, ofreciéndonos grandes diferencias con el resto de metales, como vimos anteriormente. La gran diferencia que se observa es que para esta proporción las corrientes para los metales Cu y Ag, van disminuyendo continuamente desde el comienzo del experimento, no teniendo así la estabilidad que nos ofrecían las anteriores proporciones estudiadas 1:1 y 1:5.

Como dijimos anteriormente, la alúmina es un material dieléctrico el cual se utiliza como aislante. Por ello decíamos que era necesario mezclar el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un metal para aumentar su conductividad y obtener de ese modo el haz de  $\text{Al}^+$ . Esta experiencia nos ha ofrecido la posibilidad de comprobar, como obtenemos diferentes corrientes con diferentes metales y con diferentes concentraciones de la alúmina diluida en el metal. Hemos comprendido que el hecho de añadir más cantidad de metal no implica un aumento de la corriente sino todo lo contrario, algo lógico ya que cada vez tenemos menos cantidad de aluminio en la mezcla. A medida que aumentamos la cantidad de metal en la mezcla la corriente disminuye, obteniéndose una proporción entre aluminio metal con una corriente mayor a las demás estudiadas, 1:1. En definitiva, podemos concluir que las corrientes disminuyen con el aumento de la proporción de metal en la mezcla y las mayores corrientes se obtienen para las mezclas Al:Cu y Al:Ag, ambas en proporciones 1:1.



Con esta información se decide concretar la experiencia en los metales Cu y Ag, aumentando el estudio con otras concentraciones correspondientes a 1:2, 1:4 y 1:8, manteniendo los valores ya obtenidos para 1:1, 1:5 y 1:10. Se obtienen los siguientes valores de corrientes.

Vemos las corrientes obtenidas para cada metal en todas las proporciones.

- Al:Cu

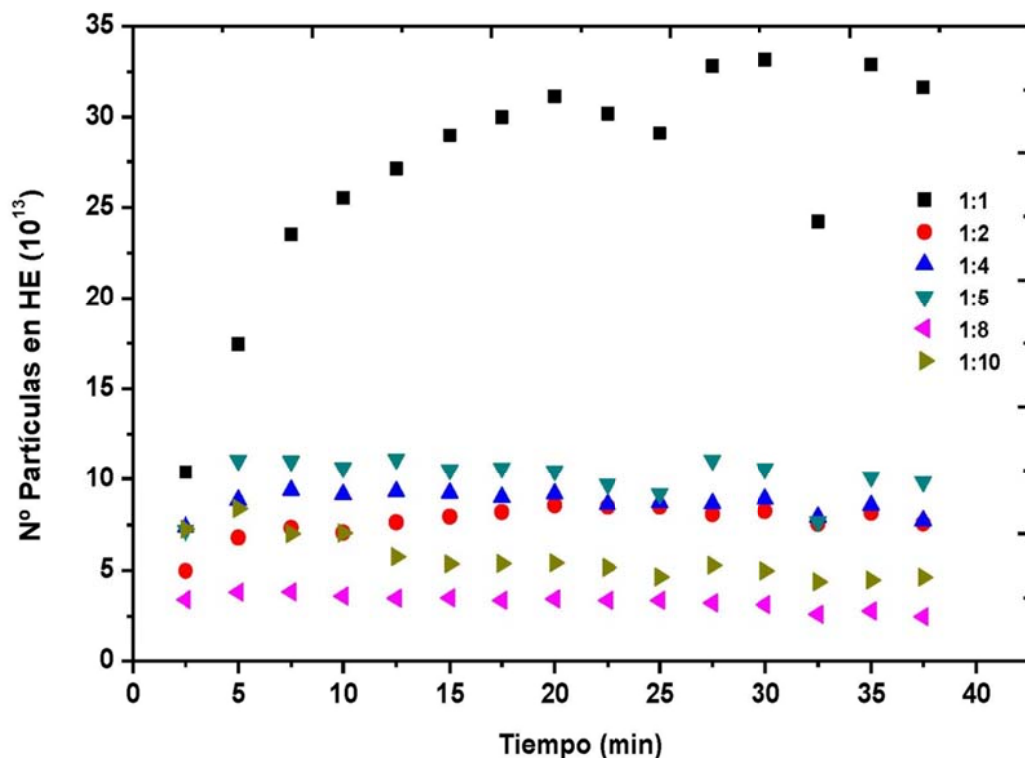


Fig. 4.10. Corrientes obtenidas en TANDY para la mezcla Al:Cu en diferentes concentraciones.

En el apartado anterior, vimos como la corriente disminuía a medida que aumentaba la dilución de la alúmina en el metal en estudio, siendo la mayor corriente para la concentración 1:1, seguido de 1:5 y finalmente, la menor corriente la obteníamos para la proporción 1:10. Con ello, era de esperar que todas las corrientes fueran disminuyendo con el aumento de la cantidad de metal, siguiendo la correlación en corriente, de mayor a menor, de 1:1, 1:2, 1:4, 1:5, 1:8, 1:10. Como vemos en la figura 4.10, la correlación a la que nos referíamos no corresponde con los resultados ofrecidos por la experiencia, obteniendo corrientes para 1:2 y 1:4 menores que para 1:5, cuando lo esperado era que estuvieran por encima de este último, al igual que para las concentraciones 1:8 y 1:10.

Por otro lado, se hace notar la gran diferencia existente entre la corriente correspondiente a la concentración de mezcla 1:1 y las restantes estudiadas, oscilando estas corrientes con respecto a 1:1, entre el 63 y el 88% (tomando los valores medios de las corrientes para las distintas concentraciones, tabla 4.5). Por último, la estabilidad en la corriente para las concentraciones diferentes a 1:1 son más estables que ésta.

- Al:Ag

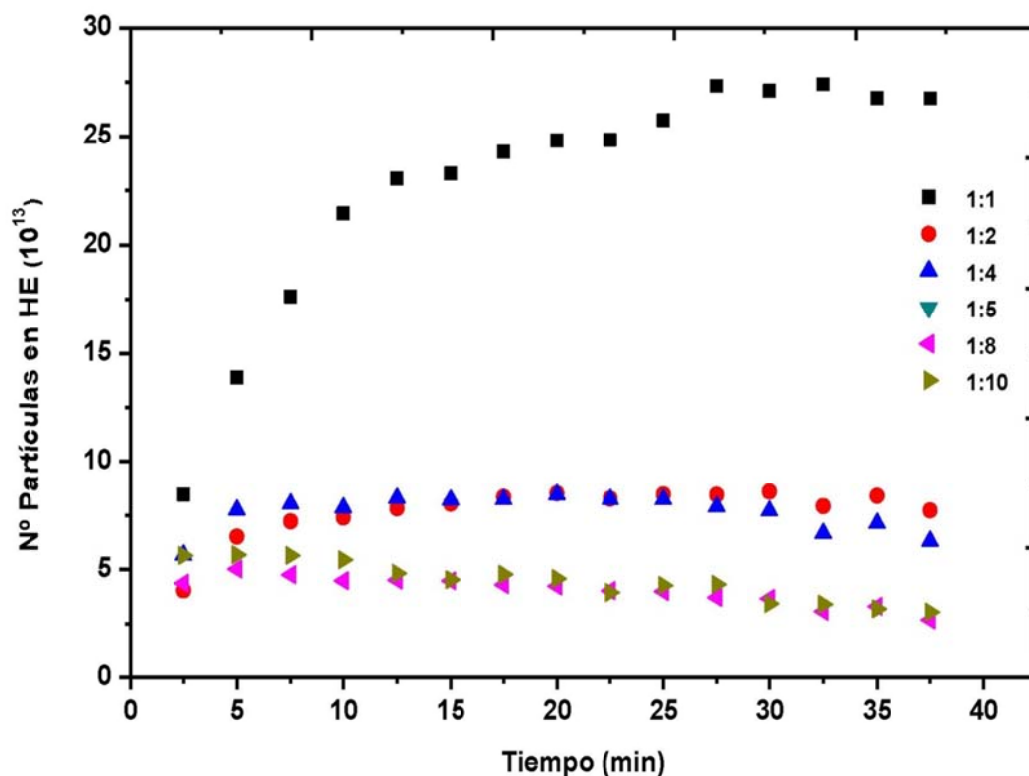


Fig. 4.11. Corrientes obtenidas en TANDY para la mezcla Al:Ag en diferentes concentraciones.

Para este metal, el comportamiento de los cátodos es similar al Cu, en cuanto que la concentración 1:1, sigue siendo la de mayor corriente y también se observa esa gran diferencia entre esa concentración y las demás estudiadas. En ausencia de los resultados para la concentración 1:5, no podemos asegurar que las concentraciones 1:2 y 1:4, son menores a ésta, pero si nos fijamos en la proporción 1:8, continuamos comprobando que la corriente es menor en la que en principio se correspondería a esa concentración, lo que nos lleva a pensar que el comportamiento de la concentración 1:5, sería similar al Cu anteriormente estudiado y con ello el comportamiento del resto de mezclas. Las diferencias entre las corrientes respecto a 1:1 oscilan entre 66 y 82% (Tabla 4.5).

Una vez conocidas las corrientes en un margen muy representativo de concentraciones, cabe preguntarse cuál es la mezcla más eficiente. En principio, y como dijimos anteriormente, nos interesa la mezcla aluminio metal que nos proporcione más corriente, ya que con ello obtendremos una mayor estadística de recuento, un mejor ratio y un menor error en las medidas. Pero no nos podemos olvidar de que el fin del estudio es la mejor forma de medir el aluminio en muestras reales, y que, en un proceso real de tratamiento de muestra, podemos encontrarnos que obtenemos muy poca cantidad de aluminio final. En ese caso es preferible ionizar toda la cantidad de muestra que sea posible. Definimos la eficiencia como:

$$E_{ff} = \frac{Al^{-}_{iones}}{Al^{-}_{átomosmuestra}} \quad (4.4)$$

La eficiencia es la relación entre los iones extraídos del cátodo y los átomos totales de la muestra en el mismo. Como la concentración 1:10 es la que más cantidad de metal hay en la mezcla, es lógico considerar que es la que más conductividad del Cs se produce en el blanco, por consiguiente es la que más moléculas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es capaz de ionizar y con ello es la mezcla que consideramos más eficiente. En los cátodos tenemos distintas relaciones por ejemplo 1:1, 1:5 y 1:10, lo que significa que, si tomamos como referencia 1:10, tenemos 2 veces más átomos de aluminio en 1:5 que en el cátodo 1:10 y 10 veces más en 1:1, teniendo también 5 veces más en el cátodo 1:1 con respecto a 1:5. Lo que significa que:

$$Al_{1:1} = Al_{1:10} \cdot 10 \quad (4.5)$$

$$Al_{1:5} = Al_{1:10} \cdot 2 \quad (4.6)$$

$$Al_{1:1} = Al_{1:5} \cdot 5 \quad (4.7)$$

siendo  $Al_{1:10}$ ,  $Al_{1:5}$  y  $Al_{1:1}$  el número de átomos totales de las muestras en los cátodos correspondientes a las mezclas Al:metal 1:10, 1:5 y 1:1. Si consideramos que todos los cátodos poseen la misma eficiencia tendríamos que:

Si  $E_{ff_{1:1}} = E_{ff_{1:10}}$ , de la ecuación 4.4:

$$\frac{Al_{1:1}^{-}}{Al_{1:1}} = \frac{Al_{1:10}^{-}}{Al_{1:10}} \quad (4.8)$$

sustituyendo 4.5 en 4.8

$$\frac{Al_{1:1}^{-}}{Al_{1:10} \cdot 10} = \frac{Al_{1:10}^{-}}{Al_{1:10}} \quad (4.9)$$

despejando  $Al_{1:1}^{-}$ , tenemos que

$$Al_{1:1}^{-} = Al_{1:10}^{-} \cdot 10 \quad (4.10)$$

Extrapolando para las otras concentraciones tendríamos que:

$$Al_{1:5}^{-} = Al_{1:10}^{-} \cdot 2 \quad (4.11)$$

$$Al_{1:1}^{-} = Al_{1:5}^{-} \cdot 5 \quad (4.12)$$

en general

$$Al_{1:1}^{-} = Al_{1:x}^{-} \cdot x \quad (4.13)$$

siendo  $Al^{-}$ , los iones  $^{27}\text{Al}$  extraídos del blanco medidos en la zona de alta energía.

Una vez que hemos visto la correlación entre la eficiencia del cátodo con la corriente y obteniendo los valores de corrientes medios para cada concentración y metal, vemos las relaciones entre los distintos cátodos. Para ello tomamos los valores medios de la corriente obtenida para cada experiencia y concentración para sendos metales Cu y Ag.

Concentración	Al:Cu	Al:Ag
	Nº Partículas ( $10^{13}$ )	Nº Partículas ( $10^{13}$ )
1:1	27.21	22.85
1:2	7.67	7.71
1:4	8.70	7.65
1:5	10.06	
1:8	3.29	4.03
1:10	5.68	4.44

Tabla 4.5. Valores medios y normalizados para las corrientes obtenidas (Partículas  $\cdot 10^{13}$ ) para las matrices de mezcla Al:Cu y Al:Ag.

A priori, ya podemos observar viendo las corrientes medias y sin necesidad de normalizar los valores de corriente con la ecuación 4.13, cómo la corriente de 1:5 se corresponde al doble de 1:10, no ocurriendo lo mismo para la corriente de 1:1, que no es cinco o diez veces más que las correspondientes para 1:5 y 1:10 para Cu y Ag respectivamente (suponemos que la mezcla Al:Ag 1:5, tiene el mismo comportamiento que para Al:Cu).

Una mayor cantidad de metal en la mezcla conlleva una mayor conductividad de Cs la mezcla, por lo tanto, un mayor número de moléculas de la muestra serán ionizadas, extraídas del cátodo y más eficiencia obtendremos. Como hemos comprobado, el cátodo con una concentración 1:5, tiene la misma eficiencia que el 1:10, lo que nos dice que podemos obtener la misma eficiencia con menor cantidad de Cu en la mezcla.

Por las razones anteriormente comentadas y los datos de corrientes obtenidos, podemos concluir en este supuesto que la mayor corriente obtenida sería para la mezcla Al:Cu en concentración 1:1, aunque más alta pero muy parecida a la misma concentración de 1:1 de Al:Ag. En cuanto a eficiencias del cátodo, hemos comprobado que el cátodo con más eficiencia es el correspondiente a la concentración 1:5 (suponiéndolo así para Al:Ag). Con estos resultados diríamos que la mejor opción para llevar a cabo las medidas sería la relación 1:1 para la mezcla Al:Cu.

Tras los datos obtenidos de corrientes y sabiendo que las mayores corrientes se obtienen para las mezclas aluminio metal con Cu y Ag, nos disponemos a evaluar las corrientes obtenidas en la fuente de iones del sistema SARA del Centro Nacional de Aceleradores, para estos dos metales.

#### 4.3.1.2.- Medidas en SARA

El procedimiento para la evaluación de las corrientes en SARA, se lleva a cabo igual que para TANDY. Para este estudio utilizamos, también,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólido de SIGMA-ALDRICH y lo

mezclamos con los metales Cu y Ag, en concentraciones 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:8 y 1:10, en mortero de ágata.

En este caso el estudio se realiza midiendo  $^{27}\text{Al}$ , con estado de carga +1, en la faraday cup insertable a la salida del imán situado en la zona de alta energía. Para SARA, el voltaje del terminal es de 700 kV y la presión de stripper es de  $3.0 \times 10^{-2}$  mbar. Los cátodos se midieron 40 minutos en un solo paso.

Las condiciones de la fuente de iones para el sistema fueron de unos 28kV de voltaje de extracción en el ionizador y de unos -35kV de voltaje del cátodo, siendo la temperatura para la extracción del cesio de unos 115 °C

Vemos los resultados de las corrientes obtenidas en las siguientes figuras.

- Al:Cu

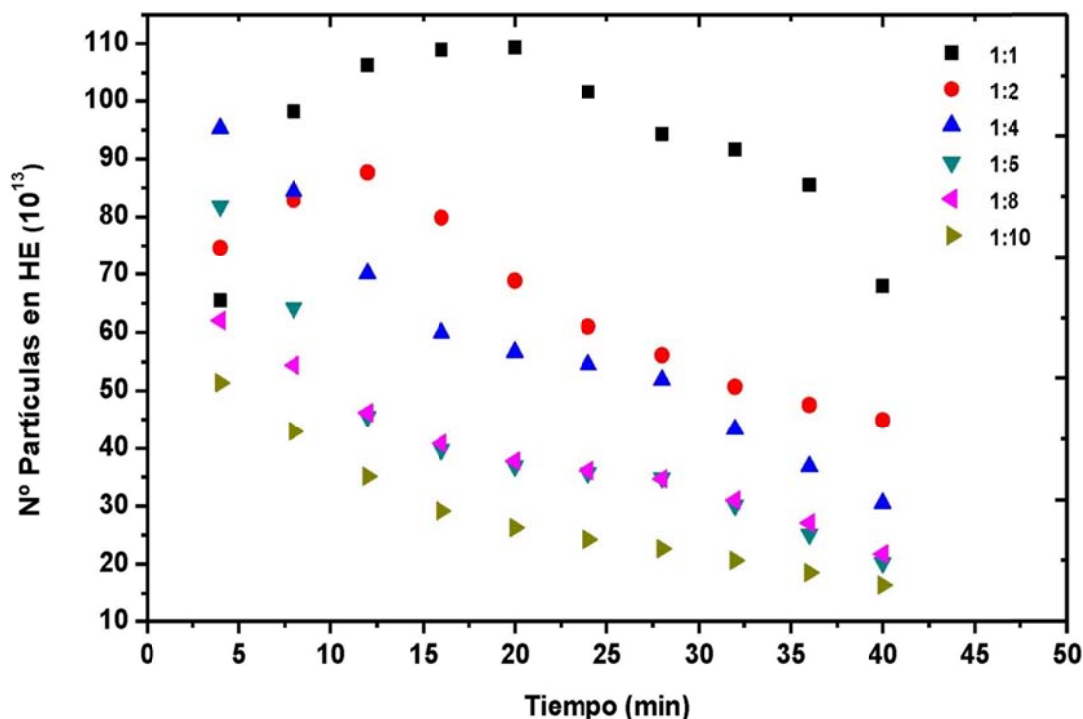


Fig. 4.12. Corrientes obtenidas en SARA para la mezcla Al:Cu en diferentes concentraciones.

Como observamos en la figura y a diferencia de lo que nos encontramos para el mismo metal en TANDY (Fig. 4.10), en esta ocasión si podemos comprobar la correlación existente entre concentración del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla aluminio metal y la corriente obtenida. Al igual que para TANDY, la mayor corriente la obtenemos para la proporción 1:1 y vemos como la corriente va decreciendo a medida que la alúmina se encuentra más diluida en el metal, Cu en este caso, siendo la corriente más baja para 1:10, aunque hay gran semejanza para las concentraciones 1:5 y 1:8. Para 1:1 y 1:2, la corriente aumenta hasta un máximo (20 minutos para 1:1 y 12 para 1:2),

y va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo, siendo esta bajada en menor medida para 1:1. Para los demás cátodos la corriente va disminuyendo desde el momento que comienza la medida [Chamizo Calvo *et al.*, 2015].

- Al:Ag

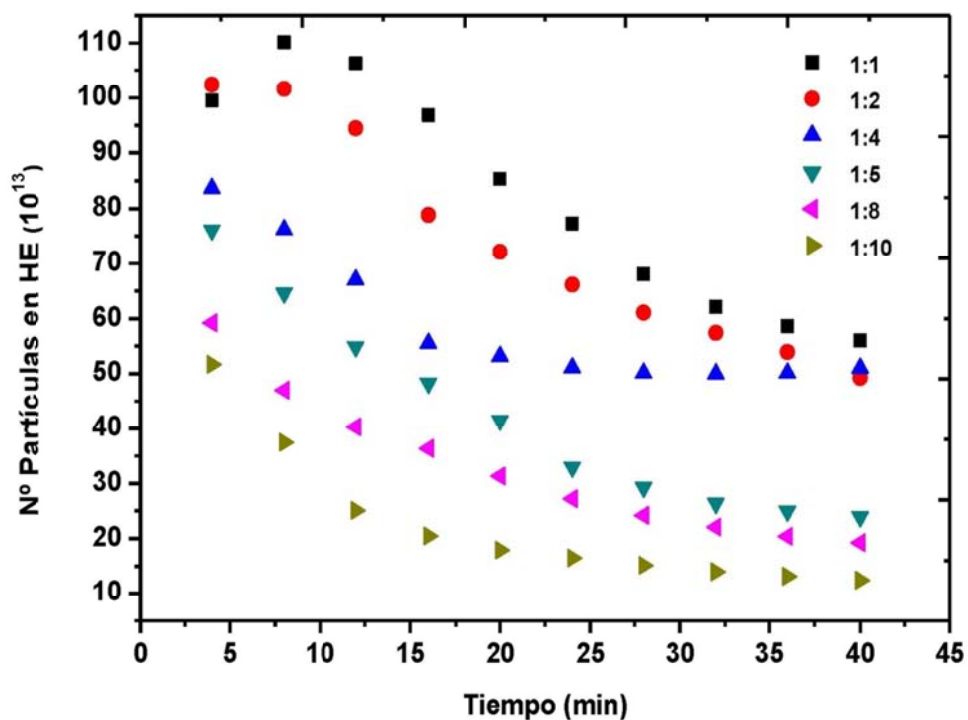


Fig. 4.13. Corrientes obtenidas en SARA para la mezcla Al:Ag en diferentes concentraciones.

En esta ocasión las corrientes para 1:1 y 1:2 son bastante parecidas entre sí y también las más altas. También cuentan con un máximo y una bajada de la corriente mucho más acentuada que para el Cu, dándole una mayor inestabilidad a la corriente con la mezcla de este metal. Para los otros cátodos se observa el mismo comportamiento que para Cu, la corriente disminuye a medida que transcurre la medida. La correlación entre las corrientes es acorde con la concentración de la alúmina en la matriz de Ag, al igual que ocurría con Cu.

Con estas observaciones podemos considerar la mejor opción para realizar las medidas la mezcla Al:Cu y proporción 1:1, ya que es la corriente más alta de todas las estudiadas y la más estable.

Obteniendo las corrientes medias para todas las mezclas, podemos conocer la concentración más eficiente.

<b>Concentración</b>	<b>Al:Cu</b>	<b>Al:Ag</b>
	<b>N° Partículas (<math>10^{13}</math>)</b>	<b>N° Partículas (<math>10^{13}</math>)</b>
<b>1:1</b>	92.92	82.02
<b>1:2</b>	65.42	73.72
<b>1:4</b>	58.34	58.79
<b>1:5</b>	41.45	42.28
<b>1:8</b>	39.18	32.72
<b>1:10</b>	28.74	22.34

Tabla 4.6. Valores medios para las corrientes obtenidas (Partículas $\cdot 10^{13}$ ) para las matrices de mezcla Al:Cu y Al:Ag.

Fijándonos en las corrientes medias, no es inmediato conocer la concentración más eficiente para el caso del Cu, en este caso hemos de recurrir directamente a las corrientes normalizadas (Eq. 4.13). Al normalizar las corrientes, si todos los cátodos tuvieran la misma eficiencia, las corrientes deberían ser iguales o muy parecidas.

<b>Concentración</b>	<b>Al:Cu</b>	<b>Al:Ag</b>
	<b>N° Partículas (<math>10^{13}</math>) Normalizada</b>	<b>N° Partículas (<math>10^{13}</math>) Normalizada</b>
<b>1:1</b>	92.92	82.02
<b>1:2</b>	130.84	147.44
<b>1:4</b>	233.35	235.17
<b>1:5</b>	207.26	211.39
<b>1:8</b>	313.47	261.72
<b>1:10</b>	287.37	223.44

Tabla 4.7. Valores medios normalizados para las corrientes obtenidas para las matrices de mezcla Al:Cu y Al:Ag.

En ellas podríamos decir que, por las razones que explicamos en el apartado anterior para TANDY, la concentraciones más eficientes que nos ofrece la fuente de iones serían para la proporción 1:8, tanto para la mezcla Al:Cu como Al:Ag, ya que como vemos en la tabla 4.7, son los cátodos que nos ofrecen más corriente .

Llegados a este punto hemos comprobado los valores de corriente y el comportamiento para todos los metales y todas las concentraciones estudiadas. Como hemos visto, los experimentos se han llevado a cabo con estados de carga diferentes siendo de +1 para SARA y +3 para TANDY, de ahí la diferencia entre las corrientes. Comparando para ambos metales y ambos sistemas nos encontramos con los siguientes resultados.

Con todos los datos obtenidos en las diferentes experiencias realizadas podemos concluir que tanto para SARA y TANDY, la mejor opción para medir aluminio en ambos sistemas, aunque muy paracidas a Al:Ag 1:1, es la mezcla de la muestra con Cu en proporción 1:1, ya que es la proporción en la que se obtienen mayores corrientes. En cuanto a la evaluación de la eficiencia,

al comprobar las corrientes y para el caso de SARA normalizándolas, se comprueba que la concentración más eficiente para SARA es 1:8 y para TANDY 1:5.

Finalmente, comparando los parámetros obtenidos por M. Klein [Klein *et al.*, 2007], en los test de aceptación en la instalación del sistema SARA, relativos a corrientes y transmisión en función del estado de carga, con los que se alcanzan en este trabajo, podemos comprobar que son muy similares.

En la siguiente tabla se ofrece una comparación de los parámetros, con los obtenidos por M. G. Klein y los obtenidos en otros sistemas de espectrometría de masas con acelerador.

Forma de extracción	Voltaje del terminal (MV)	Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Transmisión (%)	Estado de carga	Laboratorio	Referencia
$\text{Al}^+$ $\text{AlO}^+$	11	0,05 0,5	14	+7	Australian National University	[King <i>et al.</i> , 1997]
$\text{Al}^+$	7,5	1,4-2,5	13	+7	Orsay, Francia.	[Middleton <i>et al.</i> , 1983]
$\text{Al}^+$	2,7	0,1-0,35	44	+3	VERA, Austria	[Wallner <i>et al.</i> , 1998]
$\text{Al}^+$	7,5	0,3	15	+7	Pennsylvania, USA	[Nishiizumi <i>et al.</i> , 1984]
$\text{Al}^+$	4,5	0,1-0,6	15	+3	ETH, Suiza	[Kubik <i>et al.</i> , 2010]
$\text{Al}^+$	0.6	0,01-0,1	25 15	+1 +3	ETH, Suiza	[Stocker <i>et al.</i> , 2005]
$\text{Al}^+$	0,7 1	0,5-1	25 8	+1 +3	CNA, España	[Klein <i>et al.</i> , 2007]
$\text{Al}^+$	<b>0,7</b> <b>1</b>	<b>0,4-0,6</b>	<b>25</b> <b>12</b>	+1 +3	<b>CNA, España</b>	<b>Este trabajo</b>

Tabla 4.8. Comparación de SARA con otros sistemas de AMS.

### 4.3.2 Optimización para la medida de $^{10}\text{Be}$ en SARA

La optimización para las medidas de  $^{10}\text{Be}$  se llevó a cabo previamente en el sistema SARA, del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla por Aarón Ruiz [Ruiz-Gomez *et al.*, 2010]. El Be se introduce en el cátodo en forma de  $\text{BeO}$  y se extrae en forma iónica de  $\text{BeO}^+$ . A continuación describiremos brevemente las experiencias realizadas y sus conclusiones.

Es el método mayoritariamente utilizado para llevar a cabo las medidas de  $^{10}\text{Be}$  en AMS. La muestra a medir en AMS es introducida en forma de  $\text{BeO}$ . Para la extracción de Be del cátodo en la fuente de iones se puede recurrir a  $^{10}\text{Be}^+$ , con el cual se obtienen unas corrientes demasiado bajas como para considerarlo el idóneo, de ahí que se recurra a la forma molecular de  $^{10}\text{BeO}^+$ .



con el cual se obtienen unas corrientes de extracción mucho más altas. El  $^{10}\text{BeO}^-$  tiene el inconveniente de que el  $^{10}\text{BO}^-$ , también formado en la fuente de iones, se convierte en el interferente más importante para la medida de este isótopo, debido a su gran abundancia en el ambiente. Junto a  $^{10}\text{BeO}^-$ , nos podemos encontrar con otras formas moleculares de masa 26, que pueden extraerse de la fuente de iones como pueden ser  $^9\text{Be}^{16}\text{OH}^-$ ,  $^9\text{Be}^{17}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ ,  $^{13}\text{C}_2^-$  y  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}^-$ , ya mencionado.

Durante el proceso de sintonización se emplea el  $^9\text{Be}$ , más abundante y fácil de detectar, para simular la trayectoria de  $^{10}\text{Be}$ . La extracción de los iones de  $^9\text{BeO}^-$  de la fuente se efectúa colocando el voltaje del cátodo a -29 kV y el de extracción a -22kV, obteniendo así los iones con una energía de salida de la fuente de 29 KeV. Se realizaron estudios de corrientes y eficiencias [Ruiz-Gomez *et al.*, 2010], en distintos cátodos preparados con BeO diluidos en una matriz de metal con diferentes metales y diferentes concentraciones (Cu, Nb y Ag), en los que se comprobó que la mezcla BeO:Nb 1:7 proporcionó la mayor corriente (2-4  $\mu\text{A}$  de  $\text{BeO}^-$ , extraído de la fuente) y más eficiencia de extracción entre las estudiadas. Después del filtro magnético de la zona de baja energía el ión es inyectado en el acelerador con un voltaje del terminal de 1MV, pasando a través del stripper a una presión de  $5 \times 10^{-3}$  mbar.

Cuando el BeO alcanza el stripper, éste puede adquirir varios estados de carga, siendo los más abundantes y más usados +1 y +2. En la siguiente figura vemos los resultados del estudio de las transmisiones para  $^9\text{Be}$  en los estados de cargas +1 y +2.

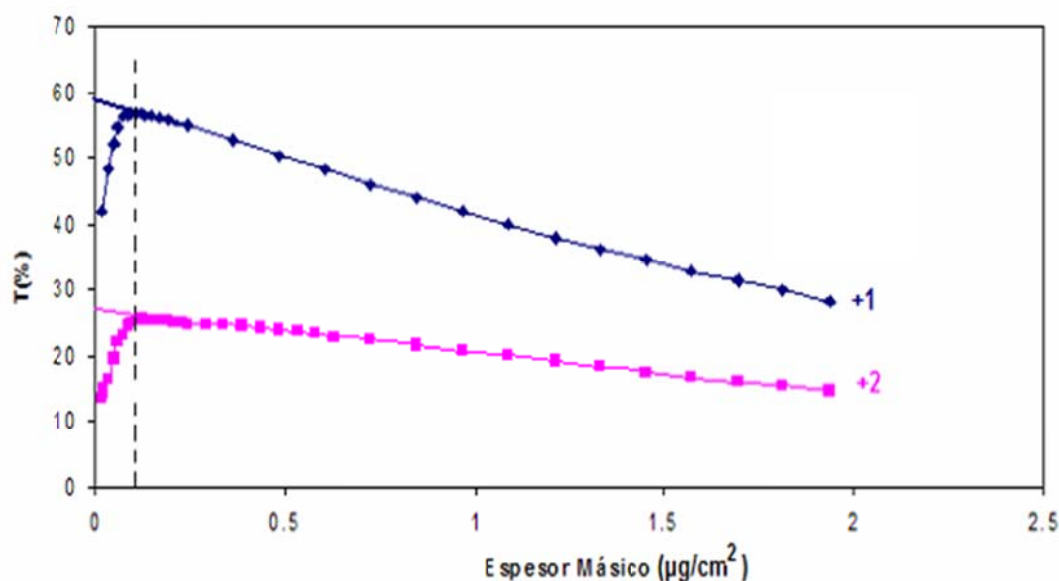


Fig. 4.14. Transmisión de  $^9\text{Be}$  entre la zona de baja y de alta energía con un voltaje de terminal de 1MV y seleccionando los estados de carga +1 y +2 a la salida del stripper, con presión de stripper de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar [Ruiz-Gomez *et al.*, 2010].

Las transmisiones obtenidas en el estudio corresponden a un 58 y 25% para los estados de carga +1 y +2 respectivamente, lo que nos indica la conveniencia del estado de carga +1 para realizar las medidas para el  $^{10}\text{Be}$ .

En el stripper se producen las roturas de las moléculas y obtenemos el  $^{10}\text{Be}^+$ . Lo mismo ocurre con el  $^{10}\text{B}^+$ , el cual tiene la misma masa que el isótopo problema, por lo que adquirirá la misma energía y se dirigirá hacia el detector con la misma trayectoria que  $^{10}\text{Be}$ . Ambos isótopos llegarán al detector sin que puedan distinguirse, por tanto.

Para poder separar ambos isótopos y poder suprimir parte del B del haz, se hace uso de una lámina absorbente de  $\text{Si}_3\text{N}_{3,1}$  (absorbente pasivo), situada en la entrada del Deflector Electrostático (ESA) en la zona de alta energía. El paso del haz por el absorbente pasivo, provoca que parte de la energía del haz para  $^{10}\text{B}$  y  $^{10}\text{Be}$  a la salida de la lámina sean absorbidas en diferente medida para cada isótopo, ya que el poder de frenado para B es mayor que el de Be. Tras el absorbente pasivo la energía para  $^{10}\text{B}$  es mucho menor que para  $^{10}\text{Be}$ , de tal forma que al atravesar el haz por el ESA, parte del  $^{10}\text{B}$  no alcanza la entrada del detector, pudiéndose distinguir los picos de ambos isótopos en el espectro. En el estudio se utilizaron dos láminas de absorbente con diferentes grosores (95 y 135 nm). En la siguiente tabla podemos ver las conclusiones de este estudio [Ruiz-Gomez *et al.*, 2010]. Las medidas de  $^{10}\text{Be}$  en esta Tesis, se han realizado con las conclusiones de este estudio.

Absorbente Pasivo (nm)	Voltaje del Terminal (MV)	Estado de carga después del stripper	Transmisión (%)	Energía (MeV)	Estado de Carga Después del absorbente pasivo	Fondo ( $10^{-14}$ )
95	1	+1	58	1,40	+1	3,7 ± 0,8
					+2	
					+3	
135	1	+1	58	1,40	+1	2,3 ± 0,5
					+2	
		+2	25	2,37	+2	1,3 ± 0,4

Tabla 4.9. Resumen de los resultados obtenidos para el método de BeO seleccionando diferentes estados de carga y grosores de lámina absorbente.

#### 4.3.4.- Conclusiones

A lo largo de este capítulo hemos estudiado y comprendido el funcionamiento del sistema AMS SARA. Se ha realizado un amplio estudio para la optimización de las condiciones del sistema para realizar medidas de  $^{26}\text{Al}$  en SARA de forma rutinaria, el cual es el objetivo principal de este estudio.

La optimización ha consistido en estudios sobre transmisiones de haz, comprobación de la capacidad del sistema obteniendo rectas de calibrado con estándares y estudios de fondo en función de la presión de stripper.

Los resultados obtenidos de rectas de calibrado, nos indican que el sistema está totalmente capacitado para realizar la medida de  $^{26}\text{Al}$  en los dos estados de carga estudiados +1 y +3, que ayudado con el estudio de transmisión de haz, se ha llegado a la conclusión de que la mejor opción para realizar la medida de  $^{26}\text{Al}$  en SARA es en estado de carga +1, ya que como vimos anteriormente es la opción que más transmisión nos ofrece.

Se han realizado estudios de corriente en función de la matriz de mezcla del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y su concentración. Con todo ello se ha llegado a la conclusión que la mezcla y proporción que nos ofrece la mayor corriente es Al:Cu 1:1, para ambos sistemas. Fijándonos en las eficiencias de los cátodos, hemos comprobado cómo para TANDY nos ofrece una mejor eficiencia del cátodo para la mezcla 1:5 para Al:Cu y 1:8 para SARA en Al:Cu, aunque nos decidimos para realizar las medidas por la opción Al:Cu 1:1, que nos ofrece una mayor corriente y así una mayor estadística de conteo y menor incertidumbre.

## 4.4.- Procedimientos radioquímicos

Como vimos en el capítulo anterior la alta reactividad de  $^{10}\text{Be}$  a valores de pH cercanos a neutro asegura que la amplia mayoría del  $^{10}\text{Be}$  meteórico que alcanza el suelo es fácilmente adsorbido, sin embargo el  $^{10}\text{Be}$  in situ queda bloqueado en el mineral. Por ello, las dos variedades de  $^{10}\text{Be}$  se pueden separar a través de una extracción química del exterior del grano (Be meteórico) y disolución de la estructura cristalina (Be in situ) [Ebert *et al.*, 2012].

Los procesos radioquímicos utilizados para la extracción de los radionúclidos en las distintas muestras son muy similares entre sí, a excepción de la lixiviación inicial en el proceso de ambos radioisótopos, siendo para el  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  meteórico con acetato tampón y una segunda extracción con Clorhidrato de Hidroxilamina o Hidrocloruro de Hidroxilamina [Gutjahr *et al.*, 2007; Lachner *et al.*, 2013], en muestras de sedimentos y lixiviación con HCl 6M para muestras de filtros de aerosoles [Auer, 2007; Yamagata *et al.*, 2010]. Sin embargo, para los radionúclidos producidos in situ, después de purificar el cuarzo, realizamos la lixiviación con HF concentrado disolviendo el cuarzo, ya que debemos extraer los isótopos de su estructura [Kohl *et al.*, 1992; Ivy-Ochs, 1996]. A partir de la lixiviación, para conseguir la purificación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en todas las muestras, separamos ambos isótopos haciendo pasar las disoluciones por resinas de cambio catiónico e iónico, precipitando las disoluciones recogidas donde se encuentran los isótopos problema con amoníaco y finalmente calcinamos las muestras para la obtención final de BeO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mezclamos el sólido final obtenido con Nb para Be y Cu para Al prensándolos en cátodos de Al y Cu respectivamente y medimos finalmente en AMS. A continuación describiremos detalladamente ambos procedimientos radioquímicos.

En este capítulo, además de describir detalladamente los métodos radioquímicos utilizados para la preparación de las diversas muestras que se analizan en el capítulo siguiente, se presentarán los resultados del estudio realizado del efecto de varios precipitantes en la magnitud de la corriente extraída en la fuente de iones y en su estabilidad. Por otro lado, la obtención de la forma química final de la muestra, se realiza con la calcinación de la misma. Con el fin de optimizar la temperatura de calcinación se ha estudiado la variación y estabilidad de la corriente a diferentes temperaturas de la misma. Ambos estudios aportarán una mayor caracterización del proceso radioquímico y una mayor optimización de las medidas de  $^{26}\text{Al}$  en SARA.

Como se ha comentado anteriormente, el aluminio es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, por lo que, en general no es necesario añadir portador  $^{27}\text{Al}$  a la muestra. Si bien la adición de portador permite obtener corrientes más altas en la medida por AMS y por tanto una mayor estabilidad, posee el gran inconveniente de que diluiríamos el  $^{26}\text{Al}$ , obteniendo

valores de cocientes isotópicos excesivamente bajos. Aun así, aunque no sea estrictamente necesario añadir portador, en algunas ocasiones, por diferentes razones (pérdidas de muestra en el proceso, cantidad de Al insuficiente por poca cantidad de muestra utilizada), la obtención de Al después del proceso radioquímico es muy pequeña, por lo que se hace necesario, como se hace con el  $^{10}\text{Be}$ , el uso de coprecipitantes. Como veremos en el proceso radioquímico, la muestra es calcinada en crisoles de cuarzo y ésta se adhiere a las paredes en el calcinado. El objetivo del uso del coprecipitante es arrastrar la muestra y obtener la menor pérdida posible de ésta en las paredes del crisol.

#### **4.4.1.- Procedimiento radioquímico para $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ meteórico en sedimentos**

En este caso, el procedimiento descrito a continuación consistirá en la extracción y purificación de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  meteóricos adheridos en la superficie de las partículas en muestras de sedimentos (Fig. 4.15). Para ello se procederá a la lixiviación del  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  de la muestra mediante dos pasos. Una primera lixiviación consistirá en la adición a la muestra de una disolución tampón de acetato con el fin de disolver la fracción de carbonato de la muestra. Una segunda lixiviación, con disolución de Hidrocloruro de Hidroxilamina, permitirá la extracción y disolución de ambos isótopos y a su vez el posible revestimiento Ferromagnésico de la muestra. Posteriormente la disolución es pasada a través de varias resinas cromatográficas, con el fin de purificar y separar el  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ .

En una primera resina los isótopos son separados del posible Fe que pueda haber en la disolución de tal forma que éste no coprecipitará con los isótopos problema en futuros pasos. En una segunda resina se realiza la separación de los dos radionúclidos de la muestra. Finalmente se utiliza una tercera resina para la purificación del Be. Después de la purificación, se procederá a la obtención del  $\text{BeO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Coprecipitación del  $\text{BeOH}$  con Fe y precipitación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , secado, calcinación y mezclado con Nb y Cu, son finalmente realizados para su medida en AMS. A continuación se describirá detalladamente el procedimiento realizado para muestras de sedimentos.

Todo el material utilizado como vasos, botes, tubos y columnas, son lavados con anterioridad varias veces con agua destilada y se ha mantenido durante 24 horas con agua y unos mililitros de ácido nítrico, con el fin de eliminar el posible  $^{10}\text{Be}$  meteórico que pudiera estar adherido en los mismos. La limpieza se realizará tanto para la extracción de isótopos meteóricos como in situ.

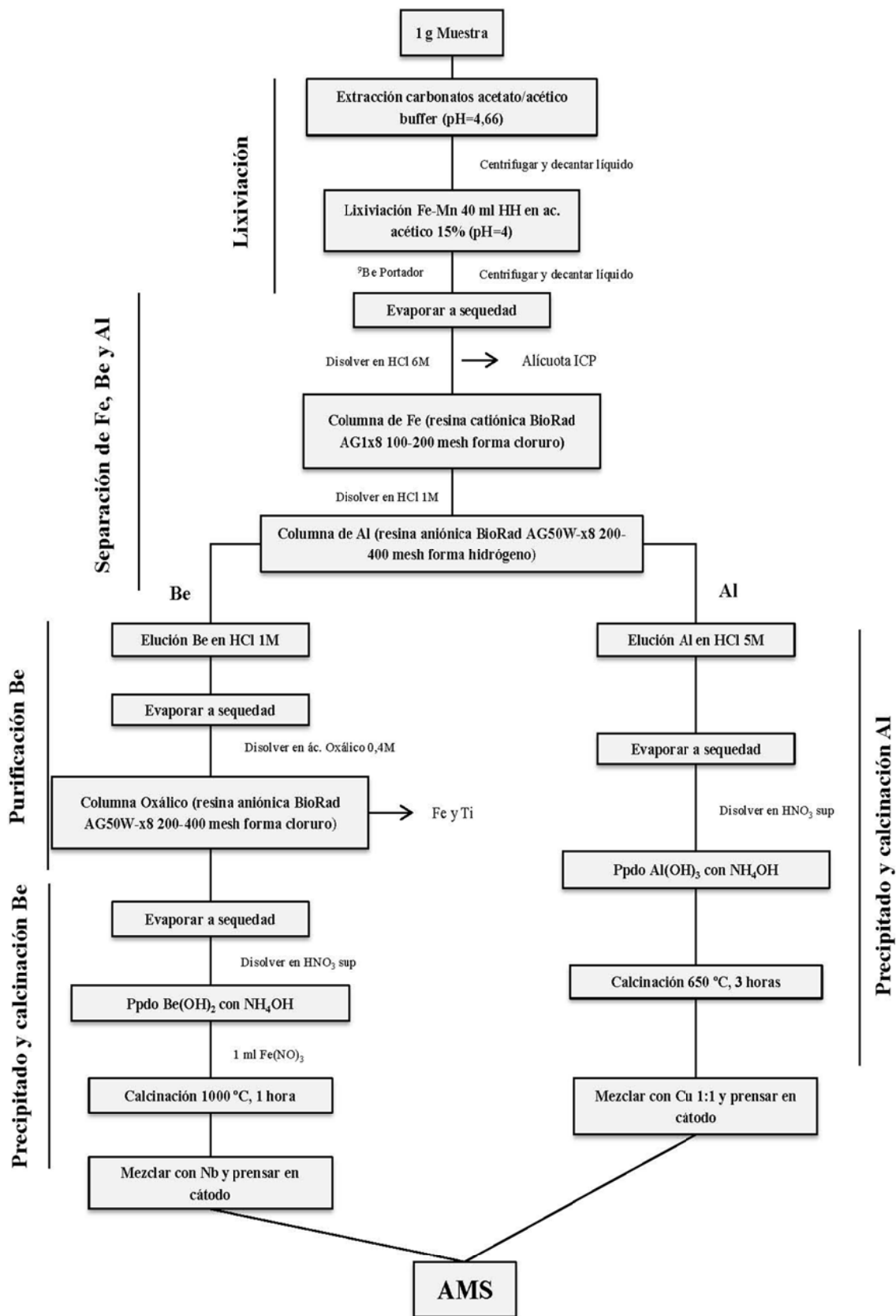


Fig 4.15. Diagrama de Flujo para la extracción y purificación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de sedimentos.

### 1. Lixiviación de la muestra

Partimos de aproximadamente de 1 g de muestra de sedimento. Disolvemos la fracción de carbonatos contenidos en la muestra con una primera lixiviación, añadiendo 10 + 30 ml de disolución de acetato sódico/ácido acético tampón (pH=4,66, 1 M NaAc 58:48 1 M AcH), con agitación constante durante dos horas, para ambos volúmenes, centrifugando la muestra (4000 r.p.m. 10 min) y descartando el sobrenadante. Extraemos los isótopos de interés de la muestra con una segunda lixiviación en la que disolvemos el sólido en 40 ml de disolución buffer de Hidrocloruro de Hidroxilamina (HH) 0,05 M en ácido acético al 15% llevada a un pH=4 con NaOH, disolviendo las fracciones de oxihidróxidos de Fe-Mn presentes en la muestra. Agitamos de nuevo la muestra durante 2 horas, centrifugando y en este caso recogemos la parte líquida, donde se encuentran el  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ . Añadimos 250  $\mu\text{l}$  de portador de  $^9\text{Be}$  ( $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$  estándar 1000 mg/l para ICP, Merck), y evaporamos en placa a una temperatura de 100-120°C hasta sequedad, redisolviendo la muestra posteriormente en  $\text{HNO}_3$  y evaporando la disolución varias veces, eliminando así los carbonatos restantes en el material. Finalmente disolvemos la muestra en 3 ml HCl 6 M.

### 2. Toma de alícuota de Al para ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Necesitamos conocer la cantidad exacta de aluminio estable que se encuentra en la muestra. Con la medida de esta alícuota en ICP, conseguiremos conocer ese valor y así posteriormente obtener la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en la muestra. Para ello utilizaremos una alícuota de la misma preparada de la siguiente forma.

Vertemos los 3 ml de muestra del vaso en tubo de centrifuga, limpiando el vaso varias veces con HCl 6 M, obteniendo un volumen final en el tubo de unos 10 ml. Centrifugamos la muestra desechando el sólido. Tomamos una primera alícuota de 250  $\mu\text{l}$  y lo disolvemos en 10 ml  $\text{HNO}_3$  1% en tubo de centrifuga para su análisis en ICP-MS. Tomamos una segunda alícuota de 250  $\mu\text{l}$  de muestra y lo reservamos para posibles análisis posteriores. Evaporamos la muestra restante hasta un volumen de 4-6 ml de HCl 6 M.

### 3. Separación química y purificación de Be y Al

Los isótopos han de ser separados y purificados para su medida en AMS. Para ello utilizaremos varias resinas, catiónica y aniónica, con el fin de limpiar, separar y purificar los mismos. La muestra se pasará a través de una primera resina, *columna de Fe*, la cual eliminará el Fe de la muestra. Con esto nos evitaremos que en pasos posteriores, en el que necesitaremos ver los precipitados de ambos isótopos, el Fe precipite junto a los isótopos problema impidiendo conocer si los pasos posteriores de separación y purificación han funcionado, ya que el Fe precipita a valores de pH similares a los isótopos que nos interesan.

Usaremos una segunda resina, *columna de Al*, para separar sendos isótopos a la vez de purificar el Al. Finalmente el uso de una tercera resina, *columna de Oxálico*, nos permitirá purificar el Be y eliminar parte del interferente, boro, que quedará retenido en la resina.

#### - *Columna de Fe*

Eliminamos el Fe de la muestra utilizando 2 ml de resina Bio-Rad AG1x8 (100-200 mesh, forma cloruro aniónica), Limpiamos posteriormente la propia resina con 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  MiliQ, enjuagamos con 10 ml de HCl 0,3 M y la acondicionamos finalmente con 6 ml HCl 6 M y

recogemos los siguientes pasos. Cargamos la muestra sobre la resina y dejamos pasar la muestra por la misma de tal forma que el Fe queda retenido en la columna. Terminamos de eluir el Be y Al de la muestra añadiendo a la columna 6 ml HCl 1 M. Evaporamos la muestra recogida hasta sequedad, en el vaso de teflón y lo disolvemos en 4 ml de HCl 1 M, acondicionando la muestra así para la separación de Al.

- ***Columna de Al***

Lavamos 2 ml de resina AG 50W-X8 (200-400 mesh, forma hidrógeno catiónica), con 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , limpiamos con 10 ml de HCl 4,5 M, 10 ml HCl 9 M, 3 ml HCl 4,5 M y acondicionamos con 10 ml HCl 1 M. Introducimos la muestra y eluimos el Be añadiendo a la resina 20 ml de HCl 1 M y recogemos estos pasos. Posteriormente eluimos el Al con 10 ml de HCl 4,5 M.

Vertemos el eluido de Be en vaso, evaporamos hasta sequedad y disolvemos en 2 ml de ácido Oxálico 0,4 M. Introducimos la muestra en tubo de centrífuga de 15 ml lavando el vaso con ácido Oxálico hasta un volumen final de 6-10 ml, dependiendo de la cantidad de Ca en la muestra, que aparecerá como precipitado. Centrifugamos, evaporamos a sequedad el líquido sobrenadante y redisolvemos en 5 ml de ácido oxálico, acondicionando la muestra para el siguiente paso.

- ***Columna de Oxálico (columna de Be)***

Limpiamos 1 ml de resina BioRad AG 50W-X8 (200-400 mesh, forma hidrógeno catiónica), con 6 ml de  $\text{HNO}_3$  5 M y eliminamos el  $\text{HNO}_3$  de la misma con 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  MiliQ. Acondicionamos la resina con 8 ml de ácido Oxálico 0,4 M. Introducimos la muestra en la resina y lavamos con 14 ml de ácido Oxálico 0,4 M, con lo que eliminamos Fe, Ti, posible Al, etc. Recogemos este paso y lo almacenamos, para un posible uso posterior. Lavamos de nuevo la resina con 4 ml de agua MiliQ y eluimos el Na con 9 ml de  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Finalmente recogemos el Be con 12 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M.

#### **4. Obtención de $\text{BeO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ para la medida en AMS**

Una vez separados y purificados los isótopos de interés, debemos obtener las formas químicas necesarias para su introducción en el sistema SARA ( $\text{BeO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En este paso llevaremos a cabo una precipitación, posteriormente calcinación y finalmente mezclaremos el sólido obtenido con los metales correspondientes a cada especie, para su posterior prensado en el cátodo y medida.

Evaporamos los eluidos recogidos en las distintas columnas para Be y Al hasta sequedad. Añadimos unas gotas de  $\text{HNO}_3$  y lo dejamos disolver durante varias horas o toda la noche. Lavamos el vaso varias veces con  $\text{H}_2\text{O}$  MiliQ y añadimos los lavados al tubo obteniendo un volumen final en el mismo de unos 10 ml. Precipitamos los correspondiente a  $\text{Be}(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con amoníaco, comprobando que obtenemos los productos deseados con el pH de las disoluciones. Es importante que para la disolución de Al nos encontremos a un valor de pH en torno a 7-8 y de 9 para Be, como podemos comprobar en la figura 4.16. Una vez que hemos obtenido el precipitado, diferenciamos en este momento entre la obtención de Be y Al:

- **Obtención de  $\text{BeO}$**

Añadimos 0.5 ml de disolución de Fe (Iron ICP standard  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (1000 mg/l Fe, Merck)), coprecipitando el  $\text{Be}(\text{OH})_2$  con el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado a este valor de pH. Centrifugamos y desechemos el líquido. Lavamos la muestra añadiendo 5 ml de agua a pH=8 (agua MiliQ a la que añadimos unas gotas de amoniaco hasta alcanzar el pH deseado) con agitación y centrifugamos de nuevo. En esta ocasión desechemos directamente el líquido y nos quedamos el sólido.

Añadimos a la muestra 0,1 ml de agua MiliQ y, con pipeta, recogemos la muestra y la introducimos en crisol de cuarzo. Colocamos el crisol en la placa y secamos totalmente la muestra a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y con posterior calcinación de la muestra en horno a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  una hora, obteniéndose de esta forma el  $\text{BeO}$  deseado. Finalmente mezclamos la muestra con 4 mg de Nb, homogeneizamos bien en mortero de Ágata y lo prensamos en cátodo de Al para ser medido en SARA.

- **Obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Centrifugamos el precipitado decantando el líquido. Lavamos el sólido con agua pH=8 y centrifugamos de nuevo desechando el sobrenadante. Pesamos el crisol de cuarzo y lavamos el mismo igual que para Be e introducimos la muestra en el crisol. Secamos la muestra en placa calefactora y calcinamos en horno, a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  durante 3 horas obteniendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mezclamos la muestra en mortero de Ágata con Cu en relación 1:1, en función de la masa obtenida y prensamos en cátodo de Cu.

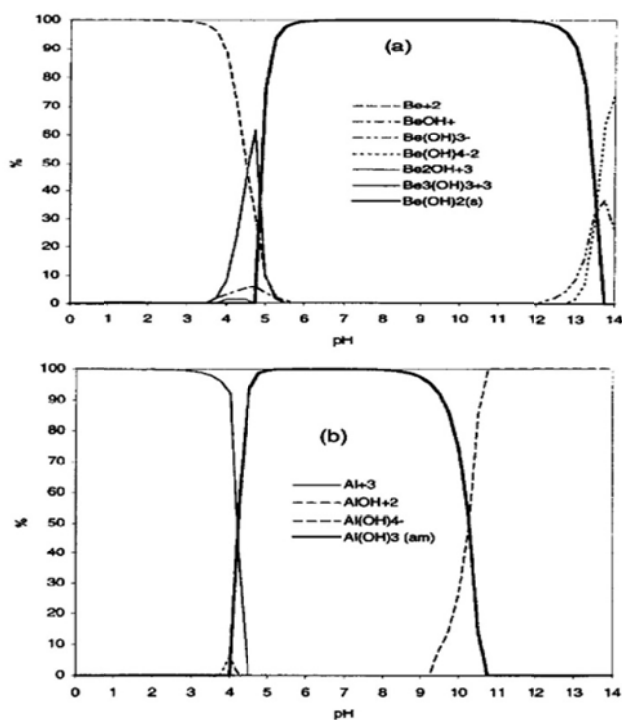


Figura 4.16. Especies químicas obtenidas para Be (a) y Al (b) en función del pH [Ochs *et al.*, 1997].



### 4.4.2.- Procedimiento radioquímico para $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ “in situ” en cuarzo

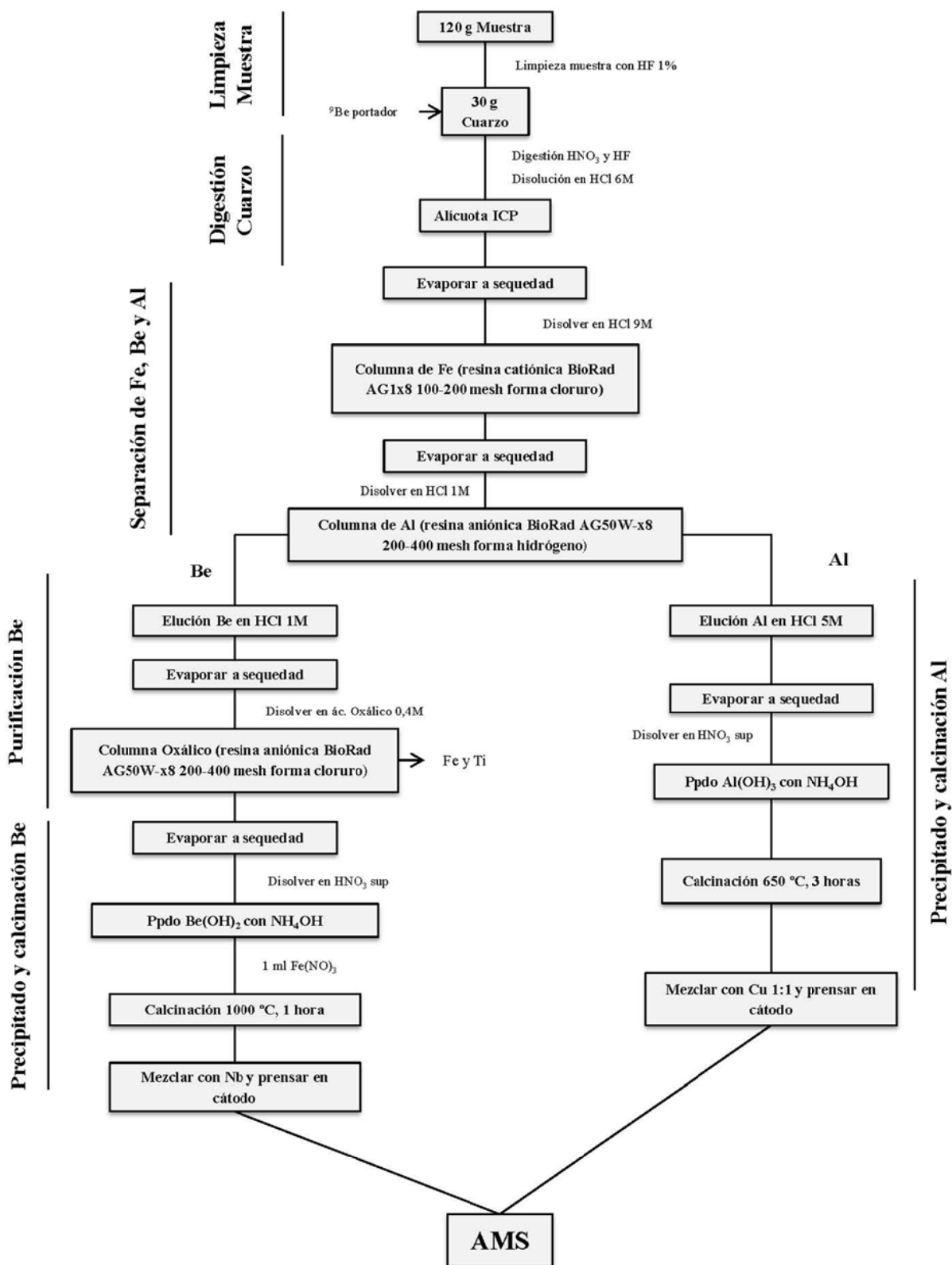


Fig. 4.17. Diagrama de Flujo para la extracción y purificación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de sedimentos.

Como ya hemos visto, los radionúclidos producidos in situ son el producto de la interacción de los rayos cósmicos con el Si y O del cuarzo y su particularidad es que los productos formados en estas reacciones, entre ellos el Be y Al de interés, se quedan retenidos en la misma red cristalina en la que se producen. Por ello, para la extracción, necesitamos realizar una digestión con HF 5% y eliminar a su vez los radionúclidos producidos en la atmósfera y depositados en la superficie (Fig. 4.17), como es en su mayoría  $^{10}\text{Be}$  meteórico. También necesitamos purificar al máximo el cuarzo del cual vamos a extraer los radionúclidos, para eliminar todo lo posible o en su totalidad la cantidad de aluminio estable existente en otros minerales que acompañan al cuarzo, como son Feldespato, Moscovita o algunos residuos procedentes de la propia limpieza del cuarzo, lo cual nos minimizaría muchísimo el ratio obtenido. Por ello el procedimiento consistirá en primer lugar en una reducción del tamaño de grano de la muestra, seguido de una limpieza de la misma para obtener el cuarzo y posterior digestión. Finalmente la extracción y purificación de los radionúclidos [Ivy-Ochs, 1996].

## 1. Pretratamiento de la muestra y purificación del cuarzo

### - *Limpieza de la muestra*

En botes de polipropileno de 1 litro, lavamos 100-120 g de muestra con agua MiliQ hasta eliminar totalmente todos los granos de muestra que no correspondan a cuarzo u otros minerales. Los minerales pesados, como el cuarzo, quedarán en el fondo del bote. La parte de la muestra que nos interesa posee un color blanco o grisáceo, mientras que el resto tendrá colores diferentes (dependerá del tipo de muestra). Dejaremos de lavar la muestra cuando el agua de lavado esté totalmente transparente y sin partículas en suspensión.

Para la purificación del cuarzo seguiremos diferentes pasos de lavado, con el fin de obtener el cuarzo lo más puro posible. Un primer paso con HCl, nos eliminará todo el material orgánico de la muestra y gran parte del aluminio que constituye la muestra. A continuación se realizarán varios pasos con HF diluido con los que eliminaremos los minerales de aluminio no deseables y el posible  $^{10}\text{Be}$  meteórico depositado en la superficie del cuarzo.

### - *Purificación del cuarzo*

Realizaremos un primer paso añadiendo 300 ml de HCl 35% a la muestra dejando en agitador durante 24 horas. Decantamos el líquido y lavamos la muestra restante, nuevamente, con agua MiliQ hasta la obtención de agua totalmente transparente y sin partículas en suspensión. La muestra debe quedar de un color totalmente blanco. En el caso de que la muestra presente color negruzco o grisáceo (no totalmente blanco), procederemos a repetir de nuevo el lavado con HCl.

Una vez aclarada la muestra añadimos unos 400 ml de agua MiliQ y 40-50 ml de HF 48% (HF 5%), dejando en agitación durante 24 horas. En este paso se observa cómo la disolución adquiere un color blanquecino lechoso, lo que nos indica la disolución de los minerales por parte del HF. En el caso de que hayan pasado 24 horas y la disolución continúa teniendo ese aspecto lechoso, repetiremos el paso. Una vez que la disolución se encuentre transparente, procederemos a aclarar la muestra, añadiremos HF 5% y dejaremos la muestra en agitador durante 2-3 días y así con el resto de los pasos necesarios para la purificación del cuarzo.

En la siguiente figura podemos observar la evolución de los distintos pasos en función del peso perdido de muestra y de la concentración del Al en la muestra.

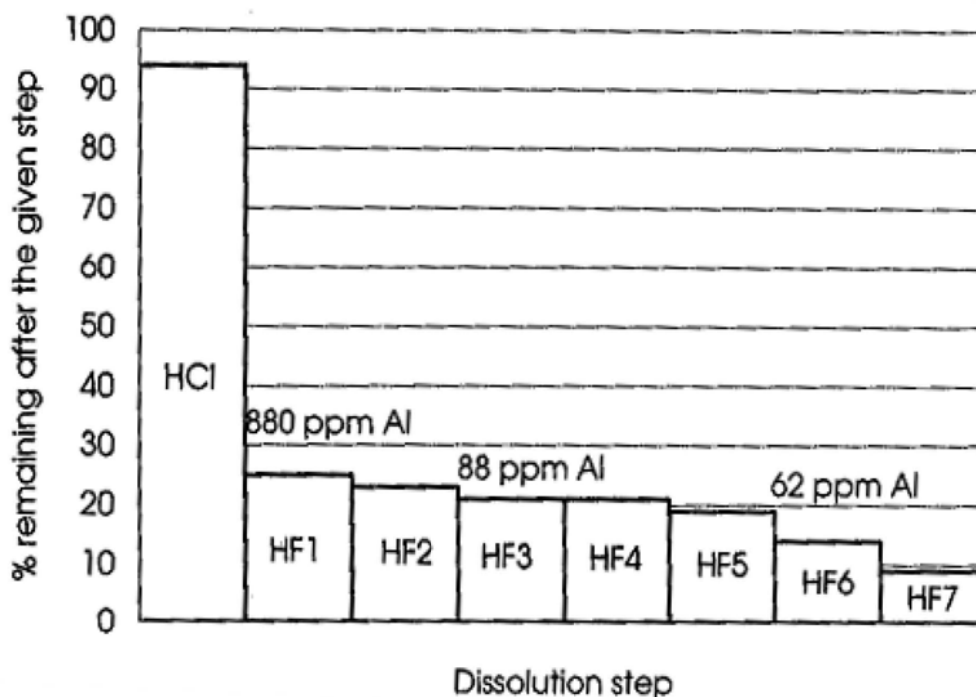


Fig. 4.18. Peso restante de la muestra (en porcentaje de peso inicial) después de cada paso de disolución para una muestra de granito. El contenido total de Al en ppm (medido en ICP-AES), de alicuota tomada en cada paso [Ivy-Ochs, 1996].

Según lo expuesto por S. Ivy-Ochs, 1996, se considera que el cuarzo es puro cuando la concentración de Al se encuentra entre 50-500 ppm, por lo que siguiendo la figura anterior podríamos decir que el cuarzo es puro entre los pasos 3 ó 4, pero en realidad dependerá de la propia muestra, y de la cantidad de minerales que contenga.

Una vez llegados al paso 4 ó 5, verteremos el cuarzo en vaso de precipitado y secaremos en placa a unos 80 °C. Una vez seco, tomaremos una pequeña cantidad de cuarzo y lo examinaremos en el microscopio. Distinguiremos el cuarzo de los demás minerales observando que los granos de cuarzo corresponden a aquellos que son translúcidos. Para los demás minerales, normalmente feldespato, los granos corresponderán a aquellos que son totalmente opacos y blancos. Realizaremos tantos pasos como sean necesarios hasta obtener cuarzo puro, retirando los granos de minerales no deseados con el uso de pinzas si es necesario. Algunos minerales como el circonio o la epidota, no serán atacados por HF y no se disolverán incluso en la digestión del cuarzo, por lo que no presentarán ningún problema en la eliminación del aluminio para evitar contaminación.

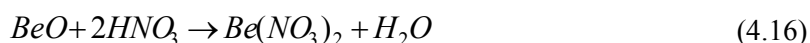
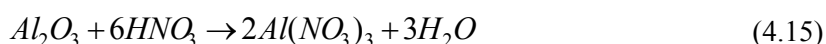
Estos pasos son los más importantes en el procedimiento, ya que la decisión de aumentar o no la cantidad de pasos vendrá dada por la propia muestra. La cantidad de cuarzo unido a la presencia o no de otros minerales serán clave en la limpieza del mismo, ya que delimitarán el tiempo necesitado para su purificación, llegando a aumentar hasta unos dos meses dependiendo de estos factores.

## 2. Digestión del cuarzo

En vasos de teflón, añadimos 250  $\mu\text{l}$  de portador  $^9\text{Be}$  y 30 g de cuarzo puro de muestra y 0,5 ml de  $^9\text{Be}$  y 0,5-1 ml de  $^{27}\text{Al}$  para los blancos. En el caso de que en el paso anterior no hubiéramos obtenido un mínimo de 30 g de cuarzo puro, repetiríamos la limpieza de la muestra y purificación del cuarzo con otros 120 g de muestra. El paso anterior es uno de los más importantes del procedimiento, atendiendo al tiempo necesitado para la limpieza del cuarzo. Para el caso de muestras en el que la cantidad de cuarzo en la misma sea pequeña, necesitaremos mucha cantidad de muestra, lo que alargará la limpieza del mismo en el tiempo.

Digerimos la muestra, humedeciendo la misma con  $\text{HNO}_3$  y añadiendo HF, hasta cubrir la muestra unos milímetros por encima. En placa calefactora, calentamos la muestra a 100-120  $^\circ\text{C}$  hasta sequedad y seguiremos añadiendo  $\text{HNO}_3$  y HF y calentando a sequedad, hasta la digestión total de la muestra. De esta forma se disolverán unos 5 g de cuarzo al día, por lo que si usamos unos 30 g de muestra, la digestión nos llevará un mínimo de 6 días.

El HF atacará el cuarzo rompiendo su estructura formando  $\text{SiF}_4$ , permitiendo al  $\text{HNO}_3$  lixiviar el aluminio y el Be obteniéndose  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ . Siguiendo las siguientes reacciones estequiométricas:



Cuando el cuarzo esté totalmente digerido, añadimos a la muestra  $\text{HNO}_3$  y evaporamos a sequedad varias veces, favoreciendo de esta forma que el  $\text{SiF}_4$  que todavía no se ha evaporado se elimine. Después de estos pasos disolvemos en HCl y evaporamos varias veces. Durante estos pasos con HCl es importante que la temperatura se mantenga a unos 100  $^\circ\text{C}$  o inferior ya que a una temperatura de 183  $^\circ\text{C}$  el  $\text{AlCl}_3$  puede evaporarse y podríamos perder Al. La pérdida de Al en este punto puede llevar a grandes errores en la cantidad total de Al ofrecida por ICP-MS y por lo tanto en los cálculos finales [Ivy-Ochs, 1996]. A continuación redisolveremos la muestra en HCl 6 M suprapuro y tomaremos la alícuota para ser medida en ICP-MS (véase apartado anterior para  $^{27}\text{Al}$  meteórico).

Volveremos a evaporar el restante de la toma de alícuota, evaporamos la disolución y disolvemos en 4 ml HCl 9 M adaptando así la disolución para su paso por la columna de Fe.

## 3. Separación química y purificación de Be y Al

### - *Columna de Fe*

Limpiamos 4 ml de resina Bio-Rad AG1x8 (100-200 mesh), forma cloruro aniónica con 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  MiliQ, enjuagamos con 20 ml de HCl 1 M y acondicionamos la resina con 20 ml de HCl 4,5 M, seguido de 20 ml HCl 6M. Introducimos la muestra recogiendo el Be y Al de la resina con 20 ml de HCl 1 M. El Fe quedará retenido en la columna. Evaporamos la muestra recogida hasta sequedad y lo disolvemos en 4 ml de HCl 1 M, acondicionando la muestra así para la separación de Al.

- ***Columna de Al (véase apartado anterior)***

En 2 ml de resina Bio-Rad AG 50W-X8 (200-400 mesh) forma hidrógeno catiónica. Lavamos con 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , limpiamos con 10 ml de  $\text{HCl}$  4,5 M, 10 ml  $\text{HCl}$  9 M, 3 ml  $\text{HCl}$  4,5 M y condicionamos con 10 ml  $\text{HCl}$  1 M. Introducimos la muestra directamente sobre la resina y eluimos el Be con 20 ml de  $\text{HCl}$  1 M. Posteriormente eluimos el Al con 10 ml de  $\text{HCl}$  5 M.

Vertemos el eluido de Be en el vaso y evaporamos a sequedad en placa. Añadimos 3 ml de agua y unas gotas de  $\text{HCl}$  concentrado y dejamos reposar, disolviéndose la muestra. Introducimos la muestra y varios lavados del vaso en tubo obteniendo un volumen final de unos 10 ml. Añadimos amoníaco para precipitar el Be, comprobando el pH y con agitación para que la mezcla sea homogénea y dejamos reposar. Centrifugamos la muestra a y nos quedamos con el sólido. Lavamos el precipitado 10 ml de agua a  $\text{pH}=8$  y volvemos a centrifugar. Disolvemos el sólido en 4 ml de ácido Oxálico 0,4 M, agitando el tubo y dejándolo reposar al menos una hora. Si obtenemos precipitado y de color amarillo, significa que la muestra contiene mucho Ca, por lo que centrifugamos de nuevo la muestra quedándonos esta vez con la parte líquida.

- ***Columna de Oxálico***

Rellenamos columna con 2 ml de resina BioRad AG 50W-X8 (200-400 mesh) forma hidrógeno catiónica. Limpiamos la resina con 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , seguido de 10 ml de  $\text{HNO}_3$  5 M, aclarando la misma con 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Condicionamos la resina con 8 ml de ácido oxálico 0,4 M. Introducimos la muestra en la columna, directamente del tubo de centrifuga a la resina y lavamos la resina con 24 ml de ácido Oxálico 0,4 M y 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Recogemos directamente de la columna al vaso tapando el mismo con papel de parafina para evitar contaminación por  $^{10}\text{Be}$  meteórico, los siguientes pasos. Eluimos el Be con 16 ml de  $\text{HNO}_3$  0,5 M (puede ser también 1 M) y 26 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M.

Finalmente precipitamos las disoluciones de ambos radionúclidos,  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , y calcinamos las mismas obteniendo las formas químicas correspondientes de  $\text{BeO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mezclamos con Nb y Cu respectivamente y medimos en AMS (ver apartado 4.4.1).

### **4.4.3.- Procedimiento radioquímico para $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de filtros de aerosoles**

Se ha adaptado un método para la preparación paralela de muestras de aerosoles para la detección de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  mediante AMS. En nuestro caso, las muestras preparadas provienen de filtros de polipropileno tomados en la azotea de la facultad de Física a lo largo del año 2013. Estos filtros son utilizados por nuestro grupo de investigación como control semanal de la radiactividad atmosférica. Poseen la ventaja de que cada el flujo soportado por el equipo que se utiliza es muy alto, de modo que estos filtros recogen los aerosoles suspendidos en aproximadamente  $100000\text{ m}^3$  de aire en tan solo una semana. Esto supone típicamente unos 5 g de partículas acumuladas en el filtro.

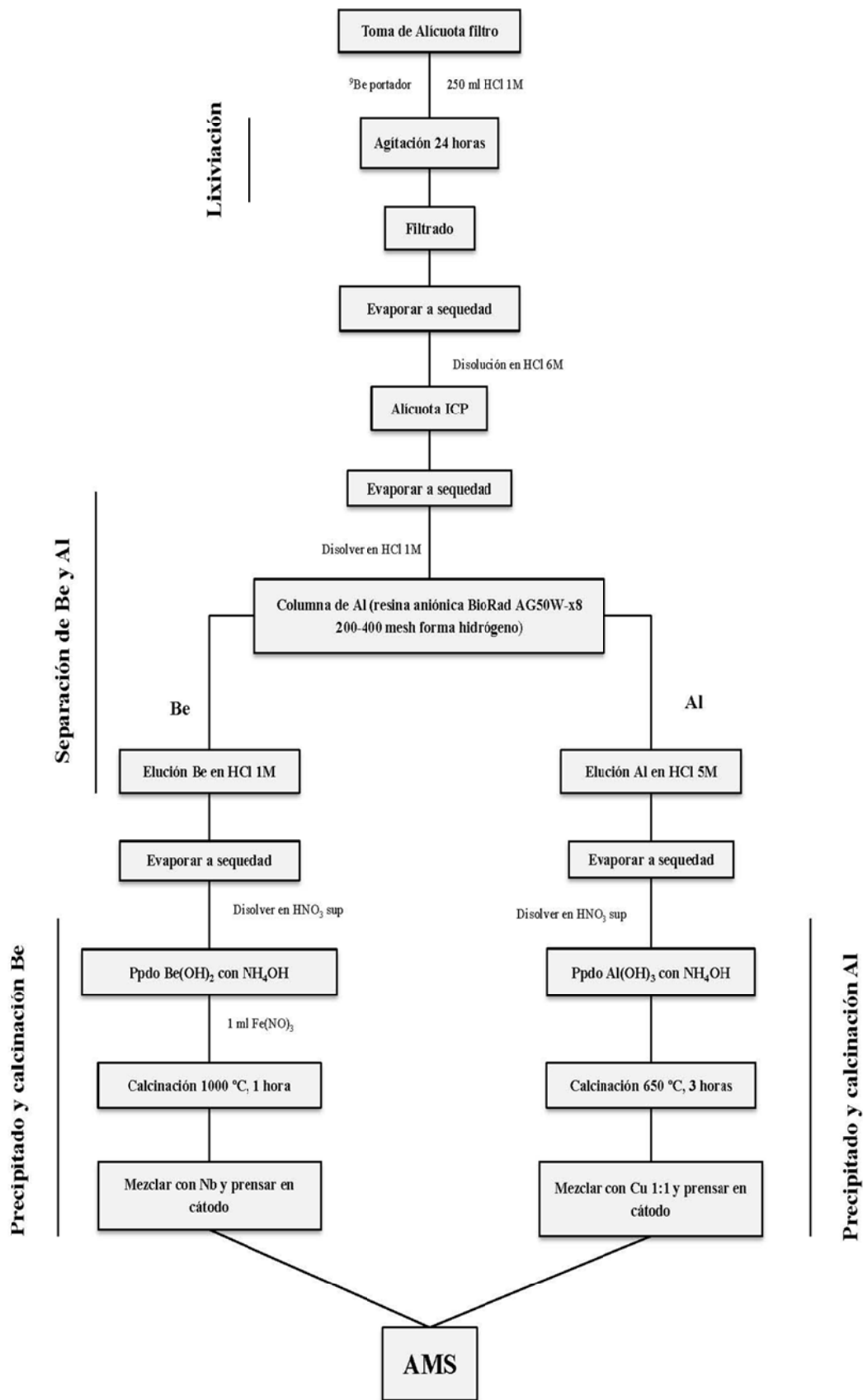


Fig. 4.19. Diagrama de Flujo para la extracción y purificación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de filtros de aerosoles

Para la extracción de los radionúclidos de los filtros reproduciremos, el método radioquímico descrito en [Auer, 2009; Yamagata *et al.*, 2010]. Se trata de un método sencillo basado en una lixiviación del filtro con HCl 1 M, filtrado de la muestra con filtros Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, una separación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  con resina cromatográfica y su posterior precipitación y calcinación para su medida en AMS (Fig. 4.19). En estos casos, los muestreos fueron realizados en la Antártida y en zonas de montaña, a altas latitudes. En el nuestro, se trata de una zona urbana de latitud media y baja altitud (unos 30 m sobre el nivel del mar). Como veremos, este hecho ha influido en la necesidad de modificar de forma importante el método de [Auer, 2009] para nuestras muestras.

Inicialmente, por tanto, según este método, llevamos a cabo la lixiviación de la muestra. Para ello, tomamos una alícuota de la muestra de filtro y recortamos la misma en trozos pequeños para mejorar de esta forma la lixiviación de la de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  con el ácido. Introducimos la muestra en bote de polipropileno de 500 ml. Por otro lado añadimos 250  $\mu\text{l}$  de portador de  $^9\text{Be}$  envaso de teflón y lo introducimos en el bote, lavando el vaso continuamente con HCl 1M, vertiéndolo en el mismo, obteniendo un volumen total de ácido de 250 ml. Dejamos reposar la mezcla durante una hora para homogeneizar el portador en la muestra y agitamos, posteriormente, durante 24 horas. A continuación, filtramos la muestra con filtros Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y evaporamos a sequedad en placa calefactora a unos 90-100  $^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, se llevó a cabo la disolución de la muestra en 3 ml de HCl 6 M, llevando el líquido a tubo de centrifuga de 15 ml y limpiando el vaso con HCl 6 M, hasta un volumen total de 10 ml.

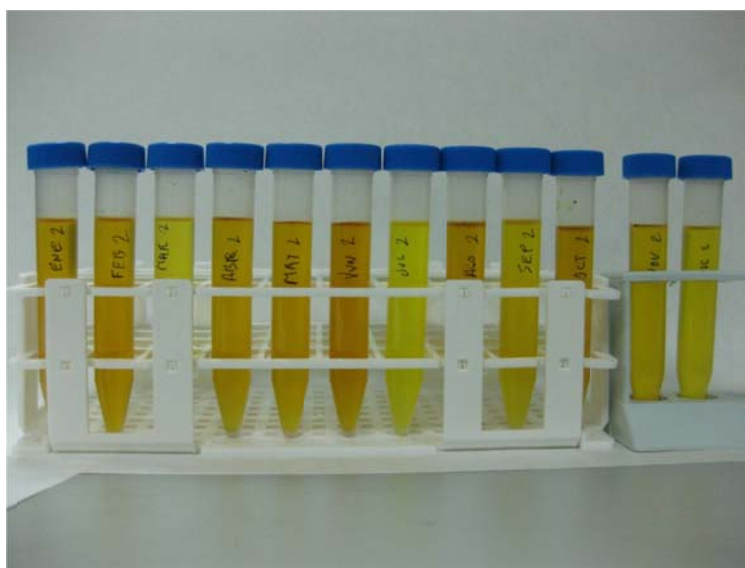


Fig. 4.20. Muestras de filtros de aerosoles después del paso de toma de alícuota para ICP-MS.

Tras este proceso y después de separar una alícuota para la determinación de los isótopos estables mediante ICP, las muestras presentaron el aspecto que se aprecia en la figura 4.20. Como se observa en dicha figura, las muestras mostraron colores amarillo anaranjado lo que sugería la existencia de hierro en las mismas. En este momento se realiza un primer cambio en el procedimiento aportado por la literatura, introduciendo la muestra y extrayendo el hierro de las muestras con 4 ml resina Bio-Rad AG1x8 (100-200 mesh), diluida en HCl 9 M. Se realizó la extracción de la misma forma que se ha descrito anteriormente para muestras de cuarzo (ver

apartado 4.4.2). Una vez añadidas las muestras en las resinas, eluimos el  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  con 20 ml de HCl 1M, encontrándonos en la situación de la figura 4.21.

Aunque algo más claras, como era de esperar, las disoluciones muestran un color similar a las obtenidas anteriormente (Fig 4.20), con lo que nos encontramos en los siguientes dos posibles escenarios. La cantidad de resina utilizada no ha sido suficiente y no hemos eliminado la totalidad del hierro presente en la muestra, de ahí el color de las disoluciones (Fig. 4.21) o las muestras contienen mucha materia orgánica.

Para comprobar el contenido de hierro en las muestras, éstas son de nuevo evaporadas e introducidas en una nueva resina, para la eliminación total del hierro, obteniendo disoluciones, de nuevo, con el mismo color que en la figura 4.21. Esto nos hizo concluir que el color amarillo se debía no sólo a la presencia de Fe sino también a la de materia orgánica y que el método utilizado podría no ser válido para muestras como las nuestras en las que es muy probable una acumulación importante de materia orgánica dada la zona y la baja altitud a la que fueron tomadas.



Fig. 4.21. Muestras de filtros de aerosoles después del paso de las muestras por la columna de Fe.

A pesar de haber constatado la presencia de materia orgánica, se continuó el proceso para ver si se podrían recuperar el Al y el Be presentes en las muestras. Tras disolver la materia orgánica con 10 + 30 ml de disolución de acetato sódico/ácido acético tampón e introducir la solución resultante en la columna de Al con 2 ml de resina Bio-Rad AG 50W-X8 (200-400 mesh) se procedió a eluir secuencialmente el Be y el Al como se ha descrito en otras ocasiones (ver apartado 4.4.1). Como se muestra en la figura 4.22, las disoluciones que se obtuvieron resultaron ser completamente transparentes. El intento de precipitar finalmente los hidróxidos de Be y Al no dio resultado, constatando la no presencia de los mismos y certificando que el proceso utilizado no era el idóneo para este tipo de muestras.



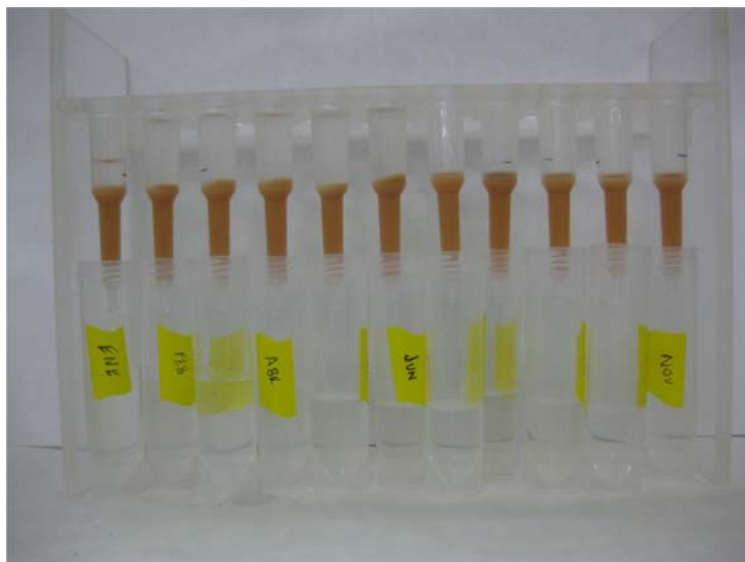


Fig. 4.22. Muestras de filtros de aerosoles después del paso de las muestras por la columna de Al.

Teniendo en cuenta que el único paso del procedimiento en el que los radionúclidos son separados corresponden a la columna de Al, consideramos que el Al y el Be no se encontraban en la disolución posterior a la eliminación de la materia orgánica y por lo tanto éstos se perdieron en dicho paso.

A continuación se propone otro procedimiento que consideramos más correcto para filtros tomados a esta altitud, latitud y en centro urbano.

#### 4.4.3.1.- Procedimiento radioquímico para la extracción de $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de filtros de aerosoles en centro urbano

Como hemos ido comentando a lo largo de la descripción anterior, las muestras tomadas en este tipo de situaciones, medias latitudes, a nivel del mar y en centro urbano, contienen gran cantidad de hierro y materia orgánica que debemos de eliminar. Con este fin, en primer lugar, se decidió realizar una calcinación de la muestra a unos  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante unas 4 horas y posteriormente, con el fin de evitar el filtrado de la muestra y con ello posibles pérdidas de la misma, separar el ácido utilizado para la lixiviación con centrifugado de la muestra, quedándonos con el sobrenadante. Después de la toma de alícuota para ICP-MS, la muestra se pasa a través de las resinas cromatográficas (columna de Fe, de Al y de ácido oxálico; ver apartado 4.4.2.) y finalmente se llevan a cabo la precipitación y calcinación para la medida de la muestra en SARA. En los siguientes párrafos detallamos el proceso diseñado y seguido (Fig. 4.23).

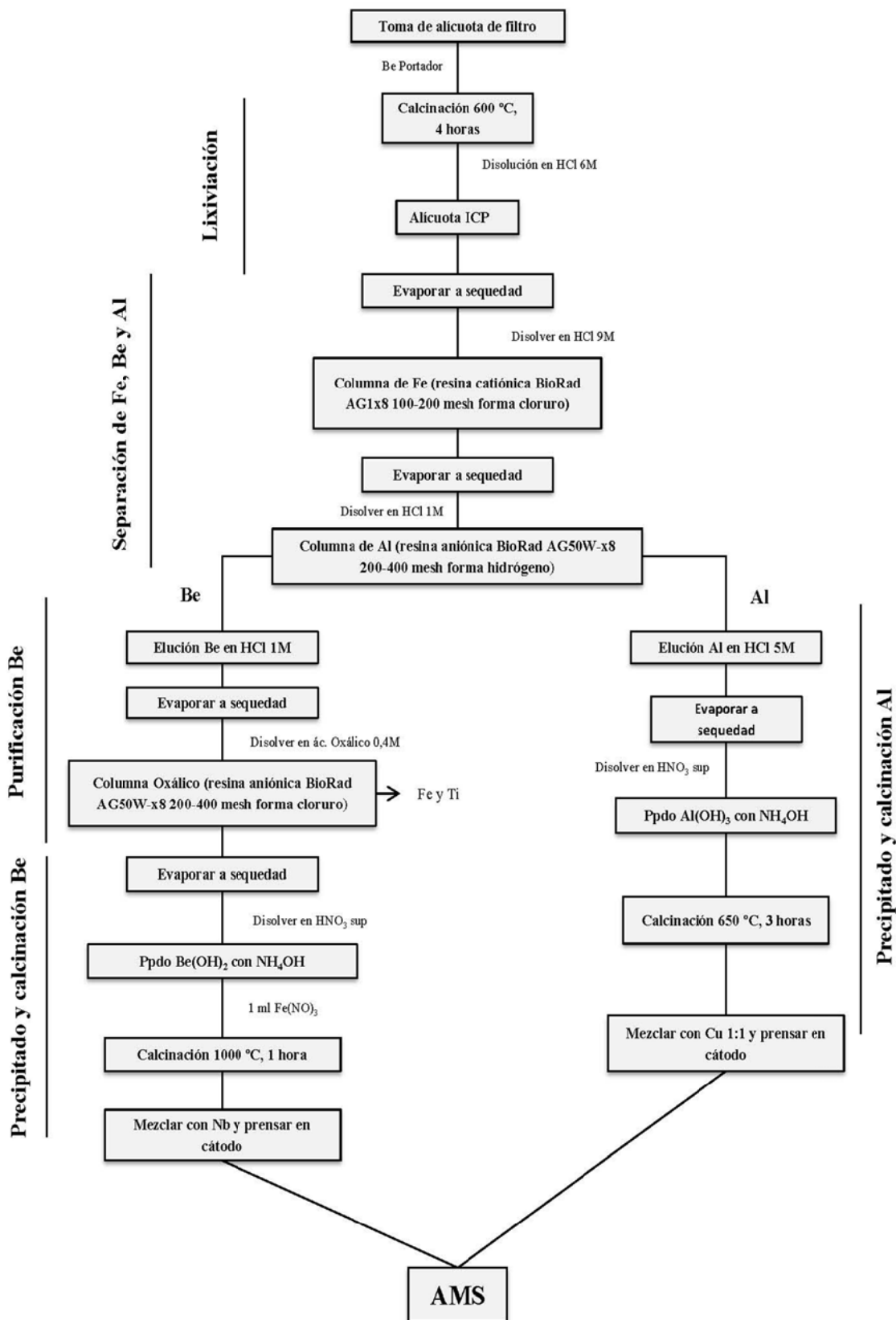


Fig. 4.23. Diagrama de Flujo para la extracción y purificación de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de filtros de aerosoles propuesto por nuestro laboratorio.

## 1. Pretratamiento de la muestra

En crisoles de cerámica se añaden 250  $\mu\text{l}$  de portador de  $^9\text{Be}$ . Se toma una alícuota de filtro de aerosol y se divide en trocitos muy pequeños con tijeras, añadiéndolo directamente al crisol. Para homogeneizar la muestra se añade HCl 6 M hasta cubrir en su totalidad toda la muestra, dejamos reposar una hora y llevamos a sequedad en placa. Una vez la muestra esté totalmente seca, se calcina en horno a unos 600  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas, eliminando de esta forma toda la materia orgánica existente en la muestra, la propia del filtro y la proveniente del aire.

## 2. Lixiviación de la muestra

Dejamos enfriar la muestra y la vertemos en tubo de centrifuga de 50 ml con HCl 6 M, limpiando el crisol varias veces con dicho ácido. Añadimos finalmente un volumen total de 30 ml de HCl 6 M y agitamos durante dos horas. Centrifugamos la muestra a unos 4000 r.p.m. durante 10 minutos y desechamos el sólido. Llevamos a sequedad y disolvemos en 3 ml.

### - Toma de alícuota para ICP-MS

Vertemos los 3 ml en tubo de centrifuga, limpiando el vaso varias veces con HCl 6 M, hasta llegar a unos 10 ml. Centrifugamos y vertemos el líquido en un nuevo tubo. Tomamos una alícuota de 50  $\mu\text{l}$  de muestra y la disolvemos en 50 ml de  $\text{HNO}_3$  1% para su medida en ICP-MS y también otra alícuota de 250  $\mu\text{l}$  de reserva. Una vez centrifugada las muestras, éstas mostraban este aspecto.

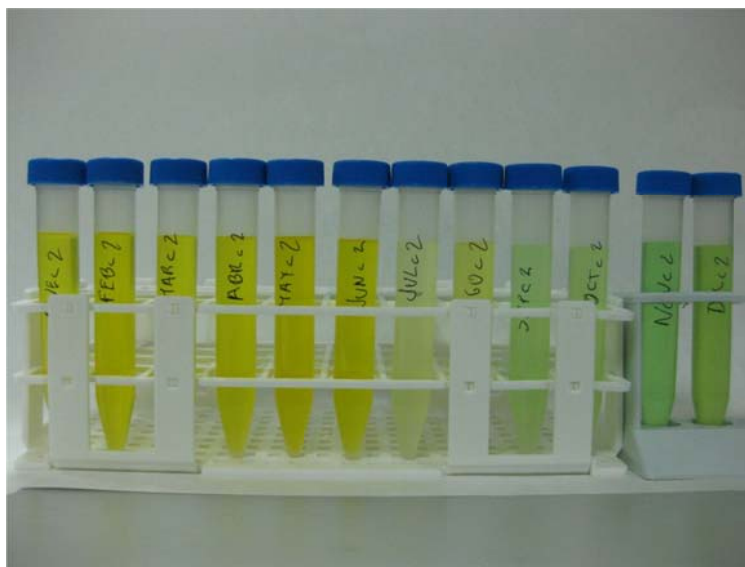


Fig. 4.24. Muestras de filtros de aerosoles después de la lixiviación siguiendo el procedimiento radioquímico propuesto por nuestro laboratorio.

Las muestras presentan, en general, un color más parecido entre ellas y una disolución más homogénea que las obtenidas por el método anterior (Fig. 4.20). Las muestras con un color verde claro se encontraban cerca de la puerta del horno y posiblemente no tuvieron una combustión tan completa como las anteriores. Al encontrarse en esa posición pudieron tener una combustión con llama, tal vez por posible entrada de aire en el horno. Éstas presentaron un color negruzco después de la calcinación, mientras que las anteriores presentaban un color marrón

tierra. Después de su disolución en el ácido y centrifugado mostraron el color que se observa en la fig. 4.24, tal vez por la formación de algún quelato metálico de Cu o Co. Aun así se continuó con el procedimiento al igual que con las demás muestras.

Se evapora la muestra a sequedad, se disuelve la misma en HCl 9 M. Comparando las disoluciones en este punto para ambos procedimientos (Fig. 4.25), comprobamos que las muestras calcinadas muestran un aspecto más homogéneo.

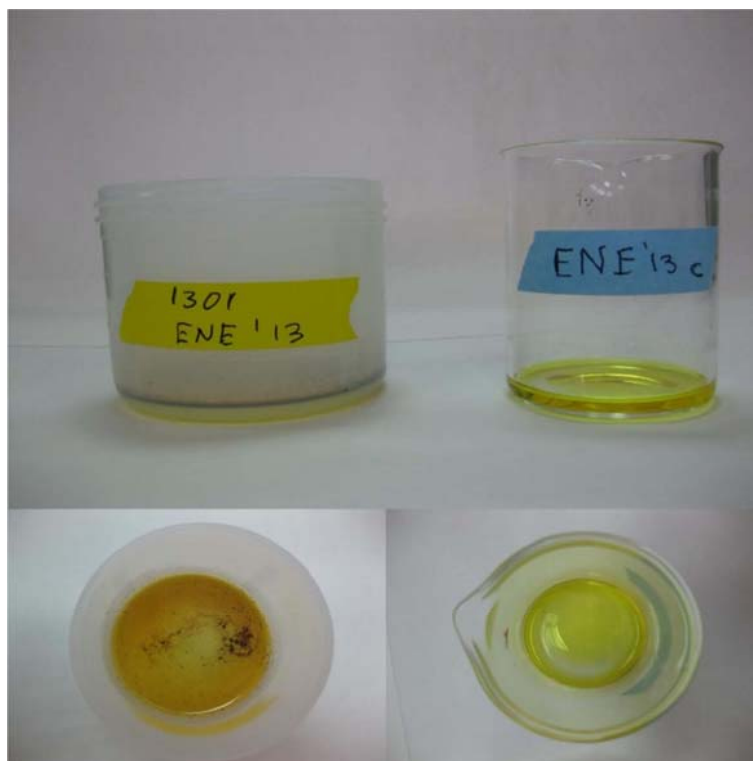


Fig. 4.25. Comparación de la homogeneidad de las disoluciones obtenidas por los diferentes métodos utilizados. La muestra con la etiqueta amarilla corresponde al método utilizado por [Auer, 2007] y la muestra con etiqueta azul, al método ideado en nuestro laboratorio.

### 3. Separación química y purificación de Be y Al

Las muestras son introducidas en la *columna de Fe*, para eliminar el mismo, extrayendo los radionúclidos con 20 ml de HCl 1 M. La disolución obtenida es totalmente translúcida y homogénea, lo que indica el correcto funcionamiento de la resina en la eliminación del hierro de la muestra (fig. 4.26).



Fig. 4.26. Disolución obtenida tras el paso de la muestra por la *columna de Fe*, siguiendo el procedimiento radioquímico desarrollado en nuestro laboratorio. Se observa la disolución translúcida y homogénea.

Las muestras son de nuevo evaporadas y disueltas en 3 ml de HCl 1 M. Como hemos visto anteriormente, introducimos las muestras en la *columna de Al*, para separar Al y Be. Extraemos el Be con 20 ml de HCl 1 M y el Al con 10 ml de HCl 4,5 M. Una vez separados los radionúclidos procedemos a precipitar ambos comprobando de esta forma el procedimiento radioquímico. Evaporamos a sequedad las disoluciones, añadiendo 3 ml de agua y unas gotas de HCl concentrado, dejando reposar y disolvemos las muestras en 10 ml con agua. Añadiendo amoníaco obtenemos el precipitado de Be y Al deseado.

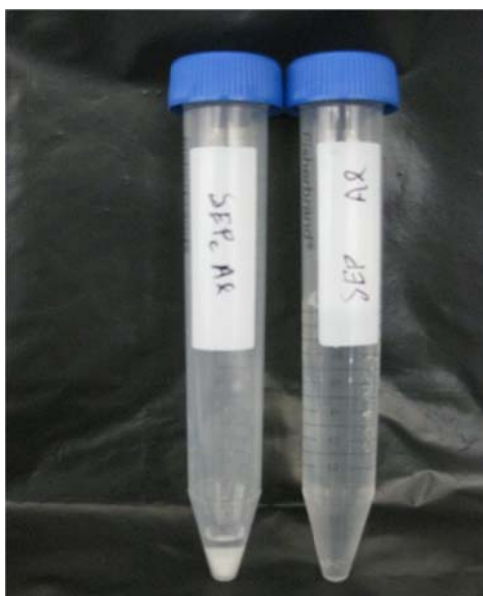


Fig. 4.27. Precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido con el procedimiento desarrollado en nuestro laboratorio (izq.), comparado con el método anterior (der).

Una vez obtenido el precipitado, continuamos el procedimiento dado para las muestras de cuarzo (ver apartado 4.4.2). Diluimos el precipitado de Be en 4 ml de ácido Oxálico 0,4 M, e introducimos la muestra en la **columna de Oxálico**, extrayendo y purificando el Be con 16 ml de  $\text{HNO}_3$  0,5 M y 26 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M. Las disoluciones de Be obtenidas de la columna de oxálico, son evaporadas y precipitadas a  $\text{Be}(\text{OH})_2$  de nuevo. Finalmente son calcinadas, mezcladas con metal y prensadas en los cátodos correspondientes.

Finalmente precipitamos las disoluciones de ambos radionúclidos,  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , y calcinamos las mismas obteniendo las formas químicas correspondientes de  $\text{BeO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mezclamos con Nb y Cu respectivamente y medimos en AMS (ver apartado 4.4.1).

Como se acaban de describir, los procedimientos radioquímicos son largos en el tiempo y complicados. En ellos hay que tener en cuenta la gran limpieza de todo el material que se utiliza, con el fin de evitar la contaminación en su mayoría de  $^{10}\text{Be}$  meteórico. Además, en el procedimiento para la extracción de radionúclidos in situ, hemos de tener en cuenta el tiempo necesario para la limpieza del cuarzo, que alcanzará hasta dos meses dependiendo de la cantidad de cuarzo en la muestra. Posteriormente el paso de las muestras por las columnas, precipitación, calcinación, medidas en AMS y medidas en ICP, se sumarán en el tiempo. Para las medidas de isótopos in situ, podemos alcanzar unos tres meses o algo más inclusive.

#### **4.4.4.- Estudios de la variación y estabilidad de la corriente de haz con la temperatura de calcinación y el uso de coprecipitantes**

Como vimos en el apartado 4.3, la mejor opción para realizar las medidas en ambos sistemas es el uso de una matriz de Cu en una concentración aluminio metal 1:1. En este momento entra en juego el criterio de la elección de qué concentración utilizar, si la que más corriente nos ofrece o la más eficiente. En realidad, a la hora de realizar las medidas, la única diferencia en la elección serían las corrientes obtenidas, más bajas para la elección más eficiente, pero en las siguientes experiencias no es necesaria la obtención de una corriente alta, sino la diferencia entre el comportamiento de las corrientes de las opciones estudiadas. Se ha de aclarar que en las siguientes figuras (4.18 y 4.19), observaremos una gran diferencia entre las corrientes obtenidas para las fuentes de iones del sistema SARA en CNA de Sevilla y del sistema TANDY en ETH de Zúrich, debido a la diferencia en la elección de concentración Al:Cu, siendo para SARA 1:1 y para TANDY 1:5 y además el estado de carga del Al en cada sistema siendo de +1 y +3 respectivamente, como vimos en el apartado 4.3.1. Las diferencias entre los comportamientos de las corrientes denotarán (además del proceso de medida), las diferencias entre las fuentes de iones estudiadas. Estos estudios se llevaron a cabo para SARA y TANDY, junto a los estudios realizados para la variación de la corriente con la matriz de mezcla de la muestra y su proporción (véase apartado 4.3).

##### **4.4.4.1.- Dependencia de la corriente en función de la temperatura de calcinación**

Una vez llegados a este punto y habiendo estudiado la dependencia de la corriente con la matriz de mezcla y su concentración, se hace necesario ajustar el estudio a la situación de una muestra real. En el último paso del proceso radioquímico, la muestra ha de calcinarse para la obtención final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a cierta temperatura. Siguiendo la literatura [Sharma, 1989; Ivy-Ochs, 1996; Shibata *et al.*, 2000; Pavićević *et al.*, 2006; Auer, 2007; Chamizo *et al.*, 2008; Altmaier,

2010], vemos que muchos autores utilizan diferentes temperaturas para la obtención de alúmina, en la calcinación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con el objetivo de estudiar el comportamiento de la corriente en función de la temperatura de calcinación y optimizar dicho valor, ya que nos interesa el mayor valor de corriente y más estable, realizamos una experiencia en la que utilizamos tres temperaturas diferentes de calcinación en un tiempo fijo de 3 horas en horno. Las temperaturas fueron 650, 800 y 1000 °C.

Esta experiencia se llevó a cabo utilizando portador de aluminio en disolución (1000 mg/l Al, Merck). Para la obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizaron 0,5 ml de disolución de portador, disuelto en 5 ml  $\text{HNO}_3$  2 M, seguido de una precipitación con amoníaco puro y después de centrifugar y secar el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenido, calcinación a las temperaturas mencionadas anteriormente. Se obtuvieron dos cátodos por muestra y se midieron un tiempo de 35-40 minutos en un solo paso. Se exponen las corrientes medias de los dos cátodos por cada temperatura.

Observamos los resultados en la siguiente figura.

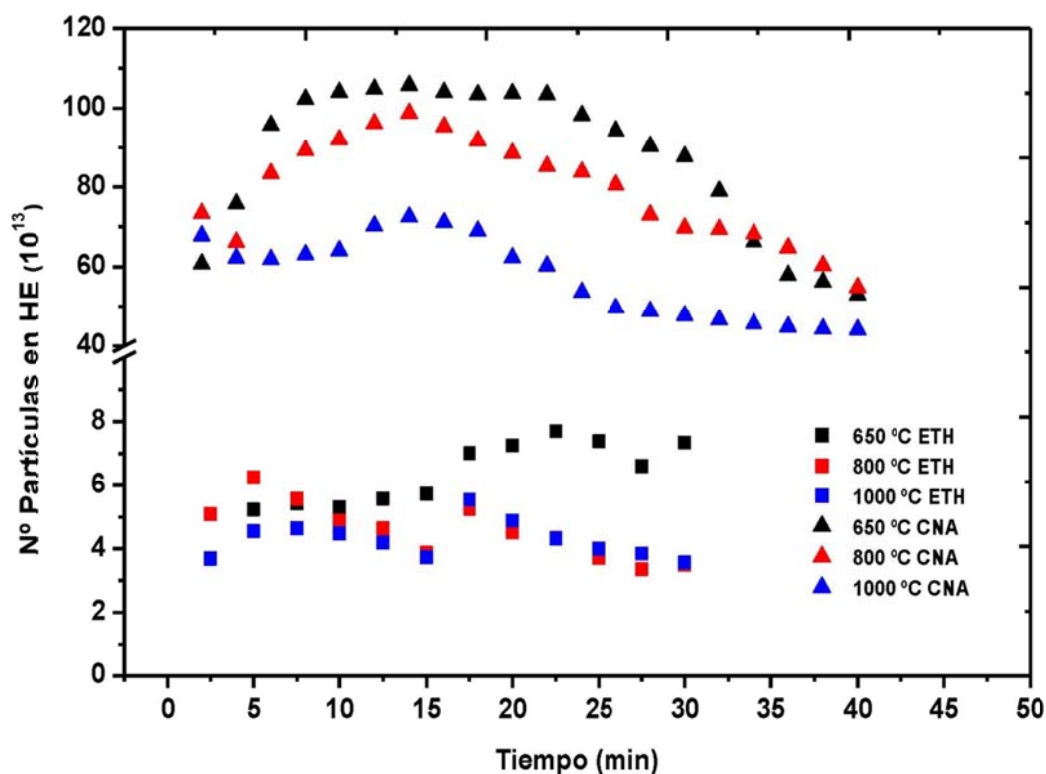


Fig. 4.28. Corriente obtenida en función de la temperatura de calcinación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para SARA y TANDY.

Atendiendo a la Fig 4.28, observamos que las corrientes más altas y estables coinciden para ambos sistemas en una temperatura de 650 °C (triángulos y cuadrados negros en la figura), lo que nos indica que en este caso el comportamiento de ambas fuentes de iones es muy similar entre sí. Son las correspondientes a las temperaturas de calcinación de 650°C para ambos sistemas, siendo esta la elegida para la siguiente experiencia y la calcinación de muestras reales.

Con todos los datos obtenidos en las diferentes experiencias realizadas podemos concluir que tanto para SARA y TANDY, la mejor opción para medir aluminio en ambos sistemas, es la calcinación de la muestra a una temperatura de 650 °C y homogeneizar la muestra con una matriz de Cu en una proporción átomo/átomo de 1:1 y 1:5 respectivamente.

#### 4.4.4.2.- Dependencia de la corriente con el uso de coprecipitantes

Como se ha descrito en los procedimientos radioquímicos, antes de realizar la calcinación se realiza el precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con amoníaco. Esta precipitación tiene como objetivo controlar el correcto funcionamiento del procedimiento y la cantidad obtenida. En algunas ocasiones, cabría la posibilidad que la cantidad extraída de óxido de Al de la muestra sea escasa y por lo tanto la corriente esperada sea baja. En estos casos podemos hacer uso de un coprecipitante, simulando la extracción de Be. Se trata de un metal o mezcla de metales que se hace precipitar junto al hidróxido de Al para aumentar el volumen de muestra y permitir menor pérdida de la misma, a la hora de recuperar el precipitado del crisol donde se realiza la calcinación. Estos metales, al estar presentes en la muestra final, tienen un efecto sobre la corriente que se extrae de la muestra. Es deseable que la mezcla que se utilice permita maximizar la corriente extraída, que ya de por sí se espera que sea pequeña si la cantidad de  $\text{Al}(\text{OH})_2$  precipitado no ha sido grande. Por ejemplo, en el ETH, si la medida se realiza en el acelerador TÁNDEM de 6 MV, se utiliza una mezcla de Fe y Ag [Ivy-Ochs, 1996], mientras que si se realiza en el equipo TANDY, sólo se usa Fe [Lachner, 2013].

Como aporte a la metodología radiquímica utilizada y descrita en las secciones anteriores, hemos realizado una serie de medidas destinadas a comprobar la eficacia del uso de distintos coprecipitantes tanto en la fuente de iones del sistema Tandy como en la de SARA. Para realizar la experiencia se usaron como coprecipitante Iron ICP standard  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (1000 mg/l Fe, Merck) y para disolver el coprecipitante solución de nitrato de plata, ( $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/l, Merck). Las muestras se obtuvieron a partir de 500  $\mu\text{l}$  de solución carrier diluido en 5 ml de  $\text{HNO}_3$  y tres formas de coprecipitación; con 450  $\mu\text{l}$  de Fe + 100  $\mu\text{l}$  de Ag (simulando la combinación utilizada en el TÁNDEM), 250  $\mu\text{l}$  de Fe + 250  $\mu\text{l}$  de Ag y 450  $\mu\text{l}$  de Fe (simulando la utilizada en el TANDY), centrifugado, secado y calcinación a 650 °C durante 3 horas (estudiado en el apartado anterior). Las muestras tuvieron un tiempo de medida de unos 40 minutos en un solo paso. Se producen las diferentes proporciones de coprecipitantes por duplicado. La figura 4.29 muestra la corriente media entre esos duplicados.



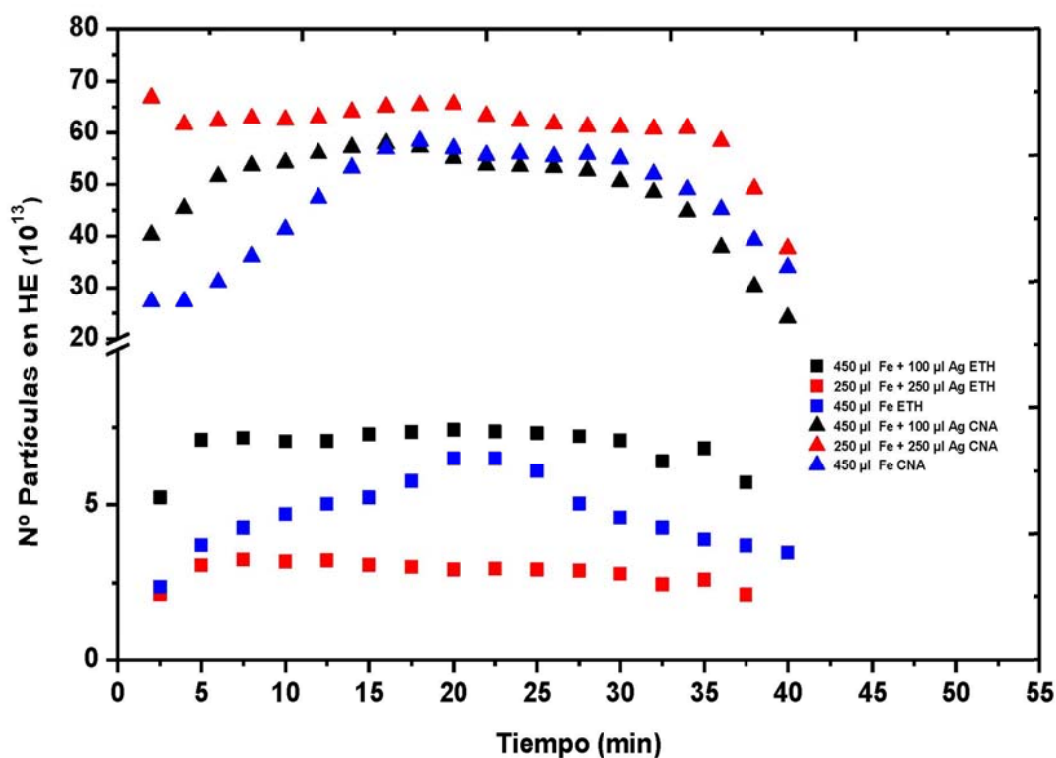


Fig. 4.29. Corriente obtenida en función del coprecipitante utilizado para SARA (triángulos) y TANDY (cuadrados).

Como se observa, hay una dependencia de la corriente extraída con la composición y la proporción de los coprecipitantes utilizados. En cuanto a la composición, si bien la mezcla que ofrece las máximas corrientes en SARA es la obtenida con 250 µl de Fe + 250 µl de Ag (triángulos rojos), en TANDY, es la que se realiza con con 450 µl de Fe + 100 µl de Ag. Esto no debe extrañar, ya que, de hecho, en el propio ETH de Zúrich se utilizan distintas mezclas en función de en qué equipo se vaya a realizar la medida de  $^{10}\text{Be}$ , lo cual indica la dependencia con la propia fuente. Dada la complejidad del proceso de sputtering, es difícil encontrar una justificación a este efecto, pero podría estar relacionado con diversos parámetros, desde la cantidad y focalización del  $\text{Cs}^+$  hasta la propia geometría de la fuente. Esto es una razón más para justificar la relevancia de realizar este experimento para las futuras medidas de  $^{10}\text{Be}$  en SARA.

En cualquier caso, la diferencia entre la mezcla 250/250 y la 450/100 Fe/Ag no es muy grande en SARA. Sí parece serlo en TANDY, casi un factor 3 a favor de la 450/100. Lo que sí ocurre bastante claramente en ambas fuentes de iones es que la presencia de la Ag aporta mayor estabilidad a la corriente. En su ausencia, las curvas de corriente en función del tiempo presentan una *plateau* bastante más corto. Esto no es positivo para la medida pues es siempre deseable la máxima estabilidad de la corriente. En concreto, tanto en SARA como en TANDY la corriente es muy estable entre los 5 y los 35 minutos de medida aproximadamente para las dos mezclas que incluyen Ag en el coprecipitante. Sin embargo, su ausencia reduce muchísimo la zona de estabilidad, especialmente en el TANDY.

En resumen, la experiencia demuestra que es importante realizar este tipo de pruebas en primer lugar porque las mezclas utilizadas en otras fuentes de sputtering de Cs pueden no ofrecer la máxima (o más estable) corriente en otra fuente distinta. En nuestro caso, se ha comprobado que, de hecho, una mezcla de 250  $\mu\text{l}$  de Fe + 250  $\mu\text{l}$  de Ag proporciona las mejores condiciones de medida en SARA, mientras que en TANDY lo mismo se consigue con una de 450  $\mu\text{l}$  de Fe + 100  $\mu\text{l}$  de Ag.

## 4.5.- Conclusiones

A lo largo de este capítulo hemos estudiado y comprendido el funcionamiento del sistema AMS SARA. Se ha realizado un amplio estudio para la optimización de las condiciones del sistema para realizar medidas de  $^{26}\text{Al}$  en SARA de forma rutinaria, el cual es el objetivo principal de este estudio.

La optimización ha consistido en estudios sobre transmisiones de haz, comprobación de la capacidad del sistema obteniendo rectas de calibrado con estándares y estudios de fondo en función de la presión de stripper.

Los resultados obtenidos de rectas de calibrado, nos indican que el sistema está totalmente capacitado para realizar la medida de  $^{26}\text{Al}$  en los dos estados de carga estudiados +1 y +3, que ayudado con el estudio de transmisión de haz, se ha llegado a la conclusión de que la mejor opción para realizar la medida de  $^{26}\text{Al}$  en SARA es en estado de carga +1, ya que como vimos anteriormente es la opción que más transmisión nos ofrece.

Se han realizado estudios de corriente en función de la matriz de mezcla del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y su concentración. Con todo ello se ha llegado a la conclusión que la mezcla y proporción que nos ofrece la mayor corriente es Al:Cu 1:1, para ambos sistemas. Fijándonos en las eficiencias de los cátodos, hemos comprobado cómo para TANDY, medido en estado de carga +3, nos ofrece una mejor eficiencia del cátodo para la mezcla 1:5 para Al:Cu y 1:8 para SARA en Al:Cu, aunque nos decidimos para realizar las medidas por la opción Al:Cu 1:1, que nos ofrece una mayor corriente y así una mayor estadística de conteo y menor incertidumbre.

Se han adaptado los procedimientos radioquímicos descritos en la literatura para muestras de cuarzo y sedimentos en nuestro laboratorio y para las muestras de filtros de aerosoles, se ha desarrollado un nuevo método radioquímico en nuestro laboratorio, para la extracción de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , para muestras de filtros a baja altitud, medias latitudes y tomadas en centro urbano.

Con el fin de simular una muestra real, obtener una mejor optimización de la medida de  $^{26}\text{Al}$  y aportar una solución a posibles situaciones en el procedimiento radioquímico, se han realizado dos experiencias. Estos estudios han consistido en la obtención de relación de la temperatura de calcinación para la obtención final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con la variación y estabilidad de la corriente y en el caso que sea necesario, el efecto en la corriente para el caso de un posible uso de coprecipitantes para la obtención de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de la muestra. Todos estos estudios se llevaron a cabo para SARA y TANDY. Para ambos sistemas, hemos comprobado que la mejor relación entre la temperatura de calcinación y la corriente, nos la ofrece una temperatura de 650  $^\circ\text{C}$ , para la obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En cuanto al uso de coprecipitantes se ha comprobado que la mezcla de 250  $\mu\text{l}$  de Fe +

250  $\mu\text{l}$  de Ag proporciona mayores corrientes y por lo tanto, mejores condiciones de medida en SARA, mientras que en TANDY las mejores condiciones las ofrece la mezcla de 450  $\mu\text{l}$  de Fe + 100  $\mu\text{l}$  de Ag, denotando en esta diferencia, los distintos comportamientos de ambas fuentes de iones, con respecto a la mezcla de precipitantes con la muestra.



# Capítulo 5

**Medidas de  $^{10}\text{Be}$  y  
 $^{26}\text{Al}$  en muestras  
ambientales y de  
interés en la  
industria nuclear**



# Medidas de $^{10}\text{Be}$ y $^{26}\text{Al}$ en muestras ambientales y de interés en la industria nuclear

## 5.1.- Introducción

Los conocimientos adquiridos en a lo largo de esta memoria, se aplicarán en la extracción y purificación de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en diferentes tipos de muestras descritas a continuación. En este capítulo se obtienen los ratios y concentraciones de ambos isótopos, con el uso de los procedimientos radioquímicos desarrollados anteriormente. Las muestras que se han utilizado son de diferente naturaleza y con diferentes objetivos.

Se han tomado como referencias muestras de cuarzo de cocientes  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ,  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  y concentraciones  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  conocidos. Con la adaptación del procedimiento radioquímico para radionúclidos cosmogénicos “in situ” en nuestro laboratorio, se han extraído  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  de diferentes muestras de rocas y sedimentos fluviales, y se han determinado los ratios y concentraciones en varias alícuotas, obteniendo grandes concordancias entre los resultados conseguidos en nuestro laboratorio y los analizados con anterioridad en SUERC (*Scottish Universities Environmental Research Centre*). Lo que nos indica el buen funcionamiento del procedimiento radioquímico utilizado, en nuestro laboratorio.

Se han determinado las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en filtros de aerosoles atmosféricos en la ciudad de Sevilla. Comparando los datos obtenidos con los descritos en la literatura, se observan diferencias en el ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , pero una gran concordancia en la concentración de  $^{10}\text{Be}$ , denotando un aporte extra de  $^{26}\text{Al}$ , proveniente de otra fuente diferente al atmosférico.

Se ha calculado la tasa de denudación del río Guadiana a partir del  $^{10}\text{Be}$  meteórico analizado de muestras de sedimentos del río y se han comparado los resultados, con la tasa de denudación estimada con el método del balance de sedimentos.

El  $^{10}\text{Be}$  se puede formar en distintas aguas de centrales nucleares. Para esa posible formación y posterior detección, se han analizado muestras de residuos de la industria nuclear consistentes en dawsonitas, hidrotalcitas y resinas intercambiadoras de iones, por su posible adsorción del  $^{10}\text{Be}$  en las mismas al entrar en contacto con las aguas residuales activadas. Finalmente se han medido en SARA muestras de cenizas volcánicas, en colaboración en el estudio del  $^{10}\text{Be}$

reciclado de sedimentos marinos y posteriormente subducidos en distintos volcanes de la cordillera de los Andes.

## 5.2.- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en muestras de cuarzo

Para las medidas de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en cuarzo (in situ) realizadas en CNA, se obtuvieron muestras procedentes de CENIEH (*Centro Nacional sobre la Investigación de la Evolución Humana*) aportadas por Theodoros Karampaglidis [Karampaglidis, 2011]. Estas muestras fueron anteriormente medidas mediante AMS con el sistema NEC de 5 MV en SUERC (*Scottish Universities Environmental Research Centre*). Con los datos obtenidos para los cocientes  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  y concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en SUERC, realizaremos una intercomparación con los obtenidos en nuestro laboratorio y usaremos esos resultados para comprobar el correcto funcionamiento del proceso radioquímico que hemos utilizado para  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  producidos “in-situ” en cuarzo [Kohl *et al.*, 1992; Ivy-Ochs, 1996]. El principal objetivo de la medida de estas muestras es la reproducción de los resultados obtenidos en SUERC en nuestro laboratorio.

Las muestras pertenecen al Sistema Central Español, concretamente de la cuenca de drenaje del Río Lozoya, al norte de la ciudad de Madrid.

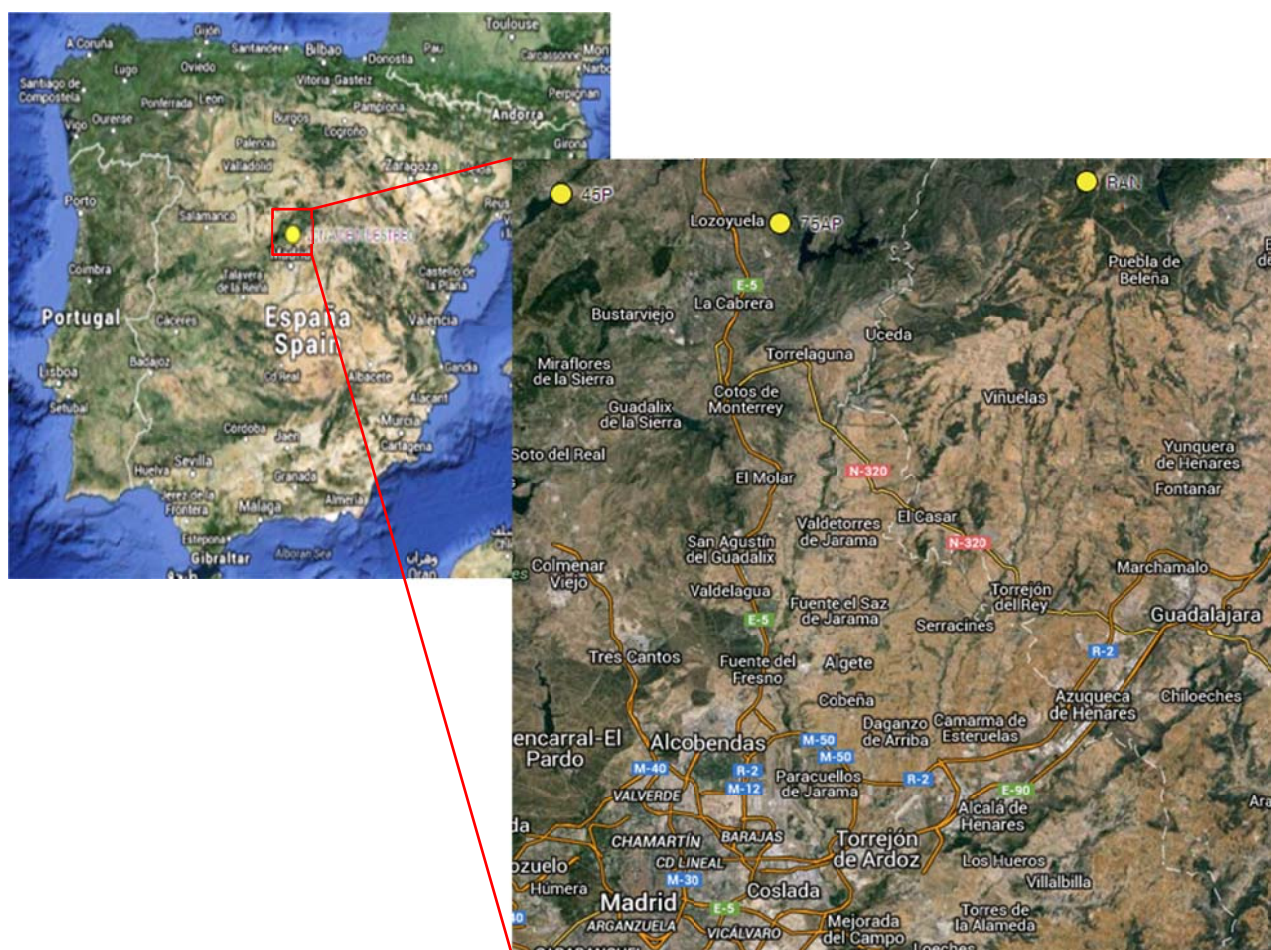


Fig. 5.1. Zona de muestreo de las distintas muestras procesadas para la obtención de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ .



Las muestras procesadas para la obtención de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , consisten en fragmentos de roca en terrazas rocosas del Río Lozoya. Las terrazas correspondientes a las muestras 45PO2 y 45PO3, están formadas sobre rocas metamórficas paleozoicas (Paleozoico, Ordovícico Inferior) y sugiriendo una edad de alrededor del Pleistoceno medio (0,126–0,781 Ma). Para las muestras 75AP2 y 75AP3, situadas sobre rocas graníticas de Pérmico (Paleozoico, Pérmico), se sugiere una edad alrededor del Pleistoceno Inferior (0,011–0,126 Ma) y muestras de sedimentos de origen fluvial (RAN00 hasta RAN05) desde una superficie antigua (Neógeno, 2,5–23,03 Ma) que representa el final de sedimentación Neógena en la parte Norte-Oriental del Sistema Central Español en contacto con la Cuenca Cenozoica de Madrid [Karampaglidis, 2011]. Las muestras correspondientes a terrazas rocosas 45PO y 75AP, se obtienen ratios de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  similares a las tasas de producción de superficies,  $\sim 6,75$ , lo que indica una exposición constante. Para las muestras de sedimentos fluviales (RAN00-05), los ratios obtenidos son menores a 6,75, lo que nos indican periodos de enterramientos (Tabla 5.1).

Las muestras son diferentes perfiles de rocas de terrazas y sedimentos.

MUESTRA	Posición		Elevación (m)	Grosor (cm)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Profundidad (cm)	Tipo de Muestra	Perfil
	Latitud ( $^{\circ}\text{N}$ )	Longitud ( $^{\circ}\text{W}$ )						
75AP3	40,93	-3,55	921	1,5	2,6	0	Terraza	Superficie
75AP2	40,93	-3,55	922	20	2,6	95	Terraza	Profundidad
75A04	40,93	-3,55	923	2,5	2,6	0	Terraza	Superficie
45P03	40,95	-3,78	1107	4	2,6	0	Terraza	Superficie
45P02	40,95	-3,78	1108	20	2,6	95	Terraza	Profundidad
RAN05	40,96	-3,26	1063	21	1,91	10.5	Sedimento fluvial	Superficie
RAN04	40,96	-3,26	1064	10	1,91	43	Sedimento fluvial	Profundidad
RAN03	40,96	-3,26	1065	10	1,91	73	Sedimento fluvial	Profundidad
RAN02	40,96	-3,26	1066	10	1,91	113	Sedimento fluvial	Profundidad
RAN01	40,96	-3,26	1067	10	1,91	163	Sedimento fluvial	Profundidad
RAN00	40,96	-3,26	1068	40	1,91	250	Sedimento fluvial	Profundidad

Tabla 5.1. Perfiles de las muestras [Karampaglidis, 2011].

Los resultados ofrecidos para la medida de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  “in situ” en las muestras en AMS NEC 5 MV en SUERC, los podemos observar en la siguiente tabla:

Muestra	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-13}$ )	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ( $10^{-13}$ )	Qtz (g)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^5$ atm/g Qtz)	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz)	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$
75AP2	1,05 ± 0,05	1,73 ± 0,05	17,43	0,86 ± 0,05	6,40 ± 0,21	7,43 ± 0,47
75AP3	2,80 ± 0,08	6,45 ± 0,18	14,90	2,73 ± 0,08	21,34 ± 0,64	7,81 ± 0,32
75A04	N.M.	9,22 ± 0,28	18,04	N.M.	32,7 ± 1,0	N.M.
45P02	10,59 ± 0,26	4,53 ± 0,13	18,68	8,35 ± 0,21	55,3 ± 2,1	6,62 ± 0,30
45P03	4,75 ± 0,10	3,87 ± 0,11	12,29	5,67 ± 0,12	39,0 ± 1,3	6,88 ± 0,28
RAN00	6,69 ± 0,16	2,03 ± 0,08	42,80	1,55 ± 0,04	5,68 ± 0,23	3,67 ± 0,17
RAN01	5,44 ± 0,13	3,33 ± 0,10	33,35	2,44 ± 0,06	10,40 ± 0,34	4,26 ± 0,18
RAN02	9,20 ± 0,20	6,58 ± 0,16	28,95	4,66 ± 0,10	20,94 ± 0,54	4,50 ± 0,15
RAN03	10,53 ± 0,25	11,76 ± 0,33	21,06	7,35 ± 0,18	34,5 ± 1,1	4,70 ± 0,19
RAN04	12,58 ± 0,30	21,40 ± 0,61	17,01	10,88 ± 0,27	50,8 ± 1,8	4,67 ± 0,20
RAN05	29,32 ± 0,66	56,1 ± 1,5	16,96	25,23 ± 0,58	134,5 ± 5,2	5,33 ± 0,24

Tabla 5.2. Resultados obtenidos en SUERC. Las concentraciones tanto de  $^{10}\text{Be}$  como  $^{26}\text{Al}$  están dadas en átomos/gramo de cuarzo [Karampaglidis, 2014].

### 5.2.1.- Procesado de la muestra en nuestro laboratorio

La muestra es tratada según el proceso radioquímico desarrollado anteriormente en el capítulo 4, sección 4.4.2, para la extracción de radionúclidos en muestras de cuarzo. [Kohl *et al.*, 1992; Ivy-Ochs, 1996].

La muestra es recibida en nuestro laboratorio triturada en forma de polvo, con un tamaño de grano demasiado grande para poder realizar el proceso radioquímico, por lo que ésta es triturada de nuevo y tamizada a un tamaño de grano < 1mm. Lavamos aproximadamente unos 120 g de muestra con agua destilada y limpiamos en un primer paso el cuarzo con HCl 35% y posteriormente varias veces con HF 5%, disolviendo los minerales que se encuentran en la muestra y el  $^{10}\text{Be}$  meteórico, consumiendo en el lavado unos 8-10 días dependiendo de la muestra. Para las muestras RAN 00 y 03, se necesitó una mayor cantidad de muestra al no obtener la suficiente para realizar la digestión. Después del lavado, se secan las muestras en placa calefactora y se comprueba la pureza del cuarzo tomando una pequeña alícuota de las mismas y observando los granos de cuarzo en el microscopio (Si el grano es translúcido se trata de cuarzo, si es opaco es otro mineral). Consideramos en este paso que el cuarzo está totalmente limpio. Añadimos 250  $\mu\text{l}$  de portador de  $^9\text{Be}$  a 30 g de muestra de cuarzo y digerimos las mismas con  $\text{HNO}_3$  65% y HF 48% suprapuro en placa calefactora a sequedad. Este paso se repite las veces que sean necesarias hasta disolver totalmente el cuarzo. Después de la digestión de la muestra, tomamos una alícuota para obtener la cantidad de aluminio estable en la muestra en ICP-MS. El  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  son separados y purificados, pasando la disolución a través de varias resinas de cambio catiónico y aniónico. Finalmente precipitamos el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Be}(\text{OH})_2$  con amoníaco y calcinamos las muestras a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{BeO}$ . Mezclamos con Cu y Nb respectivamente e introducimos en los cátodos correspondientes para su medida en SARA. En paralelo a las muestras se realizan el mismo procedimiento para los blancos, utilizando 500  $\mu\text{l}$  de  $^9\text{Be}$  carrier ( $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/l, 1000 mg/l, Merck) y 500  $\mu\text{l}$  de  $^{27}\text{Al}$  carrier ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/l, 1000 mg/l, Merck)

Las muestras se miden en SARA realizando la medida en 12 pasos, dividiendo cada paso en 10 bloques de 30 segundos cada uno, para muestras y blancos y de bloques de 10 segundos para los estándares, teniendo para éstos una duración de 20 minutos. Los valores de los ratios obtenidos se normalizan con los estándares  $^{26}\text{Al}$ -01-4-1 y  $^{10}\text{Be}$ -01-5-1 con valores de ratio nominal  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 7,444 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi, 2004], y  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 2,709 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi *et al.*, 2007]. Los valores obtenidos para ambos blancos corresponden a  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = (3,2 \pm 1,4) \times 10^{-14}$  y  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = (5,36 \pm 0,81) \times 10^{-14}$ . Los resultados obtenidos para los ratios y concentraciones las se presentan en la siguiente tabla. Las medidas de  $^{26}\text{Al}$  se llevaron a cabo con un voltaje del terminal de 700 kV en estado de carga después del stripper de +1 y para el  $^{10}\text{Be}$  se utilizó un voltaje del terminal de 1 MV, llevando el haz hasta el absorbente pasivo en estado de carga +1 y +2 al detector, después del absorbente. Las incertidumbres para las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  se encuentran entre un 3 y 23%, mientras que para  $^{10}\text{Be}$  nos encontramos con una incertidumbre de 5-25 %, en los resultados.

Muestra	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-13}$ )	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ( $10^{-13}$ )	Cuarzo (g)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^5$ atm/g Qtz)	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz)	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$
75AP2	$2,76 \pm 0,25$	$1,28 \pm 0,17$	29,26	$1,31 \pm 0,16$	$8,5 \pm 1,2$	$6,6 \pm 1,2$
75AP3	$7,55 \pm 0,46$	$4,07 \pm 0,34$	28,65	$4,20 \pm 0,28$	$38,5 \pm 3,3$	$9,2 \pm 1,0$
75A04	$11,5 \pm 1,1$	$7,68 \pm 0,47$	31,46	$5,97 \pm 0,60$	$61,8 \pm 3,4$	$10,3 \pm 1,2$
45P02	$14,4 \pm 3,6$	$0,48 \pm 0,11$	36,91	$6,4 \pm 1,8$	$31,2 \pm 7,4$	$4,8 \pm 1,7$
45P03	$11,29 \pm 0,82$	$0,55 \pm 0,12$	30,98	$5,90 \pm 0,46$	$40,5 \pm 9,1$	$6,9 \pm 1,6$
RAN00	$4,38 \pm 0,38$	$4,54 \pm 0,33$	31,38	$2,06 \pm 0,22$	$68,1 \pm 5,1$	$33,0 \pm 4,4$
RAN01	$5,08 \pm 0,32$	$9,40 \pm 0,53$	29,90	$2,48 \pm 0,18$	$184 \pm 11$	$74,5 \pm 7,5$
RAN02	$9,36 \pm 0,48$	$12,53 \pm 0,64$	31,06	$4,81 \pm 0,27$	$253 \pm 13$	$52,6 \pm 4,1$
RAN03	$14,9 \pm 3,6$	$29,3 \pm 1,2$	33,18	$7,1 \pm 1,8$	$69,7 \pm 4,2$	$9,8 \pm 2,6$
RAN04	$23,4 \pm 1,2$	$45,4 \pm 1,5$	30,99	$15,81 \pm 0,82$	$81,4 \pm 3,9$	$5,15 \pm 0,37$
RAN05	$51,9 \pm 2,4$	$103,5 \pm 3,5$	32,35	$26,6 \pm 1,3$	$163,8 \pm 5,7$	$6,16 \pm 0,36$

Tabla 5.3. Resultados obtenidos en CNA. Los datos ofrecidos están corregidos por el estándar y el blanco.

Aunque la comparación de los resultados obtenidos en lo que se refiere a los ratios no es representativa para los resultados finales de concentración de los isótopos, ya que los ratios aumentarán o disminuirán dependiendo de la cantidad de  $^9\text{Be}$  portador que se añade a la muestra y de la pureza final del cuarzo, es interesante una comparación entre ellas. Para los ratios  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  (Fig. 5.2) observamos que los valores obtenidos en el CNA son sistemáticamente cercanos al doble que los de SUERC. En cuanto a  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  observamos (Fig. 5.3) como los valores obtenidos en CNA son coherentes con lo de SUERC excepto para ratios superiores a  $10^{-12}$ , a partir del cual parecen ser el doble. La variación dinámica es concordante en ambos casos, como demuestra un coeficiente de correlación próximo a 1 para los dos ratios.

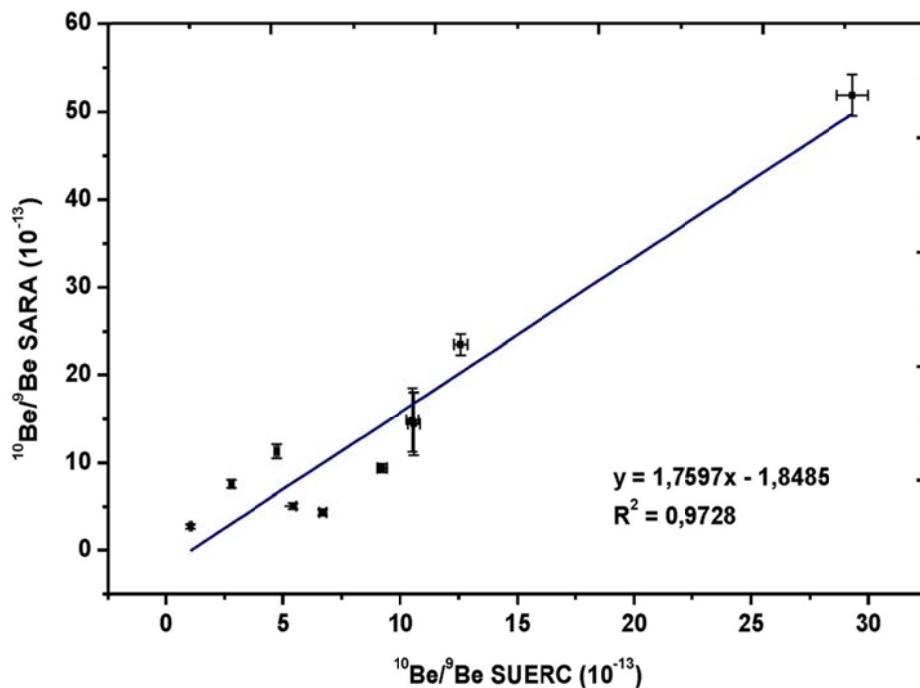


Fig. 5.2. Comparación de los ratios  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  obtenidos en SUERC y en CNA (Datos Tabla 5.2 y 5.3).

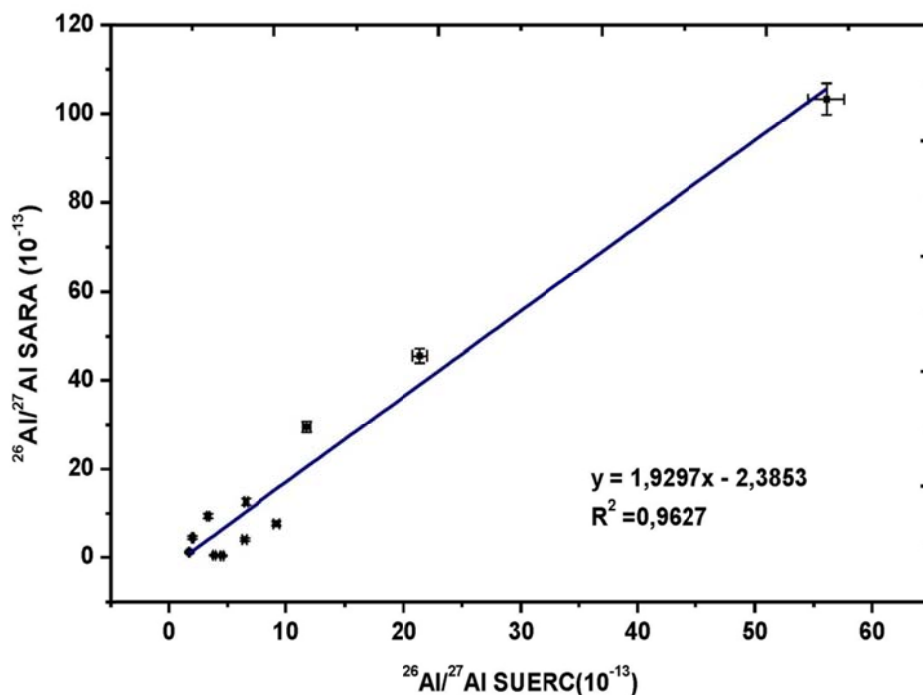


Fig. 5.3. Comparación de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  obtenidos en SUERC y en CNA (Datos Tabla 5.2 y 5.3).

Para poder extraer información cuantitativa de los resultados, debemos comparar los datos obtenidos para las correspondientes concentraciones de cada isótopo y cada laboratorio. En ellos podemos estudiar el funcionamiento de nuestro proceso radioquímico comparando nuestros resultados con los obtenidos en SUERC.

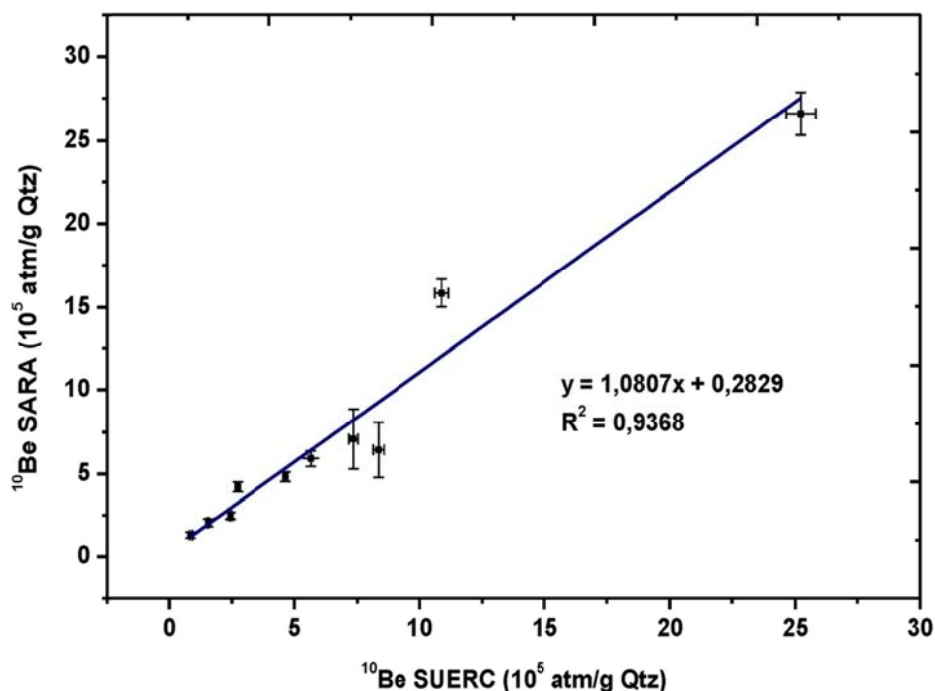


Fig. 5.4. Resultados obtenidos para la concentración de  $^{10}\text{Be}$  (atm/g de cuarzo) en SUERC Vs CNA (Datos Tabla 5.2 y 5.3).

En la figura 5.4, podemos comprobar la gran concordancia obtenida en nuestro laboratorio con los resultados aportados por SUERC. Se observa una pendiente de la curva de prácticamente igual a 1 y un valor del coeficiente de regresión muy próximo a uno. Con estos resultados podemos decir que el proceso radioquímico realizado en nuestro laboratorio con respecto a la concentración de  $^{10}\text{Be}$  se ha realizado correctamente.

Sin embargo, al contrario que para  $^{10}\text{Be}$ , no podemos decir lo mismo para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  teniendo en cuenta los resultados obtenidos (Fig. 5.5). El  $^9\text{Be}$  es un isótopo muy escaso en la naturaleza, por lo que podemos decir que prácticamente la totalidad de  $^9\text{Be}$  que medimos en AMS es el que introducimos en la muestra al añadir el portador. Al contrario, el  $^{27}\text{Al}$  es un isótopo muy abundante en la naturaleza, de hecho es el metal más abundante en la corteza terrestre, de ahí que no sea, generalmente, necesario añadir portador de Al a la muestra. Por esa razón, podemos obtener resultados de  $^{26}\text{Al}$  mucho mayores a la referencia tomada. El hecho de obtener grandes cantidades de aluminio estable en la toma de alícuota para ICP-MS, provoca que el resultado para  $^{26}\text{Al}$ , sea mayor de lo esperado.

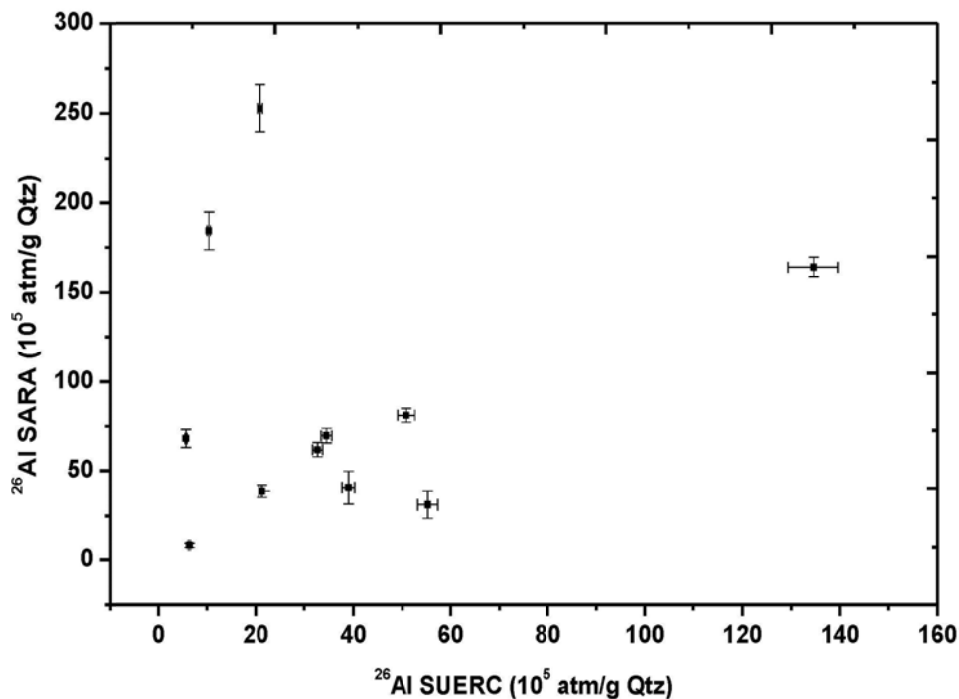


Fig 5.5 Resultados obtenidos para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  (atm/g de cuarzo) en SUERC Vs CNA (Datos Tabla 5.2 y 5.3).

Como vemos en la figura, a excepción de algunas muestras que sí son comparables, siempre por debajo de concentraciones de  $40 \times 10^5$ , obtenemos otras medidas que están totalmente alejadas de esa linealidad.

Muestra	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz) SUERC	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz) CNA
75AP2	$6,40 \pm 0,21$	$8,5 \pm 1,2$
75AP3	$21,34 \pm 0,64$	$38,5 \pm 3,3$
75A04	$32,7 \pm 1,0$	$61,8 \pm 3,4$
45P02	$55,3 \pm 2,1$	$31,2 \pm 7,4$
45P03	$39,0 \pm 1,3$	$40,5 \pm 9,1$
RAN00	$5,68 \pm 0,23$	$68,1 \pm 5,1$
RAN01	$10,40 \pm 0,34$	$184 \pm 11$
RAN02	$20,94 \pm 0,54$	$253 \pm 13$
RAN03	$34,5 \pm 1,1$	$69,7 \pm 4,2$
RAN04	$50,8 \pm 1,8$	$81,4 \pm 3,9$
RAN05	$134,5 \pm 5,2$	$163,8 \pm 5,7$

Tabla 5.4. Datos obtenidos para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  ( $10^5$  atm/g Qtz) para SUERC y CNA.

Atendiendo a los datos de la tabla anterior (Tabla 5.4), las concentraciones obtenidas en nuestro laboratorio son en general, a excepción de la muestra 45PO2 y 45PO3, mayores que las obtenidas en SUERC y en algunos casos incluso de un orden de magnitud. El hecho de obtener mayores valores puede ser debido a que la limpieza del cuarzo no se llevó a cabo correctamente y no se obtuvo el cuarzo con la pureza adecuada.

Si tomamos en cuenta los datos obtenidos de los análisis de las muestras en ICP-OES en SUERC y en ICP-MS en CNA:

MUESTRA	$^{27}\text{Al}$ ppm ( $\mu\text{g/g Qtz}$ ) SUERC	$^{27}\text{Al}$ ppm ( $\mu\text{g/g Qtz}$ ) CNA
75AP2	169,3 $\pm$ 1,9	303,2 $\pm$ 5,1
75AP3	160,5 $\pm$ 3,6	425,8 $\pm$ 8,0
75A04	164,8 $\pm$ 2,3	361,2 $\pm$ 7,3
45P02	557,4 $\pm$ 8,5	2931 $\pm$ 48
45P03	455,1 $\pm$ 8,1	3325 $\pm$ 59
RAN00	138,3 $\pm$ 2,3	672,5 $\pm$ 8,6
RAN01	141,0 $\pm$ 3,2	879,1 $\pm$ 12,6
RAN02	143,4 $\pm$ 2,1	905,3 $\pm$ 12,7
RAN03	132,3 $\pm$ 3,6	106,5 $\pm$ 4,6
RAN04	103,7 $\pm$ 1,9	80,5 $\pm$ 2,7
RAN05	105,2 $\pm$ 1,1	70,97 $\pm$ 0,36

Tabla 5.5. Cantidad total de  $^{27}\text{Al}$  en ppm en la muestra para SUERC y SARA.

Como dijimos anteriormente, capítulo 4 apartado 4.3.2, consideramos que el cuarzo es puro cuando la concentración de Al en la muestra se encuentra entre 50-500 ppm [Ivy-Ochs, 1996]. Las muestras 45P están muy alejadas de los valores de esa premisa, por lo que se tendrían que obtener unos valores de concentración de  $^{26}\text{Al}$  demasiado mayores a los obtenidos en SUERC, sin embargo si observamos dichos valores (Tabla 5.4), vemos que al menos para 45PO3 el valor obtenido está totalmente en concordancia con el valor de referencia y para 45PO2 es algo menor, lo que nos indica que en realidad estas muestras contienen un nivel muy alto de aluminio estable inherente en la estructura cristalina del cuarzo, de ahí la alta concentración obtenida en ICP. Para las muestras RAN 00, 01 y 02, los valores obtenidos están por encima de 500 ppm, lo cual también se ve reflejado en los valores obtenidos en las concentraciones (Tabla 5.4), que incluso, en algunos casos, son de un orden de magnitud mayor que la referencia de SUERC. En general se observan que las concentraciones obtenidas en nuestro laboratorio son mayores que las que hemos tomado como referencia e incluso para las muestras que hemos considerado cuarzo puro ( $< 500$  ppm  $^{27}\text{Al}$  en cuarzo), a excepción de las 45P, lo cual nos lleva a la conclusión que, posiblemente, el cuarzo no estaba tan purificado y que además de cuarzo, la muestra contenía otros minerales, como por ejemplo feldespatos, que no se había eliminado en la fase de limpieza, aumentando así la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en los resultados. Se ha de aclarar que la consideración de la pureza del cuarzo se realizó con el visionado del mismo en microscopio, diferenciando entre el cuarzo (translúcido) y el resto de minerales (opacos). Se podría haber

analizado pequeñas alícuotas de muestra de cuarzo, después de cada etapa de purificación del cuarzo por ICP-MS, pero debido al tiempo que esos análisis conllevarían, se decidió realizarlo mediante el visionado directo en el microscopio, confiando en la capacidad del laborante en la distinción de los minerales.

Finalmente, si comparamos los valores de ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  para ambas instalaciones, observaremos las diferencias obtenidas en cuanto a las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  que han sido comentadas.

MUESTRA	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$
	SUERC	CNA
75AP2	$7,43 \pm 0,47$	$6,6 \pm 1,2$
75AP3	$7,81 \pm 0,32$	$9,2 \pm 1,0$
75A04	N.M.	$10,3 \pm 1,2$
45P02	$6,62 \pm 0,30$	$4,8 \pm 1,7$
45P03	$6,88 \pm 0,28$	$6,9 \pm 1,6$
RAN00	$3,67 \pm 0,17$	$33,0 \pm 4,4$
RAN01	$4,26 \pm 0,18$	$74,5 \pm 7,5$
RAN02	$4,50 \pm 0,15$	$52,6 \pm 4,1$
RAN03	$4,70 \pm 0,19$	$9,8 \pm 2,6$
RAN04	$4,67 \pm 0,20$	$5,15 \pm 0,37$
RAN05	$5,33 \pm 0,24$	$6,16 \pm 0,36$

Tabla 5.6 Valores de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  obtenidos en SUERC y CNA.

Con la excepción de las muestras 45P y , vemos como todos los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  son más altos que los obtenidos en SUERC. Con todos los datos obtenidos y las consideraciones tomadas en cuanto a las diferencias encontradas en las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  medidas en CNA, trataremos una segunda alícuota haciendo un mayor hincapié en la limpieza del cuarzo buscando unas concentraciones de  $^{27}\text{Al}$  (ppm), lo más parecidas posibles a las ofrecidas por SUERC (Tabla 5.5).

### 5.2.2.- Procesado de segunda alícuota

Se tomó una segunda alícuota de las muestras realizándose de nuevo el mismo procedimiento radioquímico que en el apartado anterior, a excepción de la purificación del Be en la última resina, ya que para esta alícuota sólo extraeremos el aluminio, calculando los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , con los valores de concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  ya obtenidos. En este caso la fase de limpieza de cuarzo se realizó más concienzudamente dejando la muestra más tiempo en agitador de vaivén con disolución de HF 5%, con el fin de extraer totalmente las partículas no pertenecientes a cuarzo y poder así purificar al máximo el cuarzo.

Por ello se continuó con el mismo criterio de limpiar la muestra durante 24 horas con HCl 35% (1<sup>er</sup> paso) y también de 24 horas con HF 5%, si la disolución adquiere un aspecto lechoso (normalmente 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> paso). A partir de estos pasos se tomó la decisión de lavar la muestra 4-5



días con HF 5%, asegurándonos de esa forma la disolución de otros minerales (feldespato, moscovita, etc.). Se realizaron un total de 5 pasos. Se extrajeron las muestras de los botes de teflón y se comprobó la pureza del cuarzo en el microscopio, nos encontramos en el mismo punto que para la primera alícuota, la cual consideramos puro y se observan granos opacos, que creímos cuarzo en la primera alícuota. Se introducen de nuevo las muestras en los botes de teflón y se realiza un paso de limpieza del cuarzo con Agua Regia (100 ml  $\text{HNO}_3$  65% y 200 ml  $\text{HCl}$  35%), durante 24 horas en agitador de vaivén. Volvemos a comprobar la pureza en microscopio (se observan algunos granos no transparentes). Introducimos de nuevo la muestra en los botes de teflón con HF 5% y en esta ocasión realizamos un baño de la muestra en ultrasonido durante una hora, volviendo a colocar los botes en agitador durante otras 24 horas. Comprobamos en microscopio la alta pureza del cuarzo obtenido, aun así realizamos un último paso de limpieza con HF 5% durante algunos días en agitador. En este punto y la comprobación en el microscopio, consideramos que el cuarzo es totalmente puro.

Debido a todos estos pasos las cantidades de cuarzo obtenidas para la extracción del  $^{26}\text{Al}$  se ven, en algunas muestras, bastante reducidas, no obteniéndose en algunos casos la cantidad de 30 g requerida en principio para la digestión (Tabla 5.8). Las muestras 75AP3, RAN 00 y RAN 02, tuvieron que ser repetidas por la falta de suficiente cuarzo en la primera limpieza. Las muestras 45PO2, 45PO3 y RAN 03, no pudieron ser procesadas a falta de suficiente muestra en el paso de limpieza del cuarzo. Los datos que se darán a continuación para la muestra 45PO3 serán los mismos que los obtenidos en la primera alícuota, ya que comprobamos su alta concordancia con SUERC, es decir, suponemos que en su caso la limpieza fue completa.

Tras la digestión de la muestra se toma una alícuota de la muestra para ICP-MS. En el caso anterior la muestra se tomó con un factor de dilución de 40 (250  $\mu\text{l}$  de muestra diluida en 10 ml de  $\text{HNO}_3$  1%), en este caso aumentaremos el factor de dilución a un factor 1000 (50  $\mu\text{l}$  de muestra diluida en 50 ml de  $\text{HNO}_3$  1%), el objetivo de la nueva dilución es evitar posibles efectos de matriz de los ácidos en la medida del ICP-MS.

MUESTRA	$^{27}\text{Al}$ ppm ( $\mu\text{g/g}$ Qtz)	$^{27}\text{Al}$ ppm ( $\mu\text{g/g}$ Qtz)
	CNA	SUERC
75AP2	208,1 $\pm$ 2,0	169,3 $\pm$ 1,9
75AP3	188,2 $\pm$ 2,1	160,5 $\pm$ 3,6
75A04	155,0 $\pm$ 3,1	164,8 $\pm$ 2,3
45P02	N.M.	557,4 $\pm$ 8,5
45P03	N.M.	455,1 $\pm$ 8,1
RAN00	87,6 $\pm$ 1,5	138,3 $\pm$ 2,3
RAN01	64,68 $\pm$ 0,44	141,0 $\pm$ 3,2
RAN02	176,7 $\pm$ 1,5	143,4 $\pm$ 2,1
RAN03	N.M.	132,3 $\pm$ 3,6
RAN04	52,03 $\pm$ 0,43	103,7 $\pm$ 1,9
RAN05	52,3 $\pm$ 3,5	105,2 $\pm$ 1,1

Tabla 5.7. Concentración  $^{27}\text{Al}$  en muestra (ppm) obtenida en ICP en CNA (2ª alícuota) y SUERC.

El Al es extraído de la muestra pasando éstas por las resinas cromatográficas. Para la obtención del precipitado  $\text{Al}(\text{OH})_3$  fue necesario coprecipitar con disolución Fe todas las muestras, a excepción de las muestras RAN 02 y 05. El hecho de que fuera necesario el uso de coprecipitantes se debió a la poca cantidad de muestra procesada (Tabla 5.8) y por pérdida de parte del blanco en el proceso radioquímico. Por este motivo se obtuvieron corrientes bajas aumentando el ratio para el blanco respecto al obtenido anteriormente.

Las muestras se miden en SARA durante una hora, de igual forma que la alícuota anterior y los valores de los ratios normalizados con el estándar  $^{26}\text{Al}$ -01-4-2 con un valor de ratio nominal  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 3,096 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi, 2004], El valor obtenido para el blanco corresponde a  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = (1,80 \pm 0,73) \times 10^{-13}$ . Los valores dados en la siguiente tabla para  $^{10}\text{Be}$  corresponden a los obtenidos para la primera alícuota (Tabla 5.3), al igual que los valores utilizados de  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  y concentración de  $^{26}\text{Al}$  para la muestra 45PO3. Los resultados obtenidos para los ratios y concentraciones se presentan en la siguiente tabla. Las medidas de  $^{26}\text{Al}$  se llevaron a cabo con un voltaje del terminal de 700 kV, llegando el haz al detector en estado de carga +1 y para el  $^{10}\text{Be}$  se midió con un voltaje del terminal de 1 MV, intercambiando la carga de +1 a +2 después del absorbente pasivo. Las incertidumbres obtenidas para las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  son de 7-30 %, debido a las bajas corrientes por el uso de coprecipitante de Fe.

Muestra	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-13}$ )	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ( $10^{-13}$ )	Qtz (g)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^5 \text{ atm/g Qtz}$ )	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5 \text{ atm/g Qtz}$ )	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$
75AP2	$2,76 \pm 0,25$	$2,41 \pm 0,33$	8,24	$1,31 \pm 0,16$	$8,6 \pm 2,1$	$6,6 \pm 1,8$
75AP3	$7,55 \pm 0,46$	$5,65 \pm 1,37$	5,84	$4,20 \pm 0,28$	$20,0 \pm 6,1$	$4,8 \pm 1,5$
75A04	$11,5 \pm 1,1$	$10,41 \pm 0,48$	8,19	$5,97 \pm 0,60$	$33,4 \pm 2,3$	$5,60 \pm 0,69$
45P02	$14,4 \pm 3,6$	N.M.	1,11	$6,4 \pm 1,8$	N.M.	N.M.
45P03	$11,29 \pm 0,82$	$0,55 \pm 0,12$	30,98	$5,90 \pm 0,46$	$40,55 \pm 9,15$	$6,92 \pm 1,64$
RAN00	$4,38 \pm 0,38$	$4,48 \pm 0,71$	16,67	$2,06 \pm 0,22$	$8,2 \pm 1,6$	$3,98 \pm 0,88$
RAN01	$5,08 \pm 0,32$	$11,21 \pm 2,45$	10,22	$2,48 \pm 0,18$	$14,2 \pm 3,7$	$5,7 \pm 1,6$
RAN02	$9,36 \pm 0,48$	$9,97 \pm 0,55$	24,08	$4,81 \pm 0,27$	$38,4 \pm 2,3$	$7,99 \pm 0,67$
RAN03	$14,9 \pm 3,6$	N.M.	5,23	$7,1 \pm 1,8$	N.M.	N.M.
RAN04	$23,4 \pm 1,2$	$49,48 \pm 6,07$	12,23	$15,81 \pm 0,82$	$55,0 \pm 7,1$	$3,48 \pm 0,49$
RAN05	$51,9 \pm 2,4$	$106,69 \pm 2,10$	27,99	$26,6 \pm 1,3$	$124,5 \pm 8,7$	$4,65 \pm 0,39$

Tabla 5.8. Valores obtenidos para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en muestras. Los datos ofrecidos de la concentración de  $^{10}\text{Be}$ , se refieren a los datos obtenidos para la primera alícuota (apartado anterior), al igual que los datos de la muestra 45PO3.

Realizando la comparación entre los datos obtenidos en esta segunda alícuota, los obtenidos en la primera alícuota y de SUERC.

Muestra	CNA		SUERC
	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz) 1ª Alícuota	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz) 2ª Alícuota	$^{26}\text{Al}$ ( $10^5$ atm/g Qtz)
75AP2	8,5 ± 1,2	8,6 ± 2,1	6,40 ± 0,21
75AP3	38,5 ± 3,3	20,0 ± 6,1	21,34 ± 0,64
75A04	61,8 ± 3,4	33,4 ± 2,3	32,7 ± 1,0
45P02	31,2 ± 7,4	N.M.	55,3 ± 2,1
45P03	40,5 ± 9,1	40,55 ± 9,15	39,0 ± 1,3
RAN00	68,1 ± 5,1	8,2 ± 1,6	5,68 ± 0,23
RAN01	184 ± 11	14,2 ± 3,7	10,40 ± 0,34
RAN02	253 ± 13	38,4 ± 2,3	20,94 ± 0,54
RAN03	69,7 ± 4,2	N.M.	34,5 ± 1,1
RAN04	81,4 ± 3,9	55,0 ± 7,1	50,8 ± 1,8
RAN05	163,8 ± 5,7	124,5 ± 8,7	134,5 ± 5,2

Tabla 5.9 Valores obtenidos para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en CNA y SUERC a excepción de la muestra 45PO3, que se toma el mismo valor para las dos alícuotas.

Con los valores dados en la tabla anterior podemos observar la linealidad existente entre los datos obtenidos de concentración de  $^{26}\text{Al}$  con una mayor limpieza del cuarzo de la muestra y los ofrecidos en SUERC, a su vez vemos como ha influido los pasos adoptados para purificar el cuarzo a tenor de la diferencia entre las concentraciones para la primera alícuota y los valores finales.

En la siguiente figura vemos un cambio total, si la comparamos con la anteriormente ofrecida (Fig. 5.5), de los valores que se obtienen para las muestras. En ella podemos comprobar la enorme linealidad existente entre los dos resultados. Estos resultados nos indican la enorme influencia del aluminio estable existente en la muestra, no perteneciente al cuarzo y la gran importancia de la extracción del cuarzo lo más purificado posible de la muestra en los resultados obtenidos.

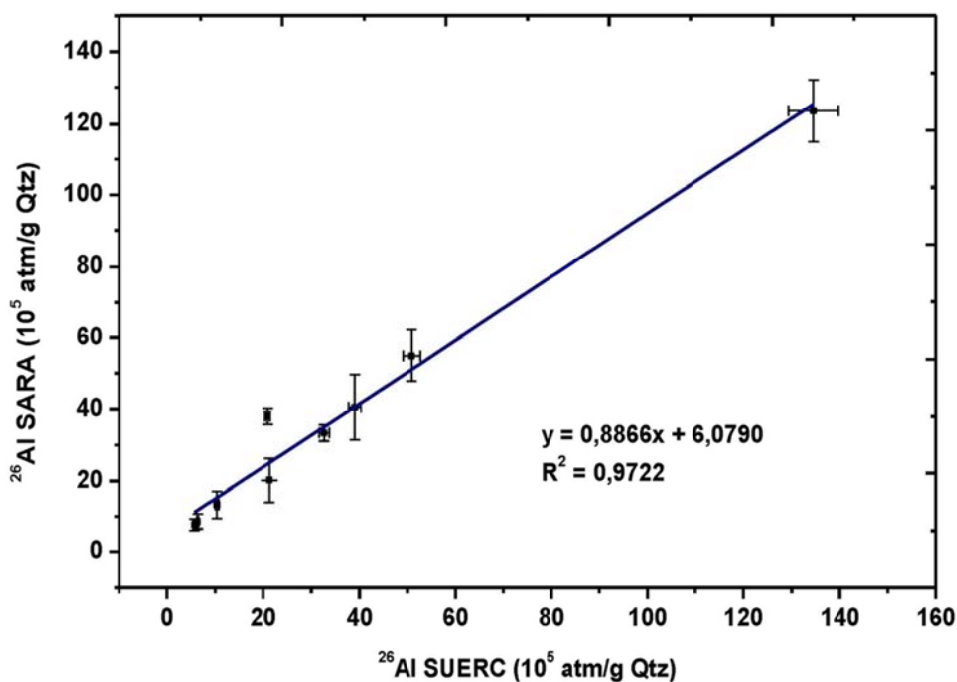


Fig. 5.6. Comparación de los valores obtenidos en CNA y SUERC, para la concentración de  $^{26}\text{Al}$  (atm/g Qtz) en las muestras procesadas en nuestro laboratorio.

Finalmente para los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ .

MUESTRA	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ SUERC	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ CNA
75AP2	$7,43 \pm 0,47$	$6,6 \pm 1,8$
75AP3	$7,81 \pm 0,32$	$4,8 \pm 1,5$
75A04	N.M.	$5,60 \pm 0,69$
45P02	$6,62 \pm 0,30$	N.M.
45P03	$6,88 \pm 0,28$	$6,92 \pm 1,64$
RAN00	$3,67 \pm 0,17$	$3,98 \pm 0,88$
RAN01	$4,26 \pm 0,18$	$5,7 \pm 1,6$
RAN02	$4,50 \pm 0,15$	$7,99 \pm 0,67$
RAN03	$4,70 \pm 0,19$	N.M.
RAN04	$4,67 \pm 0,20$	$3,48 \pm 0,49$
RAN05	$5,33 \pm 0,24$	$4,65 \pm 0,39$

Tabla 5.10. Valores obtenidos de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  en CNA Vs SUERC.

Aunque la concordancia obtenida para las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en nuestro laboratorio es muy alta, vemos la sensibilidad que tienen los resultados en la obtención del ratio

final de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , que se ve bastante influenciado con un ligero aumento o disminución en las concentraciones. Ello nos indica la gran importancia que tiene la limpieza del cuarzo en el proceso radioquímico realizado, punto crucial para la obtención de los resultados de  $^{26}\text{Al}$ , ratio y concentración y de la cantidad de  $^{27}\text{Al}$  en su análisis en ICP-MS.

En este apartado se ha realizado la extracción de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  producidos “in situ” en cuarzo en muestras de terrazas y sedimentos del Valle de Lozoya en la sierra norte de Madrid. Estas muestras habían sido medidas en SUERC y hemos utilizado los datos ofrecidos por este laboratorio para su reproducción en nuestro laboratorio, lo cual se ha llevado a cabo con gran éxito. Hemos comprobado la gran importancia que tiene, en el procesado de las muestras y su medida, la limpieza de la misma y la disolución del Al estable proveniente de otros minerales, al conseguir un cuarzo totalmente puro en la obtención de los datos. Esta limpieza se ve muy reflejada respecto a la medida del  $^{27}\text{Al}$  en ICP y en los valores de concentración finalmente obtenidos. Hemos aprendido la gran diferencia existente en la extracción de dos isótopos diferentes en un mismo procedimiento radioquímico, la importancia de la abundancia de su isótopo estable en la naturaleza, la dificultad de la extracción del Al frente al Be, y su influencia en el resultado final. Finalmente, los valores obtenidos de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  y sus diferencias con la referencia, nos indican la necesidad de seguir mejorando y aprendiendo para un necesario ajuste en la puesta a punto del proceso radioquímico en nuestro laboratorio.

### 5.3- $^{26}\text{Al}$ y $^{10}\text{Be}$ en filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla.

El  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteóricos asociados a aerosoles pueden ser utilizados como trazadores del movimiento de estos radioisótopos en la atmósfera y concretamente de su producción en la estratosfera inferior, la troposfera superior, el intercambio estratosfera-troposfera y su posterior deposición en la superficie. En este trabajo se han medido muestras de filtros atmosféricos en la ciudad de Sevilla, con el objetivo de aportar nuevos datos de las concentraciones de los radionúclidos  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  y del ratio de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  en la ciudad de Sevilla, situada a medias latitudes y a baja altura sobre el nivel del mar y realizar una valoración de la evolución de los valores de concentración y ratio con las condiciones climatológicas. En concreto, las muestras fueron recogidas en la azotea de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla ( $37^{\circ}21'33''\text{N}$ ;  $5^{\circ}59'12''\text{O}$ ), a unos 30 m de altura. Estos filtros son recogidos semanalmente dentro del programa del Consejo de Seguridad Nuclear titulado “Red de estaciones de Muestreo de la red de Vigilancia Radiológica Ambiental REVIRA-REM” cuyo investigador responsable en la Universidad de Sevilla es el Dr. Guillermo Manjón del Grupo de investigación Física Nuclear Aplicada. Las muestras son recogidas en filtros de polipropileno con una superficie de aproximadamente  $43 \times 43 \text{ cm}^2$ , con el uso de un filtro (Aerosol Sampling Station, ASS-500), con un flujo medio de  $100\,000 \text{ m}^3/\text{semana}$ . Después de la determinación de algunos radionúclidos naturales ( $^7\text{Be}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ) y observar la presencia o no de artificiales (productos de fisión,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) mediante detección por espectrometría gamma, los filtros son almacenados para otras finalidades como la determinación de isótopos de Pu ( $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ ) [Chamizo *et al.*, 2010].

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, EEUU; <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp22-c1-b.pdf>), realiza una evaluación del potencial toxicológico del aluminio, en el cual podemos encontrar que los niveles de aluminio en aire, en áreas urbanas e industriales, se encuentra entre 0,4 y 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Teniendo en cuenta el flujo medio semanal del filtro utilizado, el aluminio recogido en las muestras será de 40-800 mg totales o lo que es lo mismo 0,022-0,432  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Si deseamos obtener una cantidad de unos 5 mg de aluminio estable, cantidad que consideramos suficiente para evitar añadir portador de  $^{27}\text{Al}$  a la muestra, debemos tomar una cantidad de 12-233  $\text{cm}^2$ , para lo cual tomamos una cantidad de alícuota de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  por filtro.

Extraemos los radionúclidos de los filtros, tomando una alícuota de un filtro semanal, para cada mes del año 2013. Con ello tendremos la evolución temporal de los radionúclidos de interés durante todo el año 2013. Éstos son lixiviados siguiendo el proceso radioquímico desarrollado en nuestro laboratorio para este tipo de muestras (capítulo 4, apartado 4.4.3), previa calcinación de la muestra, con HCl 6M y se separan y purifican los radionúclidos con resinas cromatográficas. Una vez las muestras son calcinadas y prensadas en los cátodos, éstas son medidas en SARA, con una duración de medida de una hora cada una. Los resultados son normalizados con estándar  $^{26}\text{Al}$ -01-4-2 con un valor de ratio nominal  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 3,096 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi, 2004] y  $^{10}\text{Be}$ -01-5-1, de valor nominal  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 2,709 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi *et al.*, 2007]. Los valores de los blancos fueron de  $(3,47 \pm 0,20) \times 10^{-13}$ , para Be y  $(9,5 \pm 1,5) \times 10^{-14}$  para Al

Muestra	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ( $10^{-14}$ )	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-14}$ )	$^{27}\text{Al}$ (mg)	$\text{m}^3$ aire	$^{26}\text{Al}$ ( $10^3$ átomos/ $\text{m}^3$ )	$^{10}\text{Be}$ ( $10^3$ átomos/ $\text{m}^3$ )	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ ( $10^{-2}$ )
ENERO	12,4 ± 1,8	1308 ± 26	1,67	10454,04	0,11 ± 0,08	20,2 ± 1,2	0,53 ± 0,41
FEBRERO	18,8 ± 4,1	2348 ± 41	2,42	8179,46	0,62 ± 0,29	52,7 ± 3,2	1,18 ± 0,55
MARZO	48,3 ± 7,5	3031 ± 58	1,47	11744,29	1,1 ± 0,7	40,8 ± 2,5	2,68 ± 0,53
ABRIL	24,6 ± 5,4	4172 ± 80	2,50	11944,59	0,71 ± 0,27	59,5 ± 3,6	1,19 ± 0,45
MAYO	15,2 ± 1,9	3254 ± 43	7,45	11281,27	0,85 ± 0,36	47,3 ± 2,8	1,8 ± 0,77
JUNIO	16,3 ± 3,0	3905 ± 65	9,23	10609,80	1,33 ± 0,65	58,8 ± 3,5	2,27 ± 0,11
JULIO	11,4 ± 1,6	4135 ± 70	5,27	10526,57	0,21 ± 0,25	60,6 ± 3,6	0,35 ± 0,41
AGOSTO	11,7 ± 2,2	4688 ± 67	9,42	10854,39	0,43 ± 0,51	74,6 ± 4,4	0,58 ± 0,69
SEPTIEMBRE	13,3 ± 2,2	2928 ± 44	5,96	12898,38	0,39 ± 0,28	33,8 ± 2,0	1,17 ± 0,82
OCTUBRE	16,2 ± 3,7	3053 ± 28	5,19	10675,64	0,74 ± 0,44	42,2 ± 2,4	1,7 ± 1,0
NOVIEMBRE	26,6 ± 4,9	938 ± 17	2,52	7859,91	1,23 ± 0,37	16,5 ± 1,0	7,4 ± 2,2
DICIEMBRE	19,4 ± 2,5	1553 ± 37	3,74	8525,30	0,97 ± 0,29	28,5 ± 1,8	3,4 ± 1,0

Tabla 5.11 Ratios y concentraciones para  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  y ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , en muestras de aerosoles en la ciudad de Sevilla.

Cómo ya se ha comentado anteriormente (capítulo 3), los radionúclidos  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  no han sido muy estudiados en aerosoles. Aun así podemos encontrar datos del cociente  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ . [Raisbeck *et al.*, 1983; Middleton *et al.*, 1987] aportaron valores de  $(3,33-3,98)\times 10^{-3}$  en muestras de filtros estratosféricos. Posteriormente [Auer, 2007; 2009] en filtros atmosféricos de la Antártida obtiene un valor del ratio de  $1,89\times 10^{-3}$ . En la literatura podemos encontrar muchos estudios usando  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 53,3$  días) y  $^{10}\text{Be}$  como trazadores de producciones y movimientos en la atmósfera. La mayoría de estos estudios toman las muestras de aerosoles directamente, en avión, de la Estratosfera inferior o Troposfera superior, cerca de los trópicos [Jordan, 2003], a altas latitudes a 50 m sobre el nivel del mar [Dibb *et al.*, 1994], en la Antártida [Elsässer *et al.*, 2011], o en estaciones en montaña a alta altitud [Zanis *et al.*, 2003].

Si comparamos los valores de los ratios y concentraciones con los descritos en la literatura (Tabla 5.12), nos encontramos que en medidas de aerosoles estratosféricos, a latitudes de  $58-71^\circ$  N y a una altitud de 15-19 km medidos por [Raisbeck *et al.*, 1983], los valores de los ratios para ambos radionúclidos son acordes con los medidos en nuestro laboratorio, del orden de  $10^{-13}$  y  $10^{-11}$ , para  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  respectivamente. Sin embargo no ocurre lo mismo con los valores de las concentraciones  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , que difieren en varios órdenes de magnitud siendo éstos de  $10^7$  y  $10^4$  átomos/ $\text{m}^3$  respectivamente, y de  $10^4$  y  $10^3$ , en este trabajo. [Auer, 2009], determinó sendos radionúclidos en muestras de filtros de aerosoles en Suecia, a media latitud,  $47^\circ$  N, altitudes de 1200-3100 m, y en la Antártida, a alta latitud,  $70^\circ$  N y a nivel del mar, obteniendo unos valores tanto de ratios como de concentraciones muy similares a los ofrecidos por Raisbeck. Finalmente comprobamos que esas diferencias se ven reflejadas en los valores de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , diferenciándose en un orden de magnitud los obtenidos por [Raisbeck *et al.*, 1983; Auer, 2009]  $(1,89-3,98\times 10^{-3})$ , con el obtenido en este trabajo de  $(2,0 \pm 1,9)\times 10^{-2}$  (Tabla 5.12).

Filtros Aerosoles	Localización	Latitud ( $^\circ\text{N}$ )	Altitud (m)	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ( $10^{-13}$ )	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-13}$ )	$^{26}\text{Al}$ ( $10^4$ atm/ $\text{m}^3$ )	$^{10}\text{Be}$ ( $10^7$ atm/ $\text{m}^3$ )	$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ ( $10^{-3}$ )	Ref.
Antártida	Neumayer	58-65	15000	$6,8 \pm 1,0$	$521 \pm 37$	$4,38 \pm 0,66$	$1,10 \pm 0,08$	$3,98 \pm 0,67$	[Raisbeck <i>et al.</i> , 1983]
		62-71	20000	$2,90 \pm 0,87$	$267 \pm 19$	$3,40 \pm 0,99$	$10,02 \pm 0,07$	$3,3 \pm 1,0$	
Alpes	Sonnblick	47	3100	$0,67 \pm 0,62$	$101 \pm 70$	$14,1 \pm 7,2$	$7,1 \pm 3,4$	$1,99 \pm 0,26$	[Auer, 2009]
	Schauniland		1200	$0,23 \pm 0,12$	$80 \pm 30$	$8,7 \pm 4,4$	$4,4 \pm 2,3$	$1,99 \pm 0,21$	
Antártida	Neumayer	70	Nivel del mar	$0,32 \pm 0,12$	$60 \pm 22$	$7,7 \pm 3,9$	$4,3 \pm 2,1$	$1,79 \pm 0,15$	
				$1,29 \pm 0,50$	$230 \pm 114$	$6,6 \pm 2,4$	$3,4 \pm 1,0$	$1,92 \pm 0,21$	
			Estratosfera	$0,08 \pm 0,01$	$86 \pm 8,0$	$541 \pm 111$	$305 \pm 23$	$1,78 \pm 0,29$	
España	Sevilla	35	30	$1,95 \pm 1,0$	$294 \pm 121$	$0,72 \pm 0,39$	$0,005 \pm 0,001$	$2,0 \pm 1,9$	

Tabla 5.12 Comparación de los ratios y concentraciones para  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  y  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , encontrados en la literatura y los obtenidos en este trabajo. Los valores ofrecidos corresponden a los valores medios y la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media para cada valor.

La comparación con los resultados publicados nos sugiere que el  $^{26}\text{Al}$  y el  $^{10}\text{Be}$  presentes en nuestras muestras no proceden únicamente de los intercambios estratosfera-troposfera sino que hay una componente importante de partículas re-suspendidas de la litosfera, como se puede

esperar por la propia naturaleza de las muestras si se compara su origen con otras tomadas en la Antártida o a gran altitud.

En la figura 5.7 se observa la evolución de la concentración de  $^{26}\text{Al}$  y del cociente isotópico  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  a lo largo del año en las muestras estudiadas. Un origen puramente atmosférico se caracterizaría por un aumento de las concentraciones en verano y ligeramente en invierno debido a la influencia de los intercambios estratosfera-troposfera, que se producen preferentemente en primavera y otoño. En la figura se puede observar un aumento de la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en los meses de mayo y junio y otro más leve en los últimos meses del año. Por su parte, el cociente  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  presenta picos en primavera y otoño, pero su interpretación debe ser cautelosa pues está modulado por la presencia de Al estable en la atmósfera, cuyo origen es distinto al del  $^{26}\text{Al}$ , lo que provoca que las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  sean del orden de  $10^3$  átomos/ $\text{m}^3$ , más bajas en comparación con los valores medidos en la Antártida o a grandes alturas, comentados anteriormente.

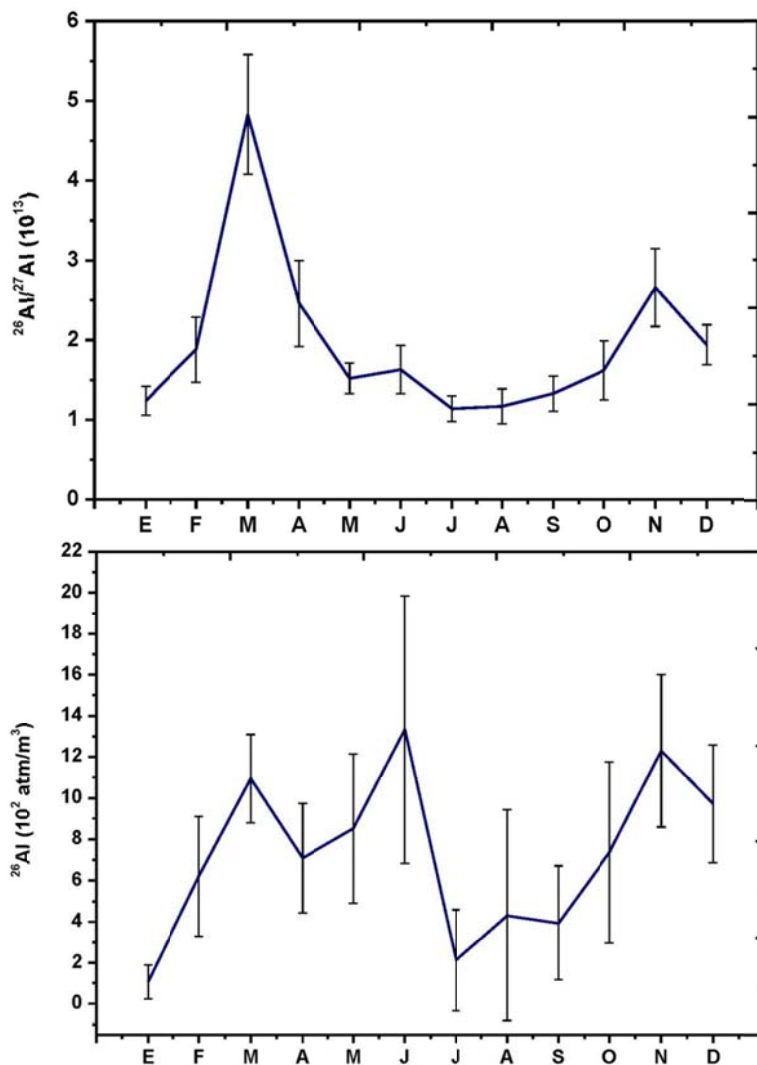


Fig. 5.7. Evolución del cociente isotópico  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  (arriba) y la concentración de  $^{26}\text{Al}$  (abajo) en muestras de aerosoles, en la ciudad de Sevilla en el año 2013.



Si representamos los valores de los ratios mensuales para  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  (Fig. 5.7, 5.8), vemos una clara evolución de los ratios a lo largo del año para el Aluminio, en los que diferenciamos dos picos máximos (Fig. 5.7). Aunque lo que se espera es un máximo en los meses de primavera y verano (efecto primavera), no se observa. Este hecho puede ser debido a la re-suspensión de partículas en estos meses, disminuyendo el ratio de las muestras, ya que se aumenta el valor de  $^{27}\text{Al}$  en la atmósfera y con ello la bajada del ratio. Para el Be, sí que observamos con más claridad ese efecto, teniendo una subida continuada de los ratios, para después observar una bajada a partir de septiembre (Fig. 5.8). Al contrario que para Al, a las muestras se añadió  $^9\text{Be}$  portador, por lo que podemos decir que la cantidad de  $^9\text{Be}$  en las mismas es constante y lo que varía es el valor de  $^{10}\text{Be}$ . Para Al el valor de  $^{27}\text{Al}$  se obtuvo del ICP-MS, por lo que varía en cada muestra.

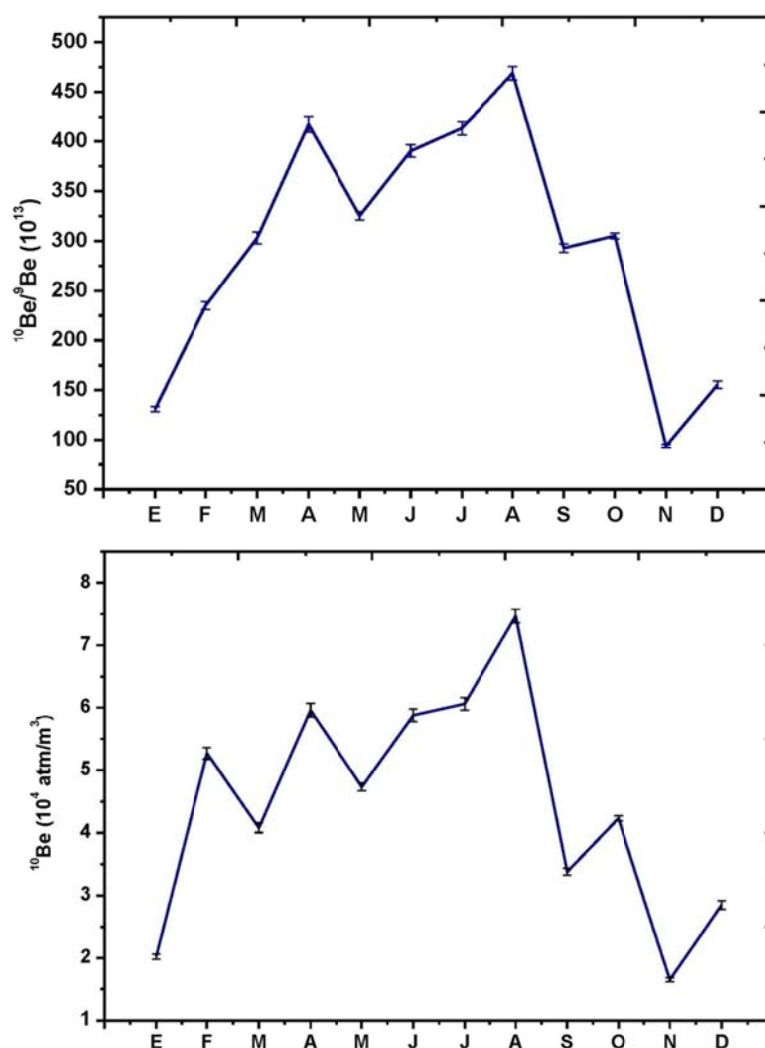


Fig. 5.8. Evolución del cociente isotópico  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  (arriba) y la concentración de  $^{10}\text{Be}$  (abajo) en muestras de aerosoles, en la ciudad de Sevilla en el año 2013.

Comparando las concentraciones de ambos radionúclidos, se ve con más claridad el efecto primavera, obteniendo el máximo en el mes de Junio, en el caso del  $^{26}\text{Al}$  (Fig. 5.7), disminuyendo posteriormente. Para el  $^{10}\text{Be}$  (Fig. 5.8), la concentración va aumentando

paulatinamente hasta llegar a su máximo en el mes de agosto, produciéndose un descenso drástico hasta el final del año 2013.

Representando los ratios de  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ .

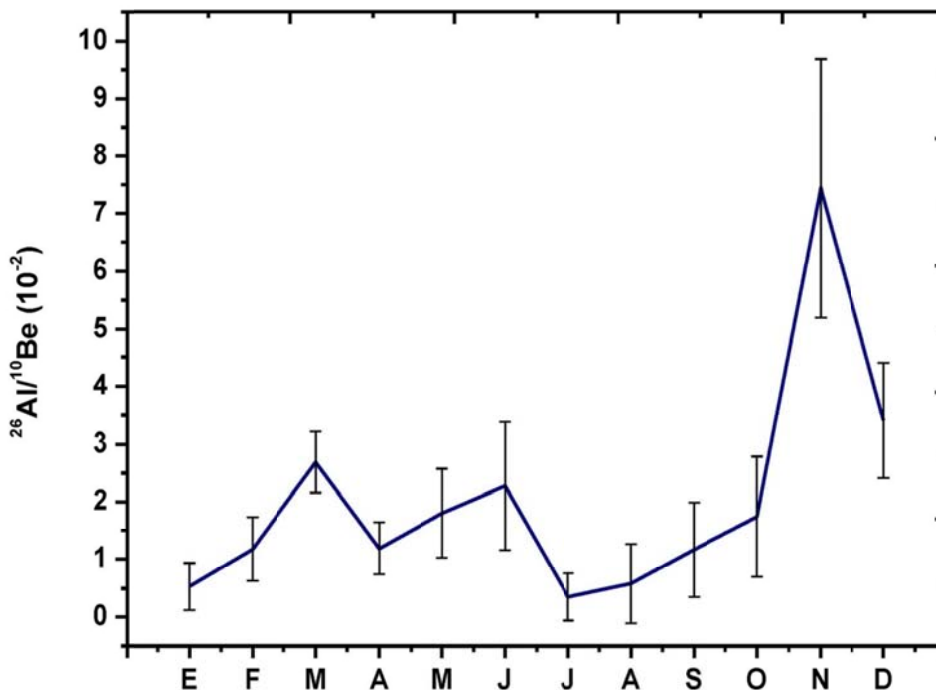


Fig. 5.9. Variación del ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  en muestras de filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

Los valores de los ratios, con una media de  $2,0 \times 10^{-2}$  (Fig. 5.9), es de un orden de magnitud mayor que el valor encontrado en la literatura, siendo éste de  $1,8-3,8 \times 10^{-3}$  [Raisbeck *et al.*, 1983; Auer, 2009]. Tenemos que tener en cuenta, que la mayoría de los valores obtenidos de los radionúclidos en la atmósfera, proceden de la Antártida, de la troposfera superior y estratosfera inferior y en altitud en los Alpes. Las muestras determinadas en este trabajo corresponden a centro urbano, medias latitudes y a nivel del mar (aprox. 30 m). Lo que conlleva que la cantidad de partículas de polvo que podemos recoger en los filtros son mucho mayores que los recogidos en la Antártida y a altas altitudes.

Por otro lado, se ha determinado en las muestras las concentraciones del radionúclido  $^7\text{Be}$ . El  $^7\text{Be}$ , también producido en la atmósfera y recogidos por los filtros, se determina midiendo directamente el filtro por espectrometría gamma, siguiendo el procedimiento descrito por [Jiménez-Ramos *et al.*, 2006]. Los valores obtenidos de las concentraciones de  $^7\text{Be}$  y el comportamiento del mismo, son muy similares a los de  $^{10}\text{Be}$ . El  $^7\text{Be}$  es un radionúclido de periodo de semidesintegración corto,  $T_{1/2} = 53,3$  días [Yamagata *et al.*, 2010], de tal forma que el ratio  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  es considerado como un trazador estratosférico, ya que los ratios de concentración en la estratosfera son mucho mayores que en la troposfera, debido a que el periodo de semidesintegración del  $^{10}\text{Be}$  es mucho mayor que el de  $^7\text{Be}$ . El ratio  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  en la troposfera inferior en el hemisferio norte se encuentra en un intervalo de 1,2 en invierno y 2 en

verano [Zanis *et al.*, 2003]. Los valores de concentración para ambos radionúclidos y de los ratios a lo largo del año 2013, se muestran en la figura 5.10.

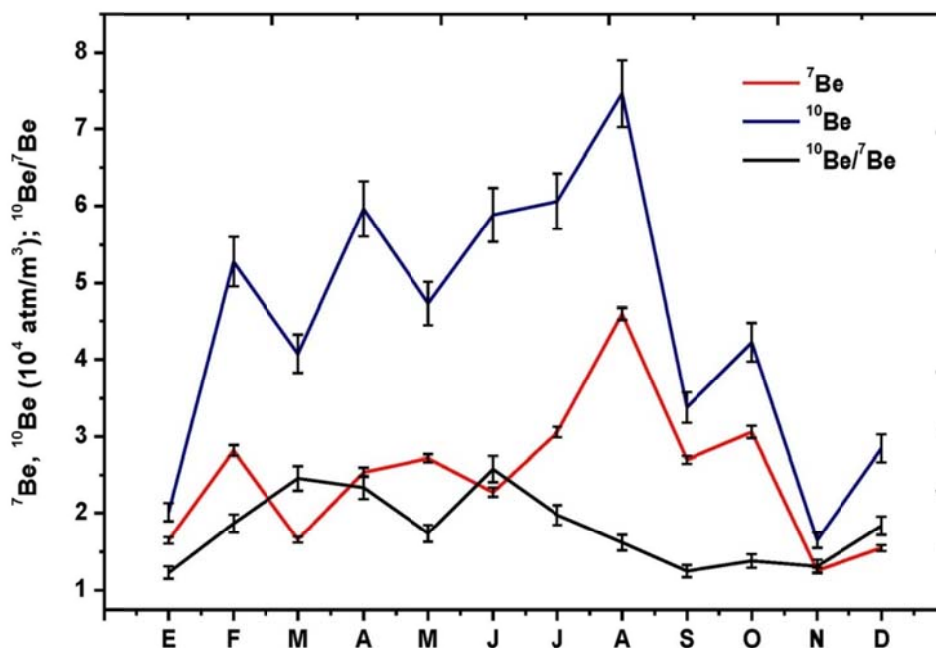


Fig. 5.10. Variación de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{7}\text{Be}$  (átomos/ $\text{m}^3$ ), y de  $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$  en muestras de filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

Los resultados obtenidos en nuestro laboratorio están en total concordancia con los obtenidos por [Zanis *et al.*, 2003], tanto para las concentraciones de ambos radionúclidos  $^{10}\text{Be}$  y  $^{7}\text{Be}$ , como para el ratio  $^{10}\text{Be}/^{7}\text{Be}$  (Fig 5.10, Tabla 5.13), para filtros de aerosoles medidos en estaciones en altitud como Jungfraujoch (Suiza) y Zugspitze (Alemania), en los Alpes. De igual forma, nuestros valores se encuentran también en concordancia con los obtenidos por [Yamagata *et al.*, 2010], en muestras de aerosoles tomados en Tokyo y en Fukuoka, a una altura cercana al nivel del mar, también de aerosoles troposféricos. La concentración del  $^{7}\text{Be}$  en la estratosfera no se ve afectado por el fenómeno de re-suspensión de partículas del suelo. Como observamos en la figura 5.10, los comportamientos para los dos radionúclidos son muy similares, por lo que en principio podríamos decir que el  $^{10}\text{Be}$  no se ve esencialmente afectado por el fenómeno de re-suspensión de partículas. Tales concordancias se ven en la siguiente tabla.

	Latitud	Longitud	Altitud (m snm)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^3$ átomos/m $^3$ )	$^7\text{Be}$ ( $10^3$ átomos/m $^3$ )	$^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$	Referencia
<b>Jungfrauoch</b>	46,53 °N	7,98 °E	3580	25-75	15-55	1,6-2,1	[Zanis <i>et al.</i> , 2003]
<b>Zugspitze</b>	47,4 °N	11 °E	2962				
<b>Tokyo</b>	35,6 °N	139,7 °E	40	20-150	20-50	2-7	[Yamagata <i>et al.</i> , 2010]
<b>Fukuoka</b>	33,6 °N	130,4 °E	25				
<b>Sevilla</b>	37,21 °N	5,59 °O	30	16-76	20-45	1,2-2,5	Este trabajo

Tabla 5.13 Comparación de los valores obtenidos de filtros de aerosoles troposféricos en los Alpes [Zanis *et al.*, 2003] y en Japón [Yamagata *et al.*, 2010], con los obtenidos en el Centro Nacional de Aceleradores.

El aluminio es un indicador de la presencia de componentes del suelo en la muestra, con el que podemos hacer una estimación de la cantidad de  $^{10}\text{Be}$  aportado por las partículas del suelo en la atmósfera. A partir de las consideraciones dadas por [Yamagata *et al.*, 2010], y la ecuación 5.1, denotaremos  $^{10}\text{Be}_{\text{corr}}$ , como la diferencia de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  inicial en la muestra (bulk) y el aportado por el fenómeno de re-suspensión de partículas.

$$^{10}\text{Be}_{\text{corr}} = ^{10}\text{Be}_{\text{Bulk}} - Al_l / Eff / S_{Al} \times S_{^{10}\text{Be}} \quad (5.1)$$

donde  $^{10}\text{Be}_{\text{Bulk}}$  concentración  $^{10}\text{Be}$  medido en la muestra (átomos/m $^3$ ), en SARA,  $Al_l$  es la concentración Al lixiviado (g/m $^3$ ) dado por ICP-MS,  $Eff$  es la eficiencia de lixiviación (51%),  $S_{Al}$  concentración Al en suelo (8,93 %) y  $S_{^{10}\text{Be}}$  es la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en el suelo ( $3 \times 10^8$  atm/g).

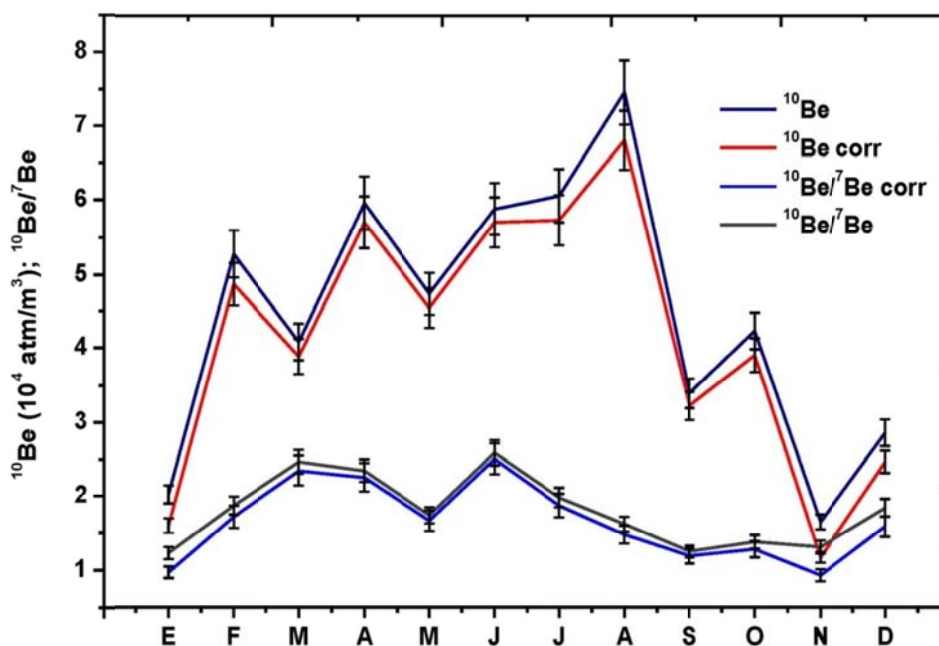


Fig. 5.11. Comparación de las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{10}\text{Be}_{\text{corr}}$  (átomos/m $^3$ ), y de  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  y  $^{10}\text{Be}_{\text{corr}}/^7\text{Be}$ , estimados a partir de [Yamagata *et al.*, 2010].

Como vemos en la Figura 5.11, los valores obtenidos de  $^{10}\text{Be}$  y los estimados para  $^{10}\text{Be}_{\text{corr}}$  son muy similares entre sí, por lo que podemos decir que la influencia en la concentración de  $^{10}\text{Be}$  de las partículas del suelo re-suspendidas, tomadas de la atmósfera junto a los aerosoles, en las muestras es mínima. Pero como vimos anteriormente (Tabla 5.12), los valores de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  son un orden de magnitud mayor que los descritos en la literatura, por lo que la influencia de dichas partículas en las muestras corresponden a un aumento en la concentración de  $^{26}\text{Al}$ . Una posible influencia de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  meteórico e in situ re-suspendido podría verse en una correlación entre el ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  con la concentración del Al estable (Fig. 5.12), ya que éste puede considerarse como un representante de las partículas minerales re-suspendidas en la atmósfera [Auer, 2009]. Sin embargo en nuestro caso no se observa dicha correlación, incluso excluyendo el punto con un valor del ratio en torno a  $7,5 \times 10^{-2}$ , podríamos decir que el ratio es casi constante para todas las concentraciones de Al estable en las muestras.

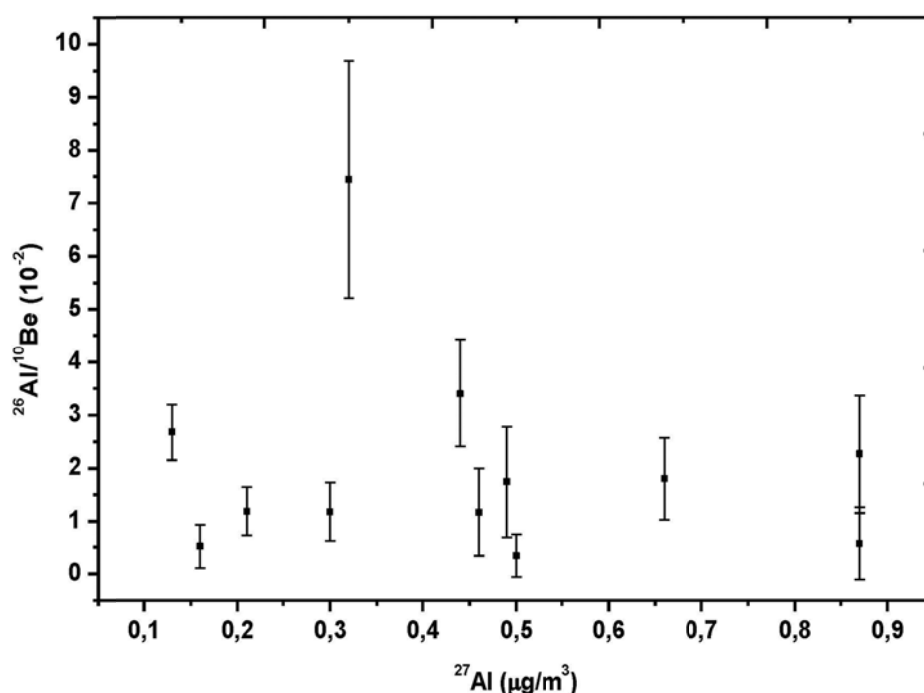


Fig. 5.12.  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  frente a la concentración de aluminio estable en los filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

Esta ausencia de correlación entre el ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  y la concentración de Al estable en la muestra no es extraño, ya que el origen de  $^{26}\text{Al}$  y el  $^{27}\text{Al}$  no tienen porqué ser el mismo. De hecho,  $^{26}\text{Al}$  puede tener dos fuentes, lo cual indica que no todo el  $^{26}\text{Al}$  proviene directamente de las partículas re-suspendidas en la atmósfera, sino que también tenemos que contar con su producción atmosférica. Al realizar esta correlación tenemos que tener en cuenta que en el valor del ratio se encuentran sumadas estas dos fuentes, por lo que en realidad correlacionarlas no es totalmente correcto, ya que en este sentido, sólo podríamos correlacionar el  $^{26}\text{Al}$  que corresponde al aporte debido a las partículas de polvo con el aluminio estable en la muestra, considerando que en la atmósfera no se produce  $^{27}\text{Al}$ . Con lo cual, sería más correcto la correlación de la concentración de  $^{26}\text{Al}$  total con la cantidad de muestra total recogida en los aerosoles (Fig. 5.13), en la que sí existe una cierta correlación positiva para  $^{26}\text{Al}$  a pesar de que los errores asociados a las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  son muy altos, debido a las bajas

concentraciones presentes. No ocurre lo mismo si tenemos en cuenta la concentración de  $^{10}\text{Be}$  (Fig. 5.14). Como vimos anteriormente (Fig. 5.11), suponemos que el aporte de  $^{10}\text{Be}$  derivado de partículas de polvo es mínimo frente al aportado por los aerosoles. Ésta concentración de  $^{10}\text{Be}$  se verá sólo influenciado por la producción de este radionúclido en la atmósfera, y a su vez, la necesidad de añadir una cierta cantidad de portador, también hace que éste no se vea influenciado por su núcleo estable, de ahí que no haya una correlación entre la concentración de  $^{10}\text{Be}$  y la masa total de la muestra recogida en los filtros.

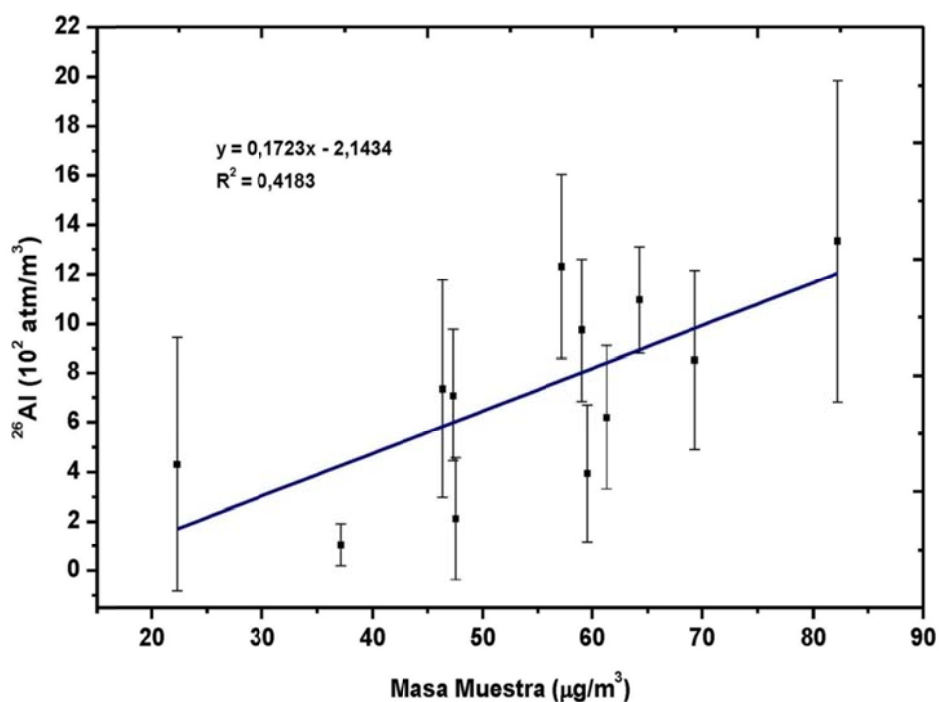


Fig. 5.13. Concentración de  $^{26}\text{Al}$  total en la muestra frente a la masa total de muestra ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) recogida en los filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

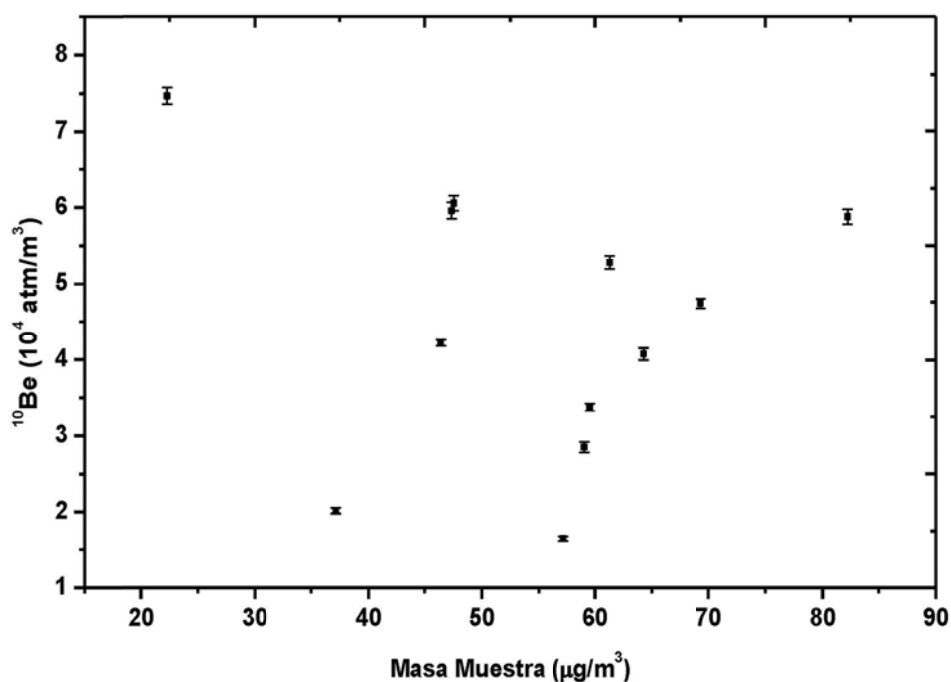


Fig. 5.14. Concentración de  $^{10}\text{Be}$  total en la muestra frente a la masa total de muestra ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) recogida en los filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

La variación de las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , pueden ser correlacionadas con las condiciones climatológicas diferenciando en situaciones ciclónicas (bajas presiones atmosféricas) y situaciones anticiclónicas (altas presiones) [Yamagata *et al.*, 2010]. Estas condiciones las podemos traducir en precipitaciones y temperaturas en la superficie, siendo las condiciones ciclónicas situaciones de bajas temperaturas y épocas con mayor probabilidad de lluvias y viceversa para condiciones anticiclónicas, altas temperaturas y probabilidad de lluvia baja. Si observamos la evolución de las concentraciones de ambos radionúclidos en las muestras de aerosoles, con las precipitación mensual total (Fig. 5.12), se aprecia que en general, los meses con más lluvias las concentraciones de los radionúclidos son más bajas y aumentan a medida que las disminuyen las lluvias y son máximas en los meses en los que las lluvias son mínimas o no hubo lluvias. Esta correlación se ve con mas claridad para el radionúclido  $^{10}\text{Be}$  que para  $^{26}\text{Al}$ , en el que los errores asociados a las medidas son altos.

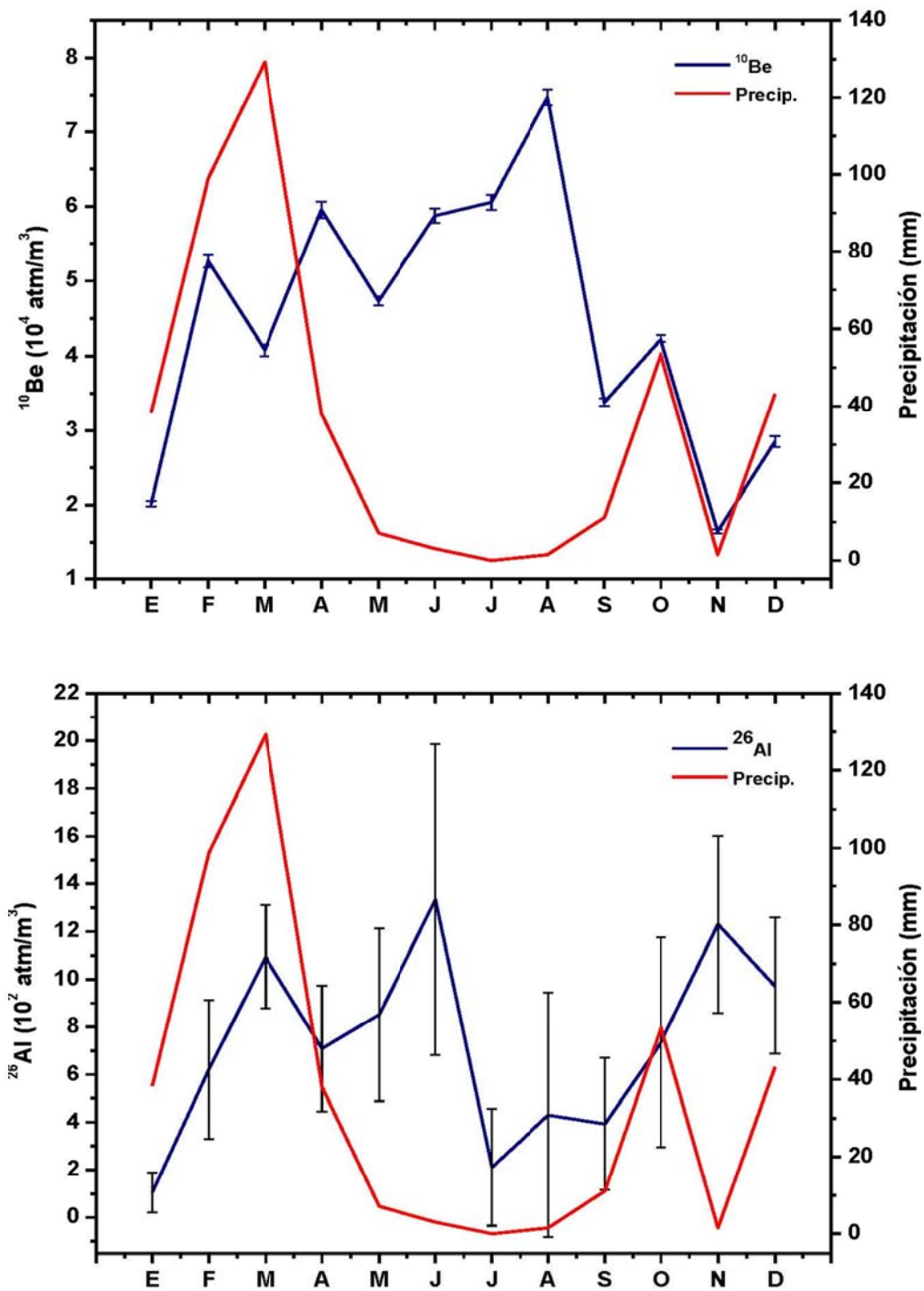


Fig. 5.15. Variación de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  (átomos/m $^3$ ), arriba y de  $^{26}\text{Al}$  (átomos/m $^3$ ), abajo, correlacionada con la precipitación total mensual (mm), en filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.



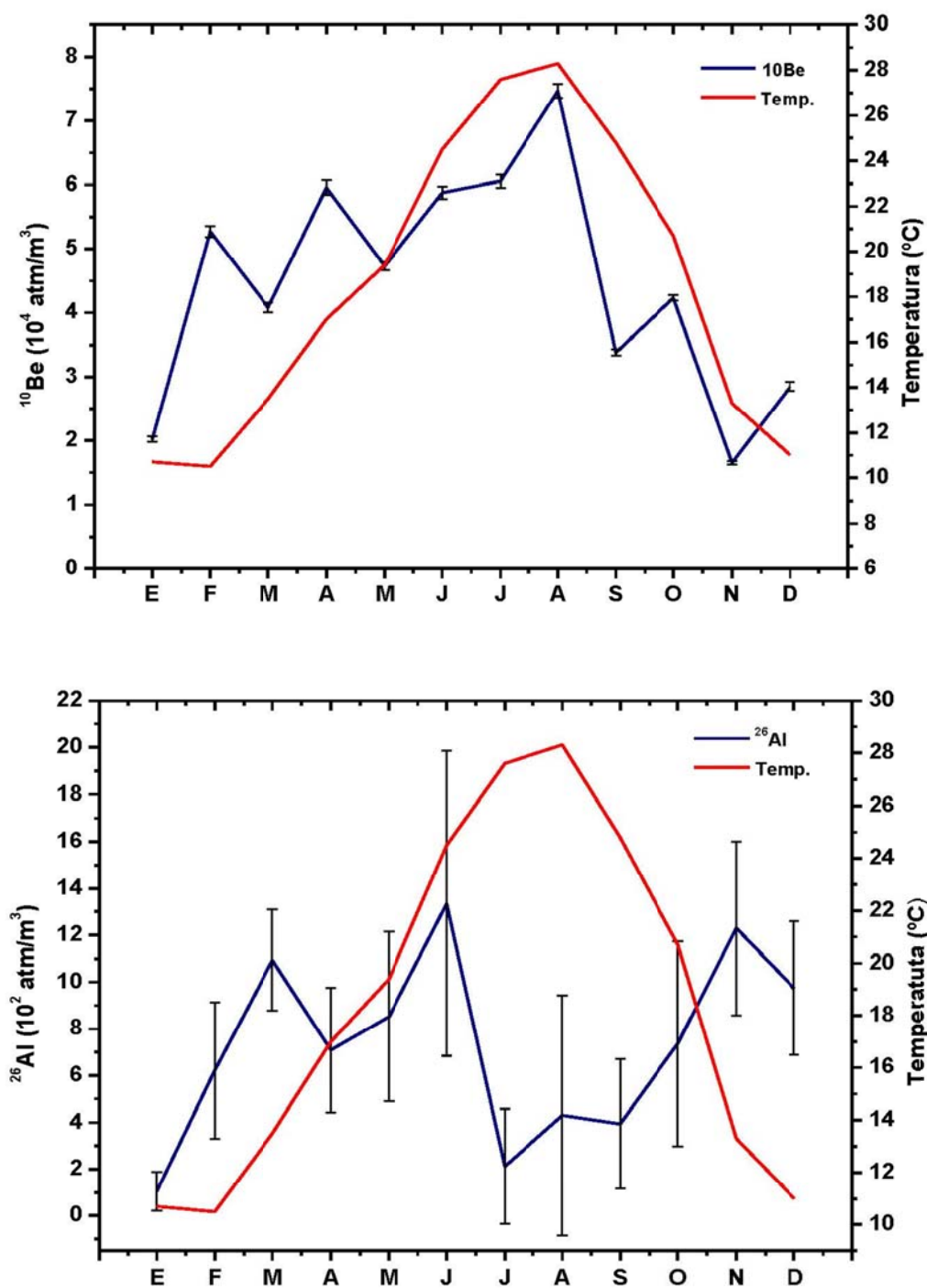


Fig. 5.16. Variación de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  (átomos/ $\text{m}^3$ ), a la izquierda y de  $^{26}\text{Al}$  (átomos/ $\text{m}^3$ ), a la derecha en muestras de filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, para el año 2013.

A su vez la temperatura ambiental puede guardar una concordancia con las concentraciones de ambos radionúclidos. Como vemos en las figuras anteriores, la concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ , aumentan al tiempo que lo hace la temperatura, produciéndose los mayores valores de concentración en los meses de Junio para  $^{26}\text{Al}$  y agosto para  $^{10}\text{Be}$ , coincidiendo con la época estival. Se observa que particularmente para el  $^{10}\text{Be}$ , la curva de temperatura y concentración

son totalmente acordes, a medida que aumenta la temperatura, se produce un incremento en la concentración y viceversa. Con respecto a  $^{26}\text{Al}$ , la concentración disminuye drásticamente en el mes de junio, manteniéndose constante hasta el mes de septiembre para, a continuación aumentar. En este caso no se produce esa correlación que observábamos para el  $^{10}\text{Be}$ . Como vimos con anterioridad el  $^{26}\text{Al}$  proviene de dos fuentes diferentes, por lo que esta bajada en la concentración puede ser debida a la falta de actividad en la zona de recogida de las muestras, ya que nos encontramos en pleno campus universitario. Por lo que la fuente de aporte correspondiente al  $^{26}\text{Al}$  de las partículas de polvo podría verse disminuida y por lo tanto su concentración.

Se han medido las concentraciones de los radionúclidos  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en muestras de filtros de aerosoles a lo largo del año 2013, con la particularidad de que en nuestro caso, nos encontramos en unas condiciones totalmente distintas a las encontradas en la literatura, a medias latitudes, a una altura cercana al nivel del mar y en pleno centro urbano. Esto conlleva a que los valores de las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y, en particular  $^{10}\text{Be}$ , determinados tengan grandes diferencias a los descritos por [Auer, 2009], conllevando que el ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  determinado en este estudio se encuentre en un orden de magnitud mayor al descrito en la literatura, lo cual denota una posible fuente de aporte de ambos radionúclidos diferente al atmosférico. A su vez se ha determinado la concentración de  $^7\text{Be}$  en las mismas muestras, observándose un comportamiento totalmente acorde con el ofrecido por el  $^{10}\text{Be}$  determinado en nuestro laboratorio, a lo largo de todo el año 2013. Las concentraciones de  $^7\text{Be}$  y  $^{10}\text{Be}$  en las muestras analizadas son, sin embargo, acordes con las descritas en la literatura en estaciones similares a la localizada en la ciudad de Sevilla [Zanis *et al.*, 2003; Yamagata *et al.*, 2010]. Se ha realizado una estimación, siguiendo la literatura, de la cantidad de la diferencia entre la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en los filtros y el  $^{10}\text{Be}$  aportado por las posibles partículas de partículas re-suspendidas del suelo, denotado como  $^{10}\text{Be}_{\text{corr}}$ , comprobando que la influencia de éstas en la concentración de  $^{10}\text{Be}$  es mínima, lo cual nos dice que en nuestro caso el radionúclido influenciado por ese aporte exterior es el  $^{26}\text{Al}$ . Con estas dos posibles fuentes de  $^{26}\text{Al}$ , se encuentra una correlación positiva entre la cantidad de  $^{26}\text{Al}$  en la muestra y la cantidad de muestra recogida en cada mes estudiado, lo que nos conduce a que la segunda fuente de aporte de  $^{26}\text{Al}$  se encuentra en las partículas re-suspendidas del suelo. Aunque se ha de continuar con la determinación de ambos radionúclidos en este tipo de muestras, cabe la posibilidad de que el aumento de la concentración de  $^{26}\text{Al}$  en las muestras, provengan de una posible fuente de partículas de cuarzo re-suspendido en la atmósfera proveniente del suelo y debido a que estas partículas tienen un tamaño, para que puedan ser resuspendidas, de entre 2,5 y 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, es posible que haya habido una posible lixiviación del Al encontrado en la superficie de estas partículas o una posible lixiviación total debido a la concentración del ácido utilizado en el proceso radioquímico. Con los resultados preliminares obtenidos en este estudio, la fuente extra de aportación del  $^{26}\text{Al}$  no puede ser identificada.

## 5.4.- $^{10}\text{Be}$ meteórico en muestras de sedimentos del río Guadiana. Cálculo de la tasa de denudación

El  $^{10}\text{Be}$  meteórico producido en la atmósfera se une a los aerosoles de la atmósfera alcanzando la superficie mediante deposición húmeda o seca, como ya vimos en el capítulo anterior, uniéndose fuertemente a las partículas de sedimentos en suelos no ácidos. El  $^{10}\text{Be}$  permanece unido a las partículas del suelo realizando el mismo recorrido que experimenta el suelo en el periodo de vida de los mismos. De ahí que el  $^{10}\text{Be}$  meteórico tiene un gran potencial para usarse como un excelente trazador geoquímico de la erosión, en el cálculo de tasas de denudación o erosión, tiempos de residencia en los mismos y estabilidad de superficies en un diverso rango de entornos naturales [Willenbring *et al.*, 2010]. En los últimos años, se han realizado grandes progresos en varias áreas que arrojan una nueva luz en la aplicabilidad del  $^{10}\text{Be}$  meteórico, como en la medidas de edades de perfiles de suelos, tasas de denudación, modelos de producción en la atmósfera e influencias del clima en la producción [Field *et al.*, 2006; Heikkilä U., 2007; Masarik *et al.*, 2009; Graly *et al.*, 2010; Willenbring *et al.*, 2010; Ebert *et al.*, 2012; Lupker *et al.*, 2012; Heikkilä *et al.*, 2013]. La *tasa de denudación* es la tasa total de masa eliminada, y en profundidades cercanas a la superficie, de la tierra. Es el efecto combinado de los procesos físicos (erosión) y químico (meteorización). Ya que los radionúclidos cosmogénicos que se acumulan en el material se mueven hacia la superficie por eliminación del material superior, siempre se mide la tasa total (erosión y meteorización), y de ahí la tasa de denudación en cm/año, [von Blanckenburg, 2006].

Las estimaciones de la tasa del radionúclido cosmogénico contenido en suelos reflejan la tasa de denudación de accidentes geográficos fluviales que están sujetos a procesos geológicos como meteorización, movimientos de masas, flujo en superficie y flujo fluvial en escalas de tiempo a largo plazo, generalmente  $10^3$  a  $10^6$  años. El conocimiento de la tasa de denudación en una cuenca de drenaje es útil para el estudio de modelos de relleno de sedimentos de sistemas estuarinos.

En este apartado, en colaboración con D.M.R. Sampath y T. Boski (CIMA- Centro de Investigação Marinha e Ambiental, Univ. do Algarve, Portugal) y J. Delgado y J.M. Nieto (Dpto. de Geología, Universidad de Huelva), se obtendrá la tasa de denudación del río Guadiana en base a la utilización de dos métodos diferentes; se compararán la medida de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en sedimentos del río Guadiana medidos en nuestro laboratorio (CNA) y el método de balance de sedimentos para la cuenca del Guadiana (*Sediment Budget Method*), realizado por D.M.R. Sampath y T. Boski en CIMA.

A continuación se describirá brevemente el método de balance de sedimentos.

### 5.4.1.- Método de Balance de Sedimentos (*Sediment Budget Method*)

Investigadores y agricultores están muy interesados en la respuesta de la erosión y la sedimentación a los cambios que ocurren en las cuencas hidrográficas o en los canales fluviales. Necesitan predecir como el uso de la tierra alterará la erosión y sedimentación y la relativa importancia de las diferentes fuentes de sedimentos con el fin de asignar prioridades para el

control de la erosión. También deben anticipar donde serán depositados los sedimentos, cuánto tiempo va a ser almacenados, y cómo se van a volver a movilizar. El método de balance de sedimentos (*sediment budget method*), es una herramienta útil para dar respuesta a estos problemas.

El método de balance de sedimentos tiene en consideración todas las fuentes y deposición del sedimento y su transporte desde su punto de origen hasta su eventual salida de la cuenca de drenaje. En general, un balance de sedimentos representa las tasa y proceso de erosión, el transporte del sedimento en laderas y canales fluviales, el almacenamiento temporal del sedimento en barreras, abanicos fluviales y otros lugares, y la descomposición del sedimento por cambios climáticos en su transporte o almacenamiento [Dunne, 1996]. Un balance de sedimentos para la cuenca de un río se representa generalmente como las tasas de producción de sedimentos de las fuentes de tierra y lecho de roca, tasas de deposición en sumideros, y finalmente la tasa de pérdida de la cuenca, generalmente llamada rendimiento. Las fuentes y sumideros deben ser espacialmente definidos [Wasson R.J., 2003].

Los resultados pueden entonces ser combinados para proporcionar un sumatorio del flujo de sedimento en varias rutas de transporte del sedimento en la cuenca, proporcionando los datos para evaluar la magnitud de los cambios en la producción de sedimento y la importancia relativa de varias fuentes. Generalmente, el balance también incluiría medidas del tiempo de residencia del sedimento en varios elementos de almacenamiento, proporcionando así los datos necesarios para dar respuesta a los impactos a largo plazo [Reid L.M., 1981].

El conocimiento de la tasa de denudación en la cuenca de drenaje es muy útil para el estudio de los modelos de la entrada de sedimentos de sistemas estuarinos.

- ***Tasa de denudación mediante el uso del método de balance de sedimento para el río Guadiana***

El río Guadiana tiene su nacimiento en las Lagunas de la Ruidera (Ciudad Real) y su desembocadura se sitúa en el Golfo de Cádiz, concretamente a la altura de la ciudad de Ayamonte en la provincia de Huelva, teniendo una longitud total de unos 810 km. Desde su nacimiento toma dirección Este-Oeste hasta la provincia de Badajoz, cambiando su dirección a Norte-Sur hasta su desembocadura final en el Golfo de Cádiz. Su cuenca hidrográfica o de drenaje posee una extensión de 66.690 km<sup>2</sup> de los cuales 11.000 km<sup>2</sup> se encuentran en territorio portugués [Morales J.A., 1993; Sampath D.M.R. , 2011].

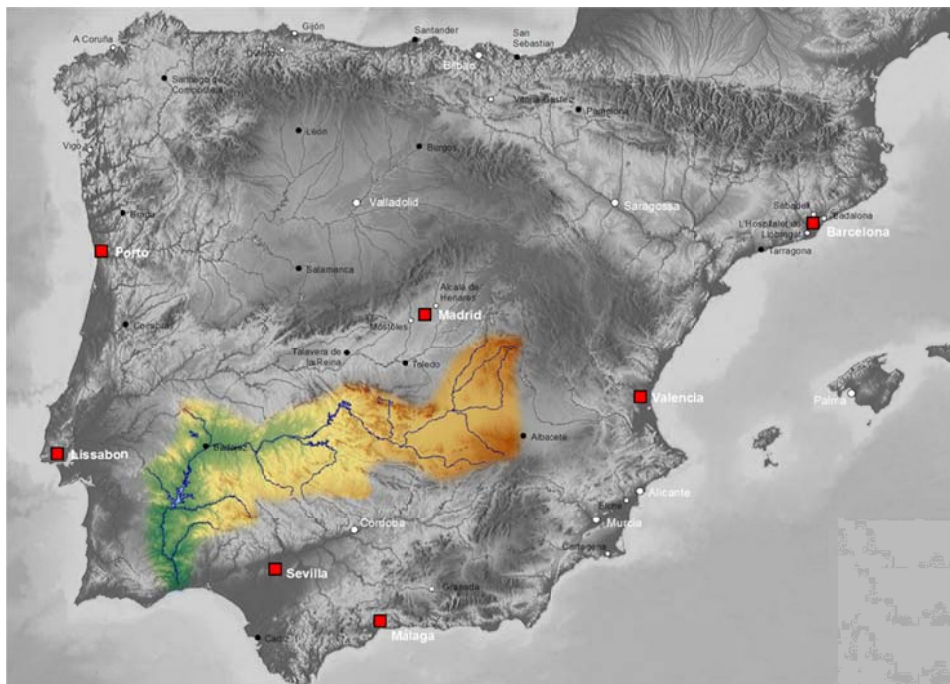


Fig. 5.17. Cuenca hidrográfica o de drenaje del río Guadiana (<http://www.chguadiana.es/>).

El estuario del Guadiana se encuentra en la frontera entre España y Portugal, comienza en su desembocadura en el mar, en la Punta de las Arenas o de Santo Antonio, extendiéndose hacia el norte a la altura de la ciudad de Mértola, en la zona de Portugal, donde se encuentra el límite interior de la influencia de las mareas. Tiene unos 60 km de longitud, una anchura máxima de 550 m y una profundidad máxima que varía entre 5 y 17 m [Sampath *et al.*, 2011]. Los estudios mineralógicos aportados por Morales, 1993, indican que los aportes de sedimentos que se detectan en el estuario conducen a cuatro fuentes de sedimentos distintas: la fuente fluvial, la deriva litoral, el medio marino en sentido estricto y el aporte directo de la escorrentía superficial al propio estuario [Morales J.A., 1993].

D.M.R. Sampath y T. Boski (CIMA- Centro de Investigação Marinha e Ambiental, Univ. do Algarve, Portugal) utilizaron los datos descritos por [Morales J.A., 1993], para la obtención de la tasa de denudación mediante la utilización del método de balance de sedimentos, para estudiar al menos el orden de magnitud de su valor. Tras el cálculo de la carga de sedimento y de fondo, para cada fuente se obtiene la carga de sedimento total.

La estimación de la tasa de denudación mediante el uso del método de balance de sedimentos, de acuerdo a Morales, 1993:

- Carga de sedimento suspendido (aproximadamente) =  $579\,000\text{ m}^3/\text{año}$
- Carga de fondo =  $439\,600\text{ m}^3/\text{año}$
- Carga de sedimento total descargado desde el río Guadiana =  $579\,000 + 439\,600\text{ m}^3/\text{año}$   
=  $1,02 \times 10^6\text{ m}^3/\text{año}$

Usando el Modelo de Sedimentación Estuarino (*Estuarine Sedimentation Model, ESM*), la carga de sedimento total fluvial depositado en el estuario incluyendo el área de la zona intermareal del estuario bajo del Guadiana (la tasa de sedimentación anual en el estuario por cada tasa de sedimentación se derivó mediante la realización de simulaciones sobre 410 años usando el ESM):

- Tasa de sedimentación fluvial máxima (0,65 mm/año) =  $38\,234\text{ m}^3/\text{año}^1$
- Carga de sedimento fluvial total desde la cuenca del río =  $38\,234 + 1,02 \times 10^6\text{ m}^3/\text{año}$   
=  $1,06 \times 10^6\text{ m}^3/\text{año}$
- Área de la cuenca de drenaje =  $66\,960 \times 10^6\text{ m}^2$
- Tasa de denudación =  $1,58 \times 10^{-3}\text{ cm/año}$

Con el estudio realizado con el método de balance de sedimentos se llega a una estimación de la tasa de denudación del estuario del río Guadiana de  $1,58 \times 10^{-3}\text{ cm/año}$ . Este valor para la tasa de denudación es comparable, en principio, con el obtenido en el río Miñor [Perez-Arlucea *et al.*, 2005] en el norte de España, de 16 km de longitud y un pequeño embalse en su curso.[Perez-Arlucea *et al.*, 2005], nos ofrece unos valores de  $1,01 \times 10^{-3}\text{ cm/año}$ , desde 2001 a 484 años BP y de  $3,34 \times 10^{-3}\text{ cm/año}$  desde 484 años BP, hasta el presente, cuyos valores poseen el mismo orden de magnitud que el obtenido por D.M.R. Sampath y T. Boski, por el balance de sedimentos.

Como el flujo del río Guadiana está muy regulado desde los últimos 50 años, las estimaciones recientes de descargas de sedimentos fluviales pueden no ser representativas de los periodos antropogénicos. En 1990, alrededor del 70% de la cuenca de drenaje del Guadiana se reguló y dio lugar a una reducción drástica del aporte de sedimentos al estuario y la cuenca oceánica [Morales J.A., 1993; Portela L.I., 2004].

En la actualidad, el flujo de agua del río Guadiana que alcanza el estuario está regulada por más de 100 embalses, incluido el embalse de Alqueva, construido en 2002, lo que ha conducido a que la descarga de agua del río se haya reducido en un 90% comparado a su descarga de flujo de río no regulado [Wolanski *et al.*, 2006]. Si asumimos que el aporte de sedimento en el océano y el estuario se ha reducido el mismo porcentaje, podemos aplicar esta corrección para la acumulación de sedimentos detrás de los embalses a lo largo del río Guadiana.

Así, la tasa de denudación corregida usando el balance de sedimentos =  $1,58 \times 10^{-3} / 0,1\text{ cm/año} = 1,58 \times 10^{-2}\text{ cm/año}$

Entonces, la tasa de denudación derivada del balance de sedimentos con las correcciones consideradas, aumenta en un orden de magnitud el valor obtenido anteriormente.

#### 5.4.2.- Tasa de denudación mediante la medida de $^{10}\text{Be}$ en muestras de sedimentos del río Guadiana

Se recibieron en nuestro laboratorio 8 muestras (Tabla 5.14) aportadas por J. Delgado y J. M. Nieto (Departamento de Geología, Universidad de Huelva) de lodos pertenecientes al río Guadiana para el análisis de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en las mismas y su posterior estimación de la tasa de denudación.

---

<sup>1</sup> Esta tasa de sedimentación sería la aproximación más probable para la tasa de sedimentación máxima en el estuario del Guadiana, si el aumento del nivel del mar en los últimos 7500 años fue sobre 1.3 mm/año y se asume que el estuario mantiene el ritmo con el aumento del nivel del mar y la entrada de sedimentos marinos fue un 50% del sedimento total depositado en el estuario durante el Holoceno. Esta aproximación se basó en el análisis de la distribución granulométrica de los tipos de sedimentos en el estuario y la playa adyacente [Morales J.A., 1993]

Las muestras fueron recogidas en diciembre de 2008, en 8 puntos localizados en la parte baja representativos del área del estuario (Fig. 5.18), desde unos 10 km en el interior hasta la costa coincidiendo con el dominio marino. Los sedimentos corresponden a los márgenes del principal canal del estuario, río Guadiana y los principales canales adyacentes en la parte española, La Canela, San Bruno y Carreras [Delgado *et al.*, 2011].

Los márgenes de los canales activos se sitúan en niveles de aguas medios entre la bajamar y la pleamar. Por esta razón, experimentan la acción de la marea (inundándose durante la marea alta) y representa el estado normal ambiental del sistema sedimentario de interés [Delgado *et al.*, 2010].

Los perfiles de las muestras son mostrados en la siguiente tabla.

MUESTRA	Posición		Profundidad (cm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tipo de Muestra	Perfil
	Latitud (°N)	Longitud (°W)				
CARR-4	37,20	-7,33	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
CARR 15	37,19	-7,37	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
CAN 1	37,20	-7,40	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
BRU 2	37,18	-7,40	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
S-4	37,18	-7,40	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
S-00-5	37,23	-7,42	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
S-00-12	37,24	-7,43	10	2,68	Sedimento fluvial	Superficie
S-00-15	37,21	-7,41	10	2,67	Sedimento fluvial	Superficie

Tabla 5.14. Perfiles de las muestras recogidas en el río Guadiana [Delgado *et al.*, 2011].





Fig 5.18. Zona de muestreo en el estuario del río Guadiana.

- ***Tratamiento y concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  en las muestras***

El tratamiento utilizado para estas muestras se corresponde con el ya explicado en el capítulo anterior (capítulo 4, apartado 4.3). En resumen.

Se tomaron dos alícuotas de aproximadamente 1 g cada una por cada muestra. Realizamos una primera lixiviación con acetato sódico/ácido acético y una segunda con hidrocloreuro de hidroxilamina (HH). Con la adición  $^9\text{Be}$  portador, la disolución es introducida en resinas cromatográficas, aniónica y catiónica respectivamente. Añadimos a la disolución Fe y posteriormente coprecipitamos el Be y Fe con  $\text{NH}_3$ , calcinando la muestra en horno a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora obteniendo el  $\text{BeO}$  final. Mezclamos el Be con 4 mg de Nb y lo introducimos en el cátodo para su posterior medida en SARA.

Los ratios obtenidos fueron corregidos por el estándar  $^{10}\text{Be}$ -01-5-1 de valor nominal  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 2,709 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi *et al.*, 2007] y por el valor fondo del blanco de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = (5,39 \pm 1,34) \times 10^{-14}$ . Los resultados para los ratios y concentraciones obtenidos de la medida de las muestras, son los valores medios para las dos alícuotas (Tabla 5.12). Las medidas de  $^{10}\text{Be}$  se realizó con un voltaje del terminal de 1 MV, llevando el haz hasta el absorbente pasivo en estado de carga +1 y +2 al detector, después del absorbente. Las incertidumbres en los resultados de las concentraciones del  $^{10}\text{Be}$  se encuentran en torno a un 3%.



Muestra	Masa (g)	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-12}$ )	$^{10}\text{Be}$ ( $10^7$ atm/g)
CARR 4	1,0028	$2,48 \pm 0,31$	$3,99 \pm 0,11$
CARR 15	1,0033	$3,32 \pm 0,24$	$5,50 \pm 0,12$
CAN 1	1,0037	$3,29 \pm 0,36$	$5,39 \pm 0,12$
BRU 2	1,0022	$2,75 \pm 0,18$	$4,47 \pm 0,11$
S-4	1,0007	$1,74 \pm 0,17$	$2,73 \pm 0,10$
S/00/5	1,0008	$2,56 \pm 0,16$	$4,21 \pm 0,11$
S/00/12	1,0031	$2,07 \pm 0,24$	$3,32 \pm 0,10$
S/00/15	1,0065	$1,59 \pm 0,25$	$2,49 \pm 0,10$

Tabla 5.15. Valores medios obtenidos para ratios  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  y para la concentración del isótopo  $^{10}\text{Be}$  (átomos/g) en muestras de sedimentos del río Guadiana.

- *Cálculo de la tasa de denudación para las muestras del río Guadiana*

Para el cálculo de la tasa de denudación de  $^{10}\text{Be}$  meteórico adsorbido en sedimentos de río seguimos los estudios realizados por J. K. Willenbring y F. Von Blanckenburg, 2010, los cuales ofrecen una ecuación para el cálculo de la tasa de denudación.

Esta aplicación para  $^{10}\text{Be}$  meteórico adsorbido a sedimentos sigue la misma aproximación usada en las aplicaciones de  $^{10}\text{Be}$  producido “in situ” donde la producción de radionúclidos cosmogénicos en una cuenca iguala eventualmente la exportación de los radionúclidos de una cuenca a través de la erosión del sedimento.

Esta aproximación se basa en las ecuaciones para el cálculo del inventario de  $^{10}\text{Be}$ , concentración de  $^{10}\text{Be}$  a una profundidad dada (Eq. 5.2) y la distribución de  $^{10}\text{Be}$  con la profundidad (Eq. 5.3) [Willenbring *et al.*, 2010]:

$$I(t) = \int_z^0 N(z) \rho dz \quad (5.2)$$

$$N(z) = N_{surf} e^{-zk} \quad (5.3)$$

donde  $N(z)$  (átomo/g) es la concentración a profundidad  $z$  (cm),  $N_{surf}$  es la concentración en superficie,  $\rho$  la densidad y  $k$  un coeficiente de adsorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) describiendo el descenso de los radionúclidos con la profundidad.

Assumiendo que el flujo atmosférico de  $^{10}\text{Be}$ ,  $Q(t)$  (átomo/ $\text{cm}^2$  año), en un lugar dado es conocido y fluctúa con el tiempo mediante, por ejemplo las variaciones del campo magnético, entonces el inventario del suelo relaciona la edad del suelo,  $t$ , la tasa de denudación (pérdida de  $^{10}\text{Be}$  de la superficie del suelo), y la desintegración radioactiva:

$$\frac{d}{dt} I(t) = -\lambda I(t) - N_{surf}(t) \rho E(t) + Q(t) \quad (5.4)$$

donde  $\lambda$  es la constante de desintegración radioactiva del  $^{10}\text{Be}$ ,  $E(t)$  es la tasa de denudación de la superficie (cm/año) que puede variar con el tiempo. Utilizaremos estas tres ecuaciones para obtener la tasa de denudación.

Teniendo en cuenta que no podemos medir el inventario de la cuenca, ya que no se puede medir directamente de un sedimento en superficie, se obtendrá una ecuación para la tasa de denudación dado un flujo y la concentración de  $^{10}\text{Be}$  medido en la superficie. Las asunciones que se siguen son:

1. La concentración de  $^{10}\text{Be}$  en la superficie se puede medir.
2. El flujo de  $^{10}\text{Be}$  es conocido y estable en una escala de tiempo grande.
3. El sistema está en estado estacionario, lo que significa que el  $^{10}\text{Be}$  perdido a través de la erosión y decaimiento desde el sistema por unidad de tiempo es igual al que entra mediante el flujo atmosférico.
4. La tasa de denudación permanece aproximadamente constante en una escala de tiempo relevante.

Obteniéndose finalmente la siguiente aproximación para el cálculo de la tasa de denudación.

$$E = \frac{Q}{\rho N_{surf}} \quad (5.5)$$

tal que la tasa de erosión es aproximadamente proporcional a el flujo local dividido por la concentración en la superficie [Lauer *et al.*, 2010; Willenbring *et al.*, 2010].

Con la ecuación 5.5, calcularemos una estimación de la tasa de denudación como el valor medio anual de la tasa de denudación para todas las muestras, utilizando el valor medio anual del flujo total para todo el año 2008. Los datos del flujo de deposición de  $^{10}\text{Be}$  son ofrecidos por Ulla Heikkilä (Australia Natural Science and Technologic Organisation, ANSTO, Australia). Los datos se corresponden con el flujo de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en ( $\text{atm}/\text{cm}^2 \cdot \text{año}$ ) obtenidos por el Modelo de Circulación General (*General Simulation Model*) ECHAM5-HAM para  $^{10}\text{Be}$ , el cual nos da el valor medio mensual para el río Guadiana para el año 2008, utilizando las coordenadas  $37^{\circ}10'12''$  N y  $7^{\circ}23'37''$  W [Heikkilä *et al.*, 2013], en la desembocadura del río.

Mes 2008	Flujo de deposición $^{10}\text{Be}$ meteórico ( $10^5$ átomos/cm <sup>2</sup> /año)
Enero	5,85
Febrero	10,32
Marzo	14,32
Abril	11,47
Mayo	19,49
Junio	9,07
Julio	1,35
Agosto	0,33
Septiembre	0,79
Octubre	7,96
Noviembre	3,47
Diciembre	13,28
<b>Valor medio</b>	<b>8,14 ± 6,02</b>

Tabla 5.16. Valores de los flujos de deposición aportados por U. Heikkilä, obtenidos por simulación ECHAM5-HAM para el río Guadiana [Heikkilä *et al.*, 2013].

La variación de los valores ofrecidos de cada flujo de deposición, hace que la incertidumbre obtenida en el cálculo del valor medio sea alta.

- **Obtención del valor del flujo de deposición de  $^{10}\text{Be}$  en aguas de lluvia**

Por otro lado, antes de realizar el cálculo de la tasa de denudación, hemos comprobado la concordancia del valor aportado a partir de la simulación ECHAM5-HAM realizada por U. Heikkilä [Heikkilä *et al.*, 2013], calculando nuestro propio valor de flujo de deposición a partir de valores reales de medidas de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  realizadas en aguas de lluvia.

En 2006 se realizaron medidas de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en aguas de lluvia por parte de [Ruíz-Gómez, 2007]. Las muestras fueron recogidas en el tejado de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla durante ese año. El sistema diseñado para la recogida de muestras dispone de un bidón de unos 25 litros de capacidad conectado a un embudo de 1 m<sup>2</sup> de superficie. Las muestras representan las primeras lluvias de cada mes. Después de la recogida de las muestras se añaden a las mismas 10 ml de HNO<sub>3</sub> por cada 25 ml de agua (pH ~ 2-3), con el fin de evitar la formación de organismos y a su vez la obtención de Be<sup>+2</sup> en disolución, facilitando así su retención en la columna de intercambio iónico. Para el caso en el que no haya habido precipitaciones en un periodo determinado de recogida de muestra, se limpió toda la superficie del embudo con 5 litros de agua destilada, arrastrando así todo el  $^{10}\text{Be}$  correspondiente a la deposición seca. Las muestras fueron tratadas por [Ruíz-Gómez, 2007], a partir de 2 litros de agua.

A partir de los datos obtenidos para la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en las muestras calcularemos el flujo de deposición del  $^{10}\text{Be}$  en la superficie y los compararemos por los ofrecidos por U. Heikkilä para el año 2006 utilizando las coordenadas  $37^{\circ}22'38''$  N y  $5^{\circ}59'13''$  W [Heikkilä *et al.*, 2013], en la ciudad de Sevilla.

Muestra	Precipitación recogida ( $\text{l/m}^2$ )	Días totales de recogida	$^{10}\text{Be}$ ( $10^4$ átomos/g agua)	Flujo de deposición año 2006 ( $10^5$ átomos/ $\text{cm}^2 \cdot \text{año}$ ) Aguas de lluvia	Flujo de deposición año 2006 ( $10^5$ átomos/ $\text{cm}^2 \cdot \text{año}$ ) [Heikkilä <i>et al.</i> , 2013]
Enero 06	25	16	$1,48 \pm 0,19$	$8,42 \pm 1,12$	4,46
Febrero 06	19	16	$4,77 \pm 0,13$	$20,67 \pm 0,56$	12,33
Marzo 06	33	24	$2,39 \pm 0,15$	$11,99 \pm 0,75$	14,49
Abril 06	40	27	$4,81 \pm 0,20$	$26,01 \pm 1,10$	19,07
Mayo 06	11,5	32	$10,10 \pm 0,40$	$13,21 \pm 0,52$	11,86
Junio 06	10	33	N.D.	N.D.	16,88
Julio 06	0*	28	N.D.	N.D.	9,40
Agosto 06	24	36	$2,60 \pm 0,11$	$6,33 \pm 0,27$	4,17
Septiembre 06	24	10	$2,68 \pm 0,16$	$23,48 \pm 1,40$	3,76
Octubre 06	30	21	$1,97 \pm 0,02$	$10,27 \pm 0,47$	13,47
Noviembre 06	40	6	$1,71 \pm 0,10$	$41,6 \pm 2,43$	18,11
Diciembre 06	0*	28	$0,25 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$	12,42
<b>Valor medio</b>				$13,51 \pm 3,04$	$11,70 \pm 5,32$

Tabla 5.17. Flujos de deposición de  $^{10}\text{Be}$  meteórico para los valores de concentración obtenidos por Aarón Ruíz en 2006 y los aportados por U. Heikkilä, obtenidos por simulación con ECHAM5-HAM [Heikkilä *et al.*, 2013]. (\*) Para estos meses no hubo precipitaciones, por lo que el valor de volumen utilizado para realizar los cálculos, serán los 5 litros añadidos para la limpieza del embudo.

Retomando los valores de concentración de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en las muestras de sedimentos del río Guadiana (Tabla 5.15) y realizando el cálculo de la tasa de denudación con la ecuación 5.5 y los valores de densidad dados (Tabla 5.14), obtendremos los siguientes valores de la tasa de denudación.

Muestra	$^{10}\text{Be}$ ( $10^7$ átomos/g)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tasa de denudación ( $10^{-2}$ cm/año) Aguas de lluvia (2006)	Tasa de denudación ( $10^{-2}$ cm/año) [Heikkilä <i>et al.</i> , 2013]
CARR 4	$3,99 \pm 0,11$	2,68	$1,26 \pm 0,29$	$1,09 \pm 0,50$
CARR 15	$5,50 \pm 0,12$	2,68	$0,92 \pm 0,21$	$0,79 \pm 0,36$
CAN 1	$5,39 \pm 0,12$	2,68	$0,94 \pm 0,21$	$0,81 \pm 0,37$
BRU 2	$4,47 \pm 0,11$	2,68	$1,13 \pm 0,26$	$0,98 \pm 0,44$
S-4	$2,73 \pm 0,10$	2,68	$1,85 \pm 0,42$	$1,60 \pm 0,73$
S/00/5	$4,21 \pm 0,11$	2,68	$1,20 \pm 0,27$	$1,04 \pm 0,47$
S/00/12	$3,32 \pm 0,10$	2,68	$1,52 \pm 0,35$	$1,32 \pm 0,60$
S/00/15	$2,49 \pm 0,10$	2,67	$2,03 \pm 0,46$	$1,76 \pm 0,80$
<b>Valor Medio</b>			$1,35 \pm 0,41$	$1,17 \pm 0,36$

Tabla 5.18. Valores de tasas de denudación obtenidas para las muestras de sedimentos del río Guadiana, para los valores de flujos de deposición obtenidos para las muestras de lluvia medidas por Aarón Ruíz y los valores aportados por U. Heikkilä.

Como vemos, la concordancia entre los valores obtenidos de las dos formas es muy similar, lo que ratificará el valor calculado de la tasa de denudación del río Guadiana, tomando el valor de flujo de deposición para la media anual del año 2008, que veremos a continuación.

#### - *Cálculo de la tasa de denudación para el río Guadiana*

Una vez comprobada la validez de la utilización de los valores aportados por U. Heikkilä, en el cálculo de la tasa de denudación en el río Guadiana, utilizaremos los valores del flujo de deposición de  $^{10}\text{Be}$  para el año 2008 (Tabla 5.16), la densidad de cada muestra (Tabla 5.14) y los valores de las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  obtenidos en nuestro laboratorio (Tabla 5.15), aplicados a la ecuación 5.5, obteniendo los siguientes valores de las tasas de denudación.

Muestra	$^{10}\text{Be}$ ( $10^7$ átomos/g)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tasa de denudación ( $10^{-2}$ cm/año) Flujo medio anual 2008	Tasa de denudación ( $10^{-2}$ cm/año) Balance de Sedimentos
CARR 4	$3,99 \pm 0,11$	2,679	$0,76 \pm 0,56$	
CARR 15	$5,50 \pm 0,12$	2,684	$0,55 \pm 0,41$	
CAN 1	$5,39 \pm 0,12$	2,683	$0,56 \pm 0,42$	
BRU 2	$4,47 \pm 0,11$	2,684	$0,68 \pm 0,50$	
S-4	$2,73 \pm 0,10$	2,680	$1,11 \pm 0,82$	
S/00/5	$4,21 \pm 0,11$	2,678	$0,72 \pm 0,53$	
S/00/12	$3,32 \pm 0,10$	2,677	$0,92 \pm 0,68$	
S/00/15	$2,49 \pm 0,10$	2,673	$1,22 \pm 0,90$	
		<b>Valor medio</b>	<b><math>0,82 \pm 0,25</math></b>	<b>1,58</b>

Tabla 5.19 Valores obtenidos para las tasas de denudación para los distintos métodos que se han utilizado en esta experiencia. Método del isótopo de  $^{10}\text{Be}$  y Método del Balance de Sedimentos. La alta incertidumbre en los valores de la tasa de denudación para cada muestra, es debido a la alta incertidumbre del valor del flujo anual (Tabla 5.13).

De acuerdo a la tabla 5.16, la tasa de denudación del estuario del río Guadiana derivado de la medida del isótopo  $^{10}\text{Be}$  en muestras de sedimentos, usando el flujo de deposición anual de  $^{10}\text{Be}$  meteórico corresponde a  $0,82 \pm 0,25 \times 10^{-2}$  cm/año, siendo éste a un factor dos menor al derivado del método del balance de sedimentos ( $1,58 \times 10^{-2}$  cm/año). Sin embargo nuestro valor se encuentra en concordancia, en orden de magnitud, a la tasa de denudación ofrecido por [Lauer *et al.*, 2010], para sedimentos del río Neuse (EEUU), ofreciendo un valor de  $0,3 \times 10^{-2}$  cm/año. Considerando el sistema en estado estacionario, el decaimiento del isótopo despreciable, un valor de flujo de deposición de  $^{10}\text{Be}$  de  $12 \times 10^5$  átomos/cm<sup>2</sup>/año y la ecuación 5.5.

Hemos usado la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en muestras de sedimentos para estimar la tasa de denudación en la cuenca de drenaje del río Guadiana, en un tiempo de escala de miles de años y a su vez también se ha estimado la denudación utilizando el método de balance de sedimentos, estimando la descarga de sedimento fluvial en el océano de  $1,02 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/año. De acuerdo a los resultados preliminares, la tasa de sedimentación de entrada desde la cuenca de drenaje fue de  $1,06 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/año y la tasa de denudación aproximadamente de  $1,58 \times 10^{-2}$  cm/año (dato sin corregir), derivado del método del balance de sedimentos, siendo éste compatible al obtenido en el río Miñor por [Perez-Arlucea *et al.*, 2005], estimado también por el método de balance de sedimentos. La diferencia entre los valores obtenidos en ambos métodos, método del balance de sedimentos y analizando la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en sedimentos del río, puede ser parcialmente atribuido a la retención de grandes volúmenes de sedimento fluvial por los embalses a lo largo del río Guadiana en los últimos 50 años. Como el caudal del río Guadiana ha sido altamente regulado durante este periodo, las recientes estimaciones de la descarga de sedimento fluvial en el océano no es representativo del periodo pre-antropogénico. Por lo tanto, las tasas de denudación del río Guadiana derivado de la medida del radionúclido  $^{10}\text{Be}$ ,  $0,82 \pm 0,25 \times 10^{-2}$  cm/año, puede ser congruente con los obtenidos por el balance de sedimento sólo después de corregir por atenuación de la descarga de sedimento causado por los embalses, llegando a un valor de  $1,58 \times 10^{-2}$  cm/año. Finalmente, se requieren realizar más estudios para estimar la denudación del estuario del Guadiana usando el balance de sedimentos y la concentración de  $^{10}\text{Be}$  meteórico. Sería interesante realizar un estudio para estimar la retención anual total de sedimentos detrás de los embalses y diques situados en el río Guadiana.

No existen datos en la literatura del cálculo de la tasa de erosión utilizando  $^{10}\text{Be}$  meteórico en sedimentos de superficie, a excepción del aportado por [Lauer *et al.*, 2010], pero podemos encontrar muchos estudios que realizan el cálculo de la tasa de denudación con  $^{10}\text{Be}$  “in situ”, medido en cuarzo.

Tipo de Muestra	Isótopo	Tasa de denudación /erosión ( $10^{-2}$ cm/año)	Localización	Referencia
Sedimentos río Beni	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$4,55 \pm 0,06$	Andes, Bolivia	[Wittmann <i>et al.</i> , 2009]
Sedimentos río Mamoré	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$9,5 \pm 4,4$	Andes, Bolivia	[Wittmann <i>et al.</i> , 2009]
Sedimentos macizo Ecrins-Pelvoux	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$6,33 \pm 0,76$	Alpes, Francia	[Delunel <i>et al.</i> , 2010]
Sedimentos cuenca Altiplano	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$0,09 \pm 0,01$	Andes, Bolivia	[Hippe <i>et al.</i> , 2012]
Sedimentos río Napo	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$3,14 \pm 0,42$	Andes, Perú-Ecuador	[Wittmann <i>et al.</i> , 2011]
Sedimentos río Lanyang	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$18,8 \pm 2,0$	Taiwan, China	[Siame <i>et al.</i> , 2011]
Sedimentos río Ganga	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$9,86 \pm 0,89$	Himalaya, India	[Lupker <i>et al.</i> , 2012]
Sedimentos	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$0,60 \pm 0,07$	Montañas Rwenzori, Uganda	[Roller <i>et al.</i> , 2012]
Sedimentos río Piura	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$1,14 \pm 0,15$	Andes, Perú	[Abbühl <i>et al.</i> , 2010]
Terrazas río Miño	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$0,009 \pm 0,001$	España	[Viveen <i>et al.</i> , 2012]
Sedimentos Cordillera Bética	$^{10}\text{Be}$ “in situ”	$0,63 \pm 0,12$	España	[Bellin <i>et al.</i> , 2014]
Sedimentos río Neuse	$^{10}\text{Be}$ “Meteórico”	0,3	E.E.U.U.	[Lauer <i>et al.</i> , 2010]
Sedimentos río Guadiana	$^{10}\text{Be}$ “Meteórico”	$0,82 \pm 0,15$	España	Este trabajo

**Tabla 5.20** Variabilidad de la tasa de denudación/erosión obtenidas en diferentes estudios con  $^{10}\text{Be}$  “in situ” y comparación con el obtenido con  $^{10}\text{Be}$  “meteórico”, en este trabajo.

La variabilidad entre los datos obtenidos por diferentes autores en diferentes puntos de la Tierra es altamente notable (Tabla 5.20). Para explicar estas diferencias, hemos de entender las variaciones en los diferentes terrenos en los que han sido recogidas las muestras (longitud, latitud, altura, nieve, lluvias...), lo que sin duda influye en la producción de  $^{10}\text{Be}$  en cuarzo y en la tasa de denudación. Sin embargo si observamos los valores dados aportados por Bellin 2014, para la tasa de denudación en la parte oeste de la Cordillera Bética, vemos que los valores son muy similares a los obtenidos para  $^{10}\text{Be}$  meteórico en el río Guadiana, en este trabajo. Por lo que podemos pensar que la estimación realizada en este trabajo se puede comparar con los valores obtenidos en localizaciones cercanas.

## 5.5.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de interés en la industria nuclear

El material contaminado utilizado en la industria nuclear es posteriormente almacenado en el almacén de residuos nucleares de media y baja actividad del Cabril (Córdoba), por parte de ENRESA (empresa pública encargada de su gestión en España). Estos materiales han de ser analizados para tener un total conocimiento de los radioisótopos contenidos en los mismos. Las medidas de estos radioisótopos son realizadas con diferentes tipos de técnicas, pero para los

radioisótopos de periodo de semidesintegración grande es necesario el uso de la Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS).

Desde hace varios años, existen proyectos de colaboración para la aplicación de la técnica de AMS a la medida de la actividad de radionúclidos de periodo de semidesintegración grande, como son  $^{129}\text{I}$  y otros radionúclidos como  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ , en muestras de residuos radiactivos entre ENRESA y el CNA. El objetivo fundamental es mejorar la caracterización de los mismos ya que las técnicas utilizadas por ENRESA no permiten, para algunos radionúclidos de este tipo, realizar una medida precisa de su actividad sino, en la mayoría de los casos, fijar límites de detección que suelen ser relativamente altos. La clasificación de los residuos nucleares según la normativa actual incluye condiciones sobre la cantidad de radionúclidos de periodo de semidesintegración grande que pueden estar presentes en cada uno de los tipos fijados. Dado que el destino final de los mismos está determinado por el tipo al que pertenezca, es crucial obtener la mejor caracterización posible de los isótopos radiactivos presentes en ellos.

Las centrales PWR, disuelven ácido bórico en el agua del reactor, es posible que ese boro añadido sea activado a  $^{10}\text{Be}$  por reacción neutrónica o incluso la producción de  $^{10}\text{Be}$  pudiera ser por reacción de espalación el oxígeno del agua (José Luis Leganés, ENRESA). También, el agua utilizada tanto en las piscinas de almacenamiento, como en el agua de refrigeración del sistema primario y secundario del reactor, el  $^{10}\text{Be}$  puede ser producido.

Elemento Blanco	Reacción Nuclear
<b>B</b>	$^{10}\text{B} (n,p)^{10}\text{Be}$
<b>O</b>	$^{16}\text{O}(n,4p3n)^{10}\text{Be}$
	$^{16}\text{O}(p,5p2n)^{10}\text{Be}$

Tabla 5.21. Posibles reacciones nucleares para la producción de  $^{10}\text{Be}$  en el agua.

Estas aguas han de ser limpiadas y descontaminadas para su posterior entrada en la central, para ello se utilizan diversas resinas en diversos puntos de la refrigeración o son utilizadas para el estudio de nuevos materiales de adsorción selectiva de isótopos radiocactivos, los cuales han de ser analizados. Estos materiales de adsorción selectiva, son principalmente diseñados para la adsorción selectiva de  $^{129}\text{I}$  y otros radionúclidos. Estos materiales pueden ser partícipes de la adsorción de  $^{10}\text{Be}$ , cuando las aguas contaminadas, se ponen en contacto con éstos. Para el caso de que estos materiales de adsorción selectiva o las resinas sean capaces de adsorber el  $^{10}\text{Be}$ , han de ser analizados para conocer su concentración y actividad y sobre todo la diferencia entre la producción de este radionúclido en la industria nuclear y la naturaleza.

Por este motivo se han llevado a cabo la medida de  $^{10}\text{Be}$  en resinas intercambiadoras de iones utilizados en centrales nucleares y en materiales de adsorción selectiva como son dawsonitas e hidrotalcitas.



### 5.5.1.- $^{10}\text{Be}$ en resinas intercambiadoras de iones de centrales nucleares

En las centrales nucleares se producen, entre otros, desechos radioactivos de media y baja actividad, por contaminación de diversos materiales con radionucleidos producidos por fisión y activación en el reactor o liberados de las superficies del combustible o de las vainas. Éstos se liberan a las distintas aguas del sistema, produciendo desechos líquidos activos en los refrigerantes primario y secundario, piscina de almacenamiento del combustible, desagües, agua de lavado y fugas de agua. Las operaciones de descontaminación de reactores también producen desechos líquidos como resultado de las actividades de mantenimiento de las tuberías y del equipo de la central. Estos contienen en general componentes radioactivos solubles e insolubles (productos de fisión y de corrosión) y sustancias no radiactivas. Para el tratamiento de este tipo de desechos se utilizan cuatro procesos técnicos: evaporación; precipitación/floculación química; separación en fase sólida; y resinas de intercambio de iones. Una vez que los desechos radioactivos líquidos se han tratado se producen otro tipo de desechos denominados sólidos húmedos, comprendiendo diversas clases de resinas intercambiadoras de iones agotadas, medios filtrantes y fangos.

Las resinas intercambiadoras de iones constituyen la fracción más significativa de estos desechos. Se aplican ampliamente en el tratamiento de efluentes líquidos en centrales nucleares como son la depuración de los circuitos primario y secundario de refrigeración en reactores de agua, el tratamiento del agua de la piscina de almacenamiento del combustible, y la depuración de condensados tras la evaporación. Los procesos de intercambio de iones se aplican utilizando un lecho fijo de material intercambiador de iones colocado en una columna a través de la cual pasa el efluente contaminado. Las resinas intercambiadoras de iones se someten posteriormente a acondicionamiento (solidificados), almacenamiento y evacuación de la central, se eliminan como concentrados de desechos y finalmente almacenados por ENRESA, en El Cabril, Córdoba. El objetivo principal de los métodos de tratamiento es la descontaminación de los desechos líquidos hasta tal grado que el volumen total descontaminado de desechos acuosos pueda liberarse al medio ambiente o reciclarse [Efrenkov, 1989].

De las muestras recibidas en nuestro laboratorio se tomaron 3 de ellas para llevar a cabo la comprobación de la posibilidad de la medida de  $^{10}\text{Be}$  en este tipo de muestras. Las muestras corresponden a desechos de resinas pertenecientes a las centrales nucleares José Cabrera (actualmente en desmantelamiento) y Cofrentes (DJ, JC y Co). Como el  $^{10}\text{Be}$  debe estar adherido a la muestra se optó por realizar el mismo tratamiento que a sedimentos (capítulo 4, apartado 4.3) y utilizado en el apartado anterior para las muestras del río Guadiana. Las muestras se midieron en SARA durante una hora a un valor del terminal de 1 MV, normalizando los valores de ratios obtenidos con estándar  $^{10}\text{Be}$ -01-5-1 de valor nominal  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 2,709 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi *et al.*, 2007] y con un valor de ratio del blanco de  $(3,65 \pm 0,37) \times 10^{-14}$ , consiguiendo una incertidumbre en los resultados de un 10%. Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla.

MUESTRA	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-12}$ )	Masa Muestra (g)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^7 \text{ atm/g}$ )	Actividad ( $\mu\text{Bq/g}$ )
R-DJ-13-01	$1,04 \pm 0,03$	1,01	$1,61 \pm 0,17$	$0,25 \pm 0,03$
R-Co-13-02	$7,67 \pm 0,12$	1,00	$12,7 \pm 1,3$	$2,01 \pm 0,20$
JC-12-01	$41,39 \pm 0,64$	1,01	$67,6 \pm 6,9$	$10,7 \pm 1,1$

Tabla 5.22. Concentraciones y actividades medidas en resinas aportadas de ENRESA.

En este tipo de muestra se miden las actividades de una gran cantidad de isótopos, para así proceder a su posterior almacenamiento en El Cabril. Comparando nuestros valores de actividad con el resto de isótopos medidos por otras técnicas.

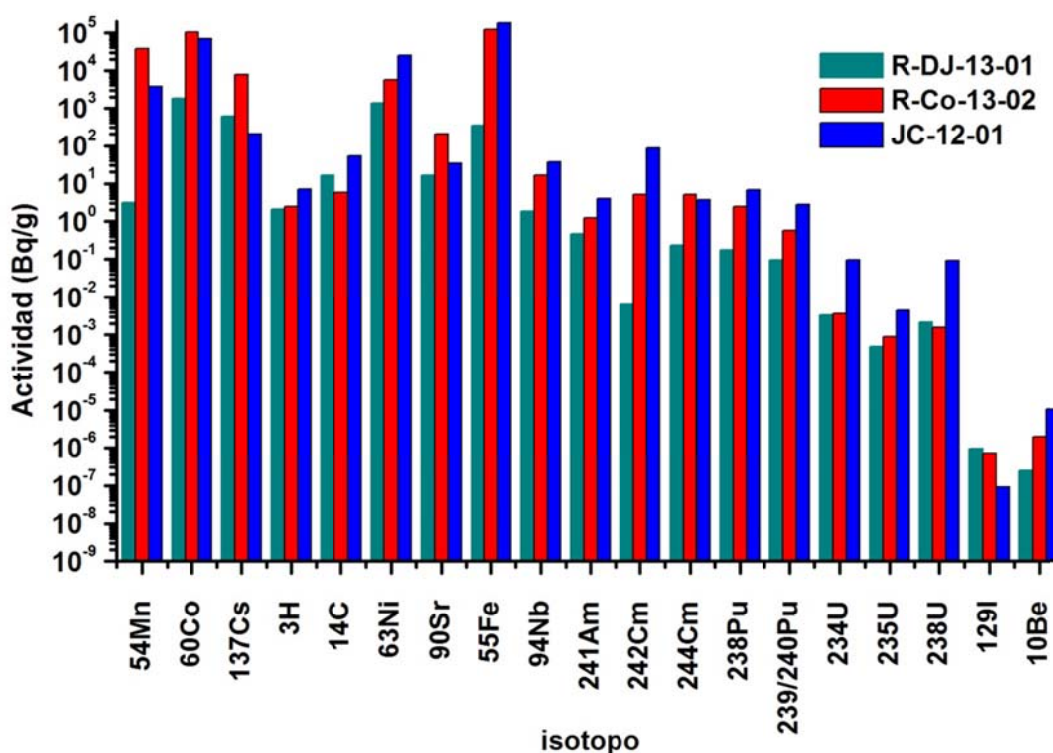


Fig. 5.19. Actividades (Bq/g) de los diferentes radionúclidos en las muestras de resina analizadas.

Existe una gran diferencia entre la actividad de los isótopos que normalmente son medidos en este tipo de muestras y el  $^{10}\text{Be}$ . Sin embargo es importante obtener la medida de la actividad de este radioisótopo debido a su alto periodo de semidesintegración para su almacenaje.

	MUESTRA	$^{10}\text{Be}$ ( $10^6$ atm/g)	Actividad ( $\mu\text{Bq/g}$ )
Resinas Central Nuclear ( $^{10}\text{Be}$ “adsorbido”)	R-DJ-13-01	$16,09 \pm 1,69$	$0,25 \pm 0,03$
	R-Co-13-02	$127,05 \pm 13,10$	$2,01 \pm 0,21$
	JC-12-01	$676,40 \pm 69,68$	$10,7 \pm 1,1$
Sedimentos río Guadiana ( $^{10}\text{Be}$ “Meteórico”)	CARR 4/0	$39,92 \pm 1,08$	$0,63 \pm 0,02$
	CARR 15/0	$54,99 \pm 1,20$	$0,87 \pm 0,02$
	CAN 1/0	$53,85 \pm 1,20$	$0,85 \pm 0,02$
	BRU2/0	$44,65 \pm 1,10$	$0,71 \pm 0,02$
	S-4	$27,28 \pm 0,98$	$0,43 \pm 0,02$
	S/00/5	$42,15 \pm 1,08$	$0,67 \pm 0,02$
	S/00/12	$33,20 \pm 1,02$	$0,52 \pm 0,02$
	S/00/15	$24,94 \pm 0,97$	$0,39 \pm 0,02$
Muestras cuarzo CENIEH ( $^{10}\text{Be}$ “in situ”)	75AP2	$0,10 \pm 0,02$	$(2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
	75AP3	$0,39 \pm 0,03$	$(6 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
	75AO4	$0,57 \pm 0,06$	$(9 \pm 1) \times 10^{-3}$
	45PO2	$0,62 \pm 0,17$	$(10 \pm 3) \times 10^{-3}$
	45PO3	$0,56 \pm 0,05$	$(9 \pm 0,7) \times 10^{-3}$
	RAN 00	$0,18 \pm 0,02$	$(3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
	RAN 01	$0,21 \pm 0,02$	$(3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
	RAN 02	$0,45 \pm 0,03$	$(7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
	RAN 03	$0,68 \pm 0,18$	$(11 \pm 3) \times 10^{-3}$
	RAN 04	$1,56 \pm 0,08$	$(25 \pm 1) \times 10^{-3}$
RAN 05	$2,63 \pm 0,13$	$(42 \pm 2) \times 10^{-3}$	

Tabla 5.23. Valores de las actividades en Bq/g para las resinas estudiadas y comparadas con las actividades de las muestras medidas de sedimentos y cuarzo en este trabajo.

En la tabla anterior podemos observar los niveles de actividad ( $\mu\text{Bq/g}$ ) que alcanzan estas muestras de resinas con respecto a  $^{10}\text{Be}$ . Estos niveles son comparables a los medidos para el caso de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en sedimentos del río Guadiana para la muestra R-DJ-13-01, aunque la concentración para las muestras R-Co-13-02 y JC-12-01 vemos que las concentraciones son mayores que para los sedimentos llevando a unos valores de actividad de uno y dos órdenes de magnitud mayor que para las muestras de sedimentos y para R-DJ-13-01. Comparando los valores de actividad de las resinas con los correspondientes a los obtenidos para  $^{10}\text{B}$  in situ en las muestras de cuarzo, vemos que los valores de las resinas, están muy alejados de estos obteniendo entre 3 y 6 órdenes de magnitud mayores de actividad.

Se ha realizado la medida de  $^{10}\text{Be}$  en resinas intercambiadoras de iones, utilizadas para la purificación de aguas residuales de centrales nucleares. Los valores de concentración observados son comparables a los obtenidos de muestras de la naturaleza, concretamente a los valores medidos de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en sedimentos del río Guadiana y muy superiores a los obtenidos para muestras de cuarzo. Las actividades obtenidas son muy inferiores a las actividades para otros isótopos, que son medidos con regularidad en este tipo de muestras con otras técnicas. Aun así debido a que se trata de un radionúclido de periodo de semidesintegración grande, su seguimiento debe de ser requerido.

### 5.5.2.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de dawsonitas de Cu y Ag e hidrotalcitas

Las **dawsonitas** son minerales de arcilla cristalinas presentes en la naturaleza como alúmino carbonato hidróxido de sodio,  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  [Stoica G., 2010; Yalfani *et al.*, 2011]. Además

de  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ , se han sintetizado una variedad de compuestos con estructura tipo dawsonita cambiando la naturaleza de los cationes de sodio o aluminio en la estructura reemplazando el Na por  $\text{NH}_4^+$ , obtenemos  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ , aluminio carbonato hidróxido de amonio (AACH), con estructura cristalinas isoestructural y compuestas por las mismas cadenas de  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  como el mineral dawsonita. El AACH ha mostrado una interesante capacidad para incorporar iones metálicos en su estructura conduciendo a materiales tipo dawsonita [Yalfani *et al.*, 2011]. Algunos de los materiales derivados a partir de  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ , es la Cu-dawsonita y la Ag-dawsonita, debido a la incorporación de este metal en la estructura, sintetizado vía coprecipitación de AACH con sales de Cu y Ag, siguiendo las siguientes ecuaciones estequiométricas.[Yalfani *et al.*, 2011].

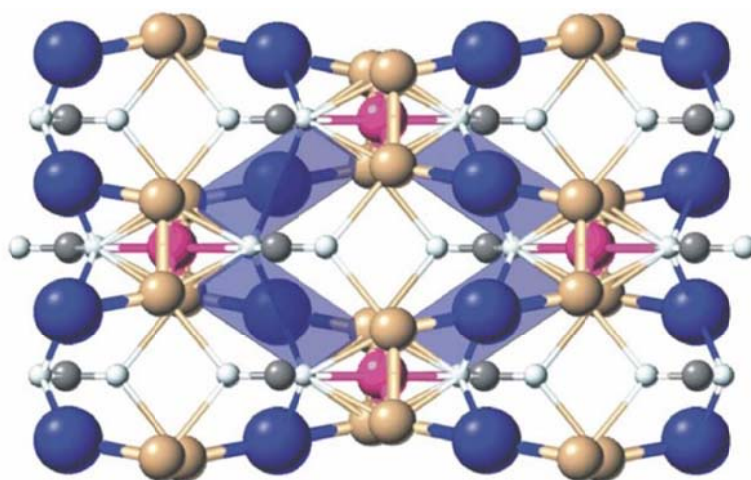


Fig. 5.20. Estructura de dawsonita,  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ . Las esferas azules corresponden a Na, grises a C, blancas a O, púrpuras Al y marrones a H [Stoica G., 2010].

Para las dawsonitas de Cu y Ag, se pretende intercambiar el catión amonio e incorporar el metal Cu o Ag(I) a la estructura, pero se ha comprobado no se incorporan bien a la estructura sustituyendo al catión amonio, si no que finalmente lo que se obtiene es una mezcla de varios compuestos en el sólido, dawsonita por un lado y los compuesto de Cu y Ag, por el otro.

Las **hidrotalcitas** son arcillas aniónicas que se encuentran en la naturaleza, fácilmente de sintetizar en el laboratorio con fórmula empírica  $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2(\text{An}^-)_{n/x}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Son materiales laminares de estructura semejante al hidróxido de magnesio (tipo brucita), en los cuales se han sustituido parte de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes trivalentes  $\text{Al}^{3+}$ , lo que genera un exceso de carga que debe ser compensado por la incorporación de aniones y agua en el espacio interlaminares [Ocaña-Zarceño M.A., 2005]. De manera general, los aniones interlaminares suelen ser carbonatos, pero también son posibles otros (Figura 5.10).

Debido a su particular estructura, este tipo de arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlaminares se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferrocianatos, etc.) o cationes que no son

compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita por ejemplo,  $\text{Mo}^{4+}$  o  $\text{Ir}^{4+}$ . Lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales.

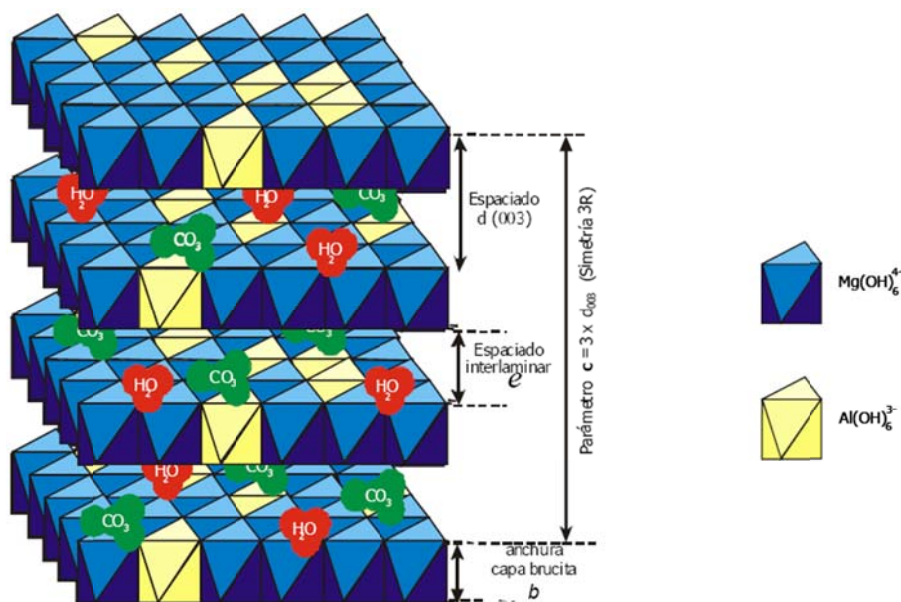
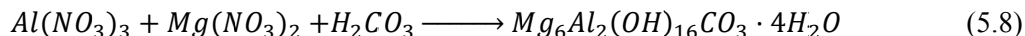


Fig. 5.21. Estructura de la hidrotalcita [Ocaña-Zarceño M.A., 2005].

La hidrotalcita se sintetiza a partir de la siguiente ecuación estequiométrica



Después de su síntesis, la hidrotalcita se calcina a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas en horno obteniéndose una mezcla de óxidos [Iglesias *et al.*, 2014]. Este material reconstruye su estructura previa (la de hidrotalcita) cuando se ponen en contacto con un medio acuoso, se hidrata de nuevo. Durante ese proceso de reconstrucción incorpora a su espacio interlaminar los aniones que haya en el medio. No todos los aniones tienen igual afinidad. Cuanta mayor sea su densidad de carga y más carga tengan, más afinidad tendrán por el espacio interlaminar de la hidrotalcita. Con esta premisa, es lógico no esperar la incorporación de Be en la estructura de la hidrotalcita.

Siguiendo las propiedades de estos compuestos tipo dawsonitas e hidrotalcitas y con el principio de la posibilidad de incorporación de iones en su estructura, se están realizando nuevos estudios por parte de Luís Iglesias y Francisco Medina (Departamento de Ingeniería Química, Universitat Rovira i Virgili) y José Luis Leganés (ENRESA). El objetivo principal de estos estudios, se encaminan en la capacidad de este tipo de compuestos para su utilización como adsorbentes selectivos de  $^{129}\text{I}$  en aguas residuales contaminadas de centrales nucleares. En el CNA se han estudiado la adsorción de muestras de Cu-dawsonitas y Ag-dawsonitas (Cu-DW y Ag-DW) e hidrotalcitas (HT), midiendo la concentración de  $^{129}\text{I}$  en este tipo de muestras y teniendo la posibilidad de que este tipo de adsorbentes puedan incorporar  $^{10}\text{Be}$  en su estructura, se llevaron a cabo los análisis de las mismas.

Las muestras fueron sintetizadas por Luís Iglesias y Francisco Medina (Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) mediante coprecipitación a pH constante [Sato *et al.*, 1988; Cavani *et al.*, 1991; Groppi G., 1994; Yalfani *et al.*, 2011], de las cuales cuatro muestras fueron de

dawsonitas, que denotaremos CuDW-1, CuDW-2, AgDW-1 y AgDW-2 y dos de hidrotalcitas HT-1 y HT-2. Estas muestras fueron sintetizadas como materiales adsorbentes selectivos para, en principio,  $^{129}\text{I}$  de aguas contaminadas pertenecientes a las piscinas de enfriamiento del material combustible, de la central nuclear José Cabrera (España). Los experimentos tuvieron lugar en la central nuclear José Cabrera y constaron del paso a través del material adsorbente de agua contaminada. Para ello se dispuso un sistema, consistiendo de 3 cartuchos rellenos con 5 gramos de material adsorbente cada uno y dispuestos en línea de la siguiente forma CuDw-1-AgDW-1-HT-1 y CuDw-2-AgDW-2-HT-2. El experimento consistió en el paso de 1L de agua de la central con la ayuda de una bomba peristáltica continuamente durante dos días, con un caudal de 3 ml/min, por las dos disposiciones de dawsonitas e hidrotalcitas 1 y 2, atravesando el agua en primer lugar las dawsonitas de Cu y Ag y finalmente la hidrotalcita.

La diferencia entre los dos experimentos estriba en que para el caso de las dawsonitas e hidrotalcitas -2 se realizó una precipitación previa de cationes añadiendo carbonato e hierro, actuando en este sentido como coprecipitante para el Be en el segundo caso. Esto significa que, aparte de lo que se haya precipitado en la etapa de calcinado, se ha introducido un exceso de carbonatos en la disolución y que, en contacto con las hidrotalcitas, este carbonato desplace a otros aniones que haya en el medio como nitrato, cloruro, fosfato, etc. que pudieran haberse adsorbido en el para la HT-1 [Iglesias *et al.*, 2014]. Además de la adsorción de  $^{129}\text{I}$  del agua por parte de los materiales, también se quiso comprobar la capacidad de la separación y adsorción por parte de las hidrotalcitas de Cl y Tc.

Se recibieron seis muestras de los materiales adsorbentes en forma sólida en nuestro laboratorio. Las muestras fueron tratadas en primer lugar para la extracción de  $^{129}\text{I}$  y su medida en SARA, principal objetivo de estas muestras. El sólido restante después de este primer tratamiento fue tratado para la extracción del posible  $^{10}\text{Be}$  presente en la muestra. La extracción del  $^{10}\text{Be}$  en las muestras se llevó a cabo junto a las muestras de resinas intercambiadoras de iones (ver apartado anterior), por lo que el procedimiento radioquímico, tiempo de medida y normalización de los resultados por el estándar y blanco, fueron los mismos.

MUESTRA	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ( $10^{-14}$ )	Masa Muestra (g)	$^9\text{Be}$ Carrier ( $10^{-4}$ g)	$^{10}\text{Be}$ ( $10^5$ atm/g)	Actividad ( $\mu\text{Bq/g}$ )
Dw- Cu 1	$741 \pm 13$	1,0490	2,56	$1200 \pm 120$	$1,82 \pm 0,19$
Dw- Cu 2	$11,98 \pm 0,73$	1,0330	2,58	$7,94 \pm 0,94$	$(1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Dw- Ag 1	$6,65 \pm 0,48$	1,0202	2,55	N.D.	-
Dw- Ag 2	$4,27 \pm 0,40$	1,0263	2,56	N.D.	-
HT- 1	$3,72 \pm 0,39$	1,0067	2,44	N.D.	-
HT- 2	$3,44 \pm 0,41$	1,0011	2,47	N.D.	-

Tabla 5.24. Valores medios obtenidos para muestras de CuDW, AgDw y HT, medidos en SARA.

Las dawsonitas de Ag y las hidrotalcitas, como se esperaba, no adsorben el posible  $^{10}\text{Be}$  que se puede producir en las aguas de la central nuclear, sin embargo para las dawsonitas de Cu si se observa  $^{10}\text{Be}$  adherido a diferentes concentraciones, por lo que este tipo de adsorbentes se podrían utilizar en un futuro como materiales para concentrar el  $^{10}\text{Be}$  producido y su posterior medida por la técnica de AMS. Las concentraciones obtenidas para las dawsonitas de Cu poseen una diferencia entre ellas de 3 órdenes de magnitud, lo que denota la importancia de la

coprecipitación en el agua contaminada con carbonatos e hierro, disminuyendo drásticamente la cantidad de  $^{10}\text{Be}$  adsorbido.

El objetivo principal de este tipo de materiales era la adsorción selectiva de  $^{129}\text{I}$  de aguas contaminadas de centrales nucleares, para la medida de su concentración y actividad. Debido a las posibles producciones de  $^{10}\text{Be}$  en este tipo de aguas, en el Centro Nacional de Aceleradores se tomó la decisión de realizar la posible extracción de este radioisótopo y su medida en AMS. Tras su tratamiento y su medida, se observó que este tipo de material (CuDW), posee la capacidad de adsorción de  $^{10}\text{Be}$  además del radionúclido para las cuales fueron sintetizadas.

La química detrás de la adsorción del  $^{10}\text{Be}$  por parte del material, tiene todavía que ser estudiada y a su vez, sería muy interesante la medida del radioisótopo en las aguas originales antes y después de su puesta en contacto con el material adsorbente, de tal forma que podríamos conocer la capacidad de adsorción de las dawsonitas de Cu para este radionúclido. Aunque queda mucho camino por recorrer en la comprensión de la química de adsorción que nos ocupa y, por otro lado, conocer su capacidad de adsorción, sin duda, podemos afirmar la apertura de una nueva vía de investigación en el CNA y otro tipo de materiales que pueden ser analizados en el centro, además de los ya conocidos.

Gracias a la técnica AMS podemos ofrecer valores de concentración y de actividad precisos para  $^{10}\text{Be}$ , algo imposible para otro tipo de técnicas que pueden llegar a medir isótopos de periodos de semidesintegración grande a niveles de traza en este tipo de muestras. Los valores obtenidos son valorados por ENRESA para su posterior almacenamiento.

## **5.6.- $^{10}\text{Be}$ en muestras de sedimentos marinos y rocas volcánicas**

En el estudio de  $^{10}\text{Be}$  en muestras volcánicas, se ha colaborado con Darío Rodrigues, Andrés Arazi y Guillermo Martí pertenecientes a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA, Av. Gral. Paz, 1499, Buenos Aires, Argentina), y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET, Rivadavia 1917, C.A.B.A., Argentina), en el “Estudio del reciclado de material cortical durante la subducción de la placa de Nazca mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores” (D. Rodrigues, A. Arazi, S. Padilla, G.V. Martí, 2014; Proceeding), trabajo presentado en “E-ICES (International Center for Earth Sciences) X, Buenos Aires, Argentina (2014)”. Nuestra colaboración consistió en la medida de los ratios de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  de las muestras de cenizas volcánicas en SARA, el tratamiento de las muestras, la modelación y análisis de los resultados fueron realizados por Darío Rodrigues. La inclusión de este estudio en este trabajo estriba en la notación de la capacidad del Centro Nacional de Aceleradores en el análisis de este tipo de muestras y su aplicación. A continuación se describirá el estudio realizado por parte de Darío Rodrigues.



### 5.6.1- Estudio del reciclado de material cortical durante la subducción de la placa de Nazca mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Acelerador

Durante la subducción de una placa oceánica por debajo de una placa continental, los sedimentos submarinos acumulados sobre la corteza oceánica pueden sufrir diferentes procesos. Pueden plegarse debido a los esfuerzos compresionales involucrados, pueden ser acretados sobre la placa continental o bien ser subducidos junto con la placa oceánica (Fig. 5.22). En este último caso, parte del material subducido puede ser incorporado a los magmas que se generan por fusión parcial en el manto por debajo del borde continental. El reciclado de material cortical finaliza cuando los magmas se intruyen a lo largo del arco, o bien erupcionan en forma de rocas y cenizas volcánicas.

La zona volcánica sur de los andes se extiende entre los  $33^\circ$  y  $46^\circ$  de latitud sur y es el producto de la subducción de la placa oceánica de Nazca debajo de la placa continental sudamericana [López-Escobar L., 1993]. Este sistema puede ser estudiado utilizando el radionucleido  $^{10}\text{Be}$ , el cual se incorpora a los sedimentos submarinos, que en sedimentos jóvenes se han obtenido valores de hasta  $3 \times 10^9$  [Bourles, 1989], y es subducido junto a los sedimentos e incorporado así en los magmas del manto.

La observación de  $^{10}\text{Be}$  en rocas volcánicas [Tera *et al.*, 1986; Morris *et al.*, 1989] en el orden de millones de átomos por gramo, resultó ser una fuerte evidencia de que los sedimentos submarinos se reciclan durante la subducción de placas tectónicas, ya que este radionucleido no puede provenir del manto terrestre por ser lo suficientemente viejo, en comparación con la semivida del  $^{10}\text{Be}$ , como para que este último haya decaído completamente. Esto lo convierte en una herramienta ideal para estudiar este sistema.

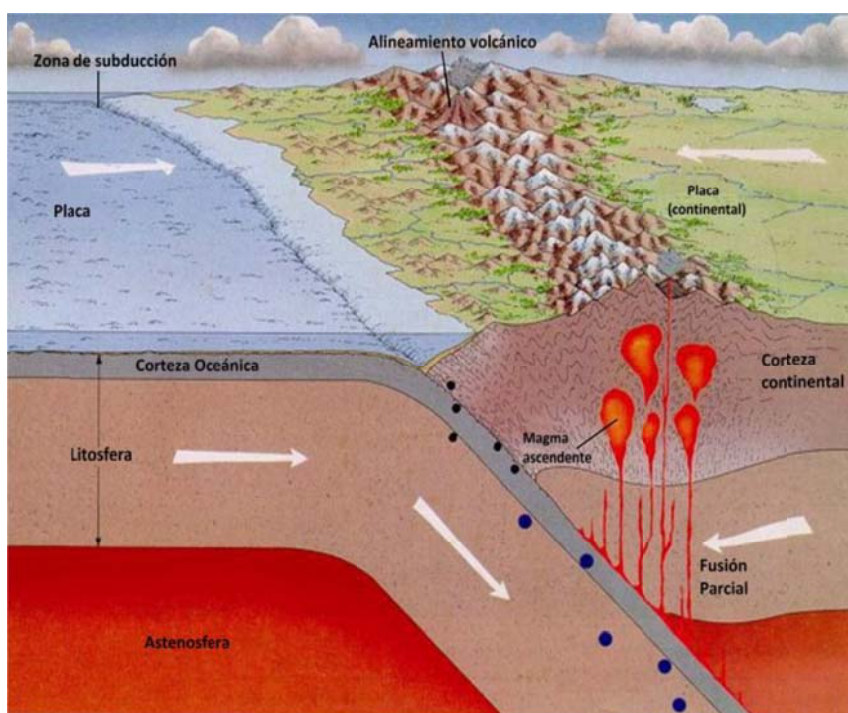


Fig. 5.22 Esquematización de la zona de subducción donde pueden observarse las diferentes componentes involucradas.



El  $^{10}\text{Be}$  fue ampliamente utilizado como trazador de este proceso [Tera *et al.*, 1986; Sigmarsson O., 1998]. Para ello se utilizó el dato de la producción atmosférica y la posterior deposición en los sedimentos de este radionucleido. Se asumió además que la antigüedad de los sedimentos aumenta linealmente con la profundidad y, por lo tanto, disminuye exponencialmente la concentración de  $^{10}\text{Be}$ . Según se evidenció recientemente [Rodrigues *et al.*, 2014], esta hipótesis no se cumple en estas regiones debido a la dinámica de los sedimentos. Hoy en día, gracias a las muestras tomadas por el Ocean Drilling Program (ODP, U.S National Science Foundation, <http://www-odp.tamu.edu/>) durante los últimos veinticinco años es posible realizar mediciones de  $^{10}\text{Be}$  en sedimentos extraídos de más de mil metros de profundidad por debajo del fondo marino [Mix *et al.*, 2003]. Un estudio reciente en el margen convergente de Kurile, Rusia [Dreyer *et al.*, 2010] ha estimado el porcentaje de material reciclado utilizando la concentración en sedimentos submarinos y la observada en rocas volcánicas en la región.

[Hickey-Vargas *et al.*, 2002], han estimado la cantidad de Be y otros elementos que los sedimentos deben aportar para explicar los valores observados en rocas del volcán Villarica (39° 25' S 71° 56' O) y pequeños centros de erupción cercanos, a partir de mediciones de Nd, Th y  $^{10}\text{Be}$ . Para explicar la diferencia en los valores de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  observados entre centros de erupción cercanos entre sí (entre  $1,6 \times 10^{-11}$  y  $4,6 \times 10^{-11}$ ), sugieren la posibilidad de que los magmas sean retenidos en cámaras magmáticas por tiempos del orden de los millones de años antes de entrar en erupción. Sin contar con medidas de  $^{10}\text{Be}$  en sedimentos submarinos sino sólo con la aproximación que resulta de tener en cuenta la deposición anual de este radionucleido en el mar, se estimaron el porcentaje de aporte de material sedimentario durante la subducción entre 35 y 70%.

Uno de los objetivos de este trabajo consiste en determinar, por primera vez, la concentración de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de sedimento submarino de hasta 250 metros de profundidad en la posición de la Triple Juntura Chilena cerca de la fosa donde la placa de Nazca subduce [Rodrigues *et al.*, 2014]. Esto nos permitió determinar el inventario de  $^{10}\text{Be}$  en sedimentos subduciendo debajo de la placa continental a través de mediciones directas. Paralelamente se determinó la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en cenizas de cinco volcanes de la Cordillera de los Andes [Rodrigues D., 2013]. Utilizando esta información en un simple modelo de reciclado de material cortical fue posible establecer cotas para la cantidad de material subducido que participa en la conformación de los magmas y los tiempos involucrados en dicho proceso.

Las muestras volcánicas estudiadas en este trabajo, corresponden a cenizas erupcionadas por los volcanes Peteroa (35° 16' S 70° 34' O; erupción de septiembre de 2010), Qizapu (35° 39' S 70° 45' O; erupción de abril de 1932), Pyehue (40° 35' S 72° 07' O; erupción de junio de 2011), Caiten (42° 49' S 72° 38' O; erupción de mayo del 2008), y Hudson (45° 54' S 72° 58' O, erupción de agosto de 1991), además de una muestra de Intraplaca del Campo de Namor, Huahuel Niyeu, Rio Negro (41° 37' S 70° 06', recolectada en 2008). Las muestras de sedimento submarinos fueron provistas por el ODP y corresponden al Sitio 860, localizado en 45° 53' S 75° 45' O. Este lugar de muestreo es uno de los tres más cercano al volcán Hudson explorado por este programa y se encuentra en la Triple Juntura de la Placa de Nazca, con la Antártica y Continental.



Fig. 5.23 Ubicación geográfica de las muestras utilizadas en este trabajo.

En el caso particular del sitio 860 del ODP, fueron muestreados sedimentos hasta una profundidad de 617,8 metros correspondiendo los más antiguos al plioceno temprano [Behrmann *et al.*, 1992]. El fondo marino en el lugar de muestreo se encontraba a 2146 metros bajo el nivel del mar.

Al extraer el Be de los sedimentos submarinos y las ceniza volcánicas debe tenerse en cuenta en que fracción de la muestra se encuentra el  $^{10}\text{Be}$  de interés. En el caso de los sedimentos submarinos, nos interesa el  $^{10}\text{Be}$  atmosférico adsorbido en la superficie de los granos que conforman la muestra, mientras que en las cenizas volcánicas, el  $^{10}\text{Be}$  atmosférico es el que tenemos que evitar para determinar la concentración de aquel proveniente de los sedimentos ( $^{10}\text{Be}$  reciclado), presente en el interior de cada partícula. Esto se consigue mediante un pretratamiento de la muestra.

Para las muestras de cenizas volcánicas se tomaron 500 miligramos de muestra añadiendo 540 microgramos de portador  $^9\text{Be}$ . Se realizaron tres prelavados en varios medios, primero con agua destilada, el segundo con  $\text{HNO}_3$  25% suprapur y el tercero con HF 10% suprapur. Cada lavado se llevó a cabo en agitación continua con una duración de una hora. Si bien los dos primeros no redujeron la cantidad de muestra, si lo hizo el tercer lavado ya que HF ataca los silicatos que conforman este tipo de muestras. Tanto es así que tras agitar aproximadamente un gramo de muestra durante una hora en 50 ml de solución 10% de HF, aproximadamente el 50% de la muestra fue llevada a solución.

Para la extracción de  $^{10}\text{Be}$  en sedimentos submarinos el pretratamiento fue muy distinto, siendo que en este caso es precisamente el adherido en la superficie de los granos el de nuestro interés. Para ello se realizó una lixiviación utilizando 3 gramos de muestra en una solución de ácido acético colocada en un baño térmico a 90 grados de temperatura durante 8 horas [Feige J., 2013]. De esta manera se llevó a solución un 10% de la muestra para su posterior tratamiento.

Después de los pretratamientos se procedió a la extracción y concentración del Be según el trabajo de Merchel y Herpers [Merschel *et al.*, 1999]. Esta técnica, basada en el uso de columnas de intercambio aniónico y catiónico, cumple además la fundamental función de suprimir en gran medida la presencia de boro.

Las medidas se llevaron a cabo en dos sistemas AMS: SARA, la medida de los ratios de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  de las muestras de cenizas volcánicas y DREAMS (AMS 6 MV, Helmholtz Zentrum Dresden, Rossendorf, Alemania, [Akhmadaliev, 2013]), la medida de los ratios de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  en muestras de sedimentos marinos.

La determinación de la relación isotópica  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  en 7 muestras de sedimento submarino [Rodrigues *et al.*, 2014] nos permitió calcular la concentración de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de sedimento, lo que resultó en valores entre  $50\text{-}700 \times 10^6$  átomos/g. en la Fig 5.24 se presenta un perfil del inventario de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de sedimento, calculado a partir de dichas mediciones. El área en rojo es una medida del  $^{10}\text{Be}$  total que se encuentra en la columna de sedimentos estudiada y puede utilizarse como inventario para calcular una concentración promedio en los primeros 250 metros de profundidad. Sin embargo, los sedimentos acumulados sobre la placa de Nazca en el lugar de muestreo tienen un espesor de 600 metros. Para estimar la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en los restantes 350 metros, utilizamos la información provista por dataciones realizadas con foraminíferos [Behrmann *et al.*, 1992]. Teniendo en cuenta que se espera que la concentración de  $^{10}\text{Be}$  se corresponda con la edad del sedimento según la ley de desintegración, fue posible calcular el  $^{10}\text{Be}$  esperado en los siguientes 350 metros de sedimento (en verde, Fig. 5.24).

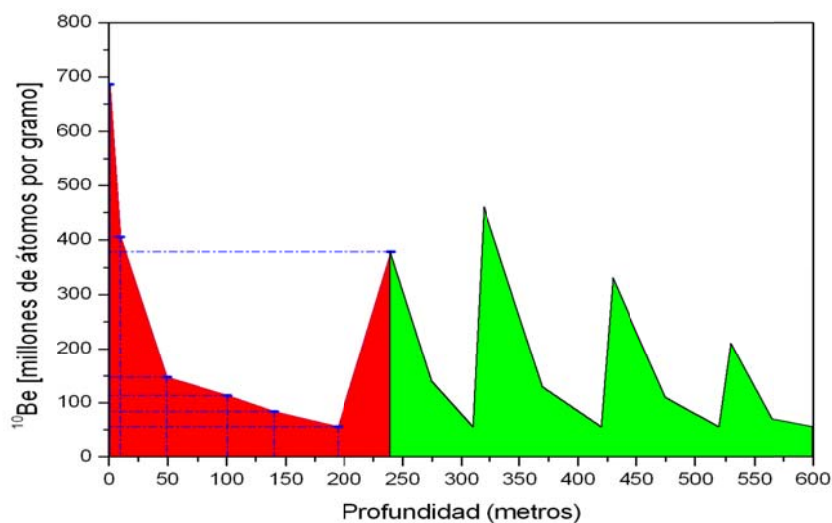


Fig. 5.24. Concentración de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de muestra medida en 7 muestras de hasta 250 metros de profundidad (rojo), y estimada hasta los 600 metros usando información de foraminíferos (verde).

El particular aspecto de este perfil, que decae a tramos pero no en su totalidad, puede explicarse como consecuencia de los esfuerzos compresionales. Capas de sedimentos de aproximadamente 100 metros de espesor, se aplilan unas sobre otras, formando una estructura de capas de edades similares [Behrmann *et al.*, 1992; Rodrigues *et al.*, 2014].

La concentración promedio para toda la columna estudiada corresponde a  $(170 \pm 30) \times 10^6$  átomos/g de sedimento. Constituyendo un valor de referencia para cuantificar la cantidad de  $^{10}\text{Be}$  presente al comienzo del proceso de reciclado.

Para cuantificar el  $^{10}\text{Be}$  presente a la salida del sistema, utilizamos la concentración en las cenizas volcánicas estudiadas cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.25 y Fig. 5.25 en función de la latitud de los volcanes.

Las muestras se midieron en SARA durante una hora a un valor del terminal de 1MV, normalizando los valores de ratios obtenidos con estándar  $^{10}\text{Be}$ -01-5-1 de valor nominal  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 2,709 \times 10^{-11}$  [Nishiizumi *et al.*, 2007] y con un valor de ratio del blanco de  $(3,65 \pm 0,37) \times 10^{-14}$ , consiguiendo una incertidumbre en los resultados de un 15-34%. Los resultados obtenidos se encuentran en la siguiente tabla.

Muestra	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be} (10^{-13})$	$^{10}\text{Be} (10^6 \text{ átomos/g})$
Hudson	$20,07 \pm 3,64$	$44 \pm 15$
Quizapu	$14,98 \pm 3,45$	$40 \pm 9$
Peteroa	$1,17 \pm 0,39$	$14 \pm 8$
Chaiten	$3,51 \pm 1,03$	$20 \pm 3$
Puyehue	$1,75 \pm 0,23$	$6 \pm 1$
Intraplaca	$0,86 \pm 0,16$	$3 \pm 1$

Tabla 5.25 Valores de los ratios  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  obtenidos de la medida en SARA y concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  (átomos/g), en las muestras.

Además de las muestras de cenizas volcánicas, una muestra de basalto de intraplaca fue utilizada como valor de referencia. Como se observa en la Fig. 5.15 es efectivamente esta muestra la que presenta menor concentración de  $^{10}\text{Be}$  por gramo, ya que los sedimentos subducidos no hacen su aporte a la conformación de este basalto (ver ubicación, Fig. 5.23).

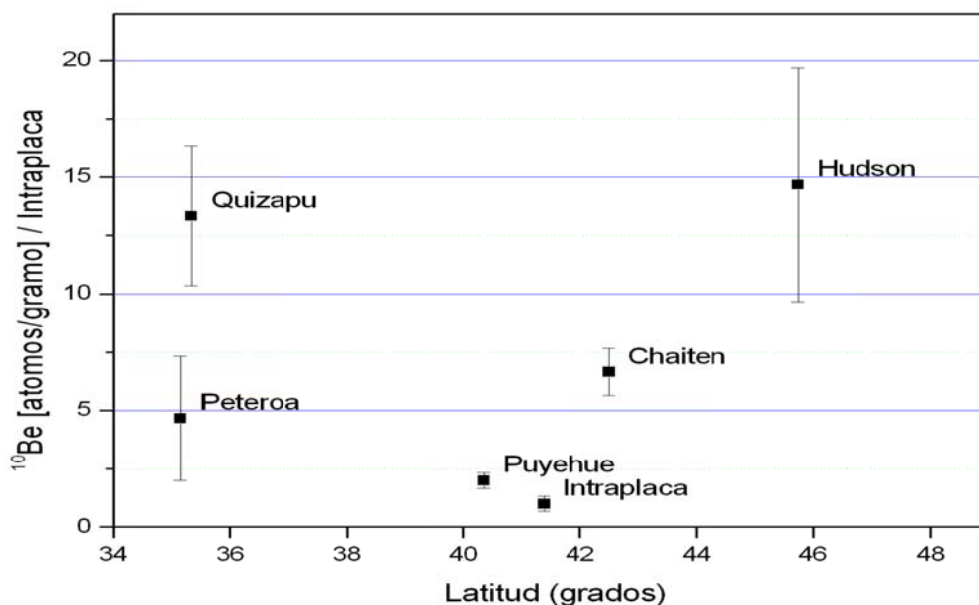


Fig. 5.25. Concentración de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de muestra en las 5 cenizas volcánicas estudiadas normalizadas por la concentración medida en el blanco geológico (muestra de intraplaca), en función de la latitud. Valores sujetos a modificación por corrección del fondo de  $^{10}\text{Be}$ .

Habiendo determinado la concentración media de  $^{10}\text{Be}$  en los sedimentos y conociendo la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en cinco volcanes de la cordillera de los Andes, estamos en condiciones de estimar qué fracción de los sedimentos submarinos que participan en la formación de los magmas de cada uno de ellos.

El modelo más simple para hacerlo consiste en presuponer que todo el sedimento se mezcla durante la subducción y por tanto puede considerarse que ingresa al sistema con una concentración dada por el valor medio ya calculado. Luego de la subducción es altamente probable que el magma del manto, suficientemente viejo como para encontrarse libre de  $^{10}\text{Be}$ , se mezcle con los sedimentos y al hacerlo la concentración por unidad de masa resulte diluida. Además debe considerarse el decaimiento del  $^{10}\text{Be}$  durante el tiempo de reciclado. De esta manera el  $^{10}\text{Be}$  se espera observar en los volcanes se relaciona con el  $^{10}\text{Be}$  presente en los sedimentos según la siguiente ecuación:

$$^{10}\text{Be}_{\text{volcán}} = ^{10}\text{Be}_{\text{sedimento}} \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right) \quad (5.9)$$

donde  $t$  es el tiempo de tránsito desde los sedimentos hasta los volcanes,  $f$  la fracción de  $^{10}\text{Be}$  presente en el material procedente de la erupción por los volcanes, que fue aportada por los sedimentos y  $T_{1/2}$  el periodo de semidesintegración del  $^{10}\text{Be}$ . Si definimos una variable  $R$  como el cociente entre las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  a la salida y a la entrada del sistema, es decir:

$$R = \frac{^{10}\text{Be}_{\text{volcán}}}{^{10}\text{Be}_{\text{sedimento}}} \quad (5.10)$$

Podemos despejar el tiempo de subducción como función de la fracción de  $f$  de  $^{10}\text{Be}$  que participó de la formación de los magmas:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{f}{R}\right) \quad (5.11)$$

El tiempo que le toma al sedimento subducirse debajo de la placa continental puede ser calculado utilizando la velocidad de subducción de la placa de Nazca entre los  $35^\circ$  y  $46^\circ$  ( $7,1 \pm 0,5$  cm/año; [Unavco, 2004]) y la longitud del canal de subducción ( $250 \pm 50$  km, [Martinod *et al.*, 2010]). Esto se corresponde con un tiempo de tránsito de  $3,5 \pm 0,7$  Ma, valor que se encuentra en acuerdo con el estimado por Gill de 3,8 Ma y utilizado por Morris para realizar sus estimaciones [Gill J.B., 1981; Morris *et al.*, 1989].

En base al modelo presentado, graficamos a continuación en la Fig. 5.26, la relación entre el tiempo de reciclado y el aporte porcentual de los sedimentos a los magmas, para cada uno de los volcanes estudiados. En el mismo gráfico incluimos una banda horizontal correspondiente al intervalo asignado al tiempo de subducción para esta zona teniendo en cuenta su incertidumbre, calculado anteriormente en  $3,5 \pm 0,7$  Ma. A partir de la intersección de las curvas y esta banda, determinamos los intervalos para el aporte porcentual de material que hicieron los sedimentos, graficados como bandas verticales. La línea negra correspondiente a la muestra de intraplaca es compatible con un aporte inferior al 8%, el menor de todos los observados como se esperaba.

El hecho de que las cenizas del Quizapu y del Peteroa presenten concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  no compatibles entre sí (Fig. 5.26), no puede atribuirse a una diferencia en la cantidad de material

reciclado ya que los volcanes se encuentran muy cerca uno del otro como para que se evidencien diferencias en el proceso de subducción. Es razonable pensar entonces que sólo la intersección de los porcentajes de aporte sedimentario de estos dos volcanes, entre 68 y 78% aproximadamente, es una buena estimación de esta cantidad. Además, dicho intervalo es compatible con los obtenidos para Chaiten y Hudson.

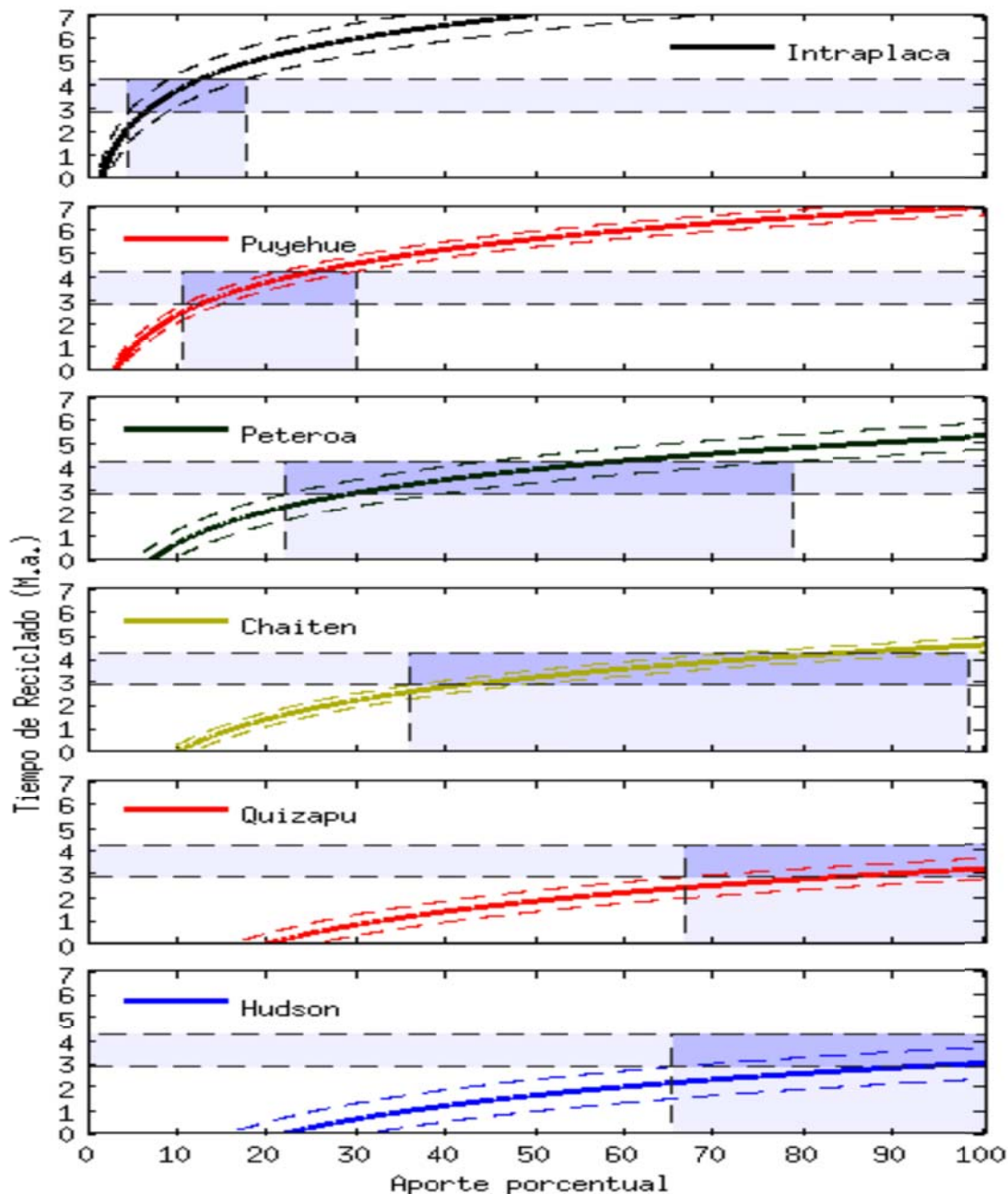


Fig. 5.26. Determinación del porcentaje de sedimento aportado a los magmas de cada uno de los volcanes estudiados en este trabajo utilizando la intersección con el tiempo de subducción.

En cuanto a los valores obtenidos para el Puyehue, podemos recurrir al argumento utilizado por Hickey-Vargas et al., 2001 de tal modo que, probablemente la misma cantidad de material sedimentario haya sido aportado a este volcán durante la subducción y la diferencia en la

concentración de  $^{10}\text{Be}$  quedaría adjudicada al envejecimiento del magma en la cámara antes de entrar en erupción.

A partir de la determinación por medio de la técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) de la relación isotópica  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  en sedimentos submarinos en muestras correspondientes a los primeros 250 metros de profundidad y haciendo uso de datación por foraminíferos de los 350 metros restantes, pudimos determinar un valor de referencia para la concentración media de  $^{10}\text{Be}$  por gramo de sedimento por los  $45^\circ$  de latitud sur sobre la placa de Nazca.

Determinamos también, por medio de la misma técnica, la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en átomos/gramo en cenizas provenientes de los volcanes Petroa, Quizapu, Puyehue, Chatien, Hudson y una muestra de basalto de Intraplaca.

A partir de los valores obtenidos y sobre la base de un simple modelo de subducción, hemos estimado en un valor cercano al 70% la cantidad de material subducido que debe participar en la conformación de los magmas para explicar las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  observadas. Cabe aclarar que este valor es preliminar y podría ser modificado debido a correcciones provenientes del fondo  $^{10}\text{B}$  ó  $^9\text{Be}$  en la región definida en los espectros para  $^{10}\text{Be}$  [Müller *et al.*, 2008]. La concentración medida en las cenizas del volcán Puyehue resultó muy baja como para corresponderse con estos porcentajes de aporte sedimentario, razón por la cual se propuso como explicación el posible envejecimiento del material en cámaras magmáticas antes de su erupción.





# **Capítulo 6**

## **Conclusiones**



# Conclusiones

En esta Tesis Doctoral hemos abordado la determinación de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en muestras naturales mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) de baja energía. En concreto, mediante el uso del sistema de AMS del Centro Nacional de Aceleradores (CNA) basado en un acelerador tándem de tipo Cockcroft-Walton de 1 MV, que llamamos SARA. Resumimos a continuación el trabajo realizado y las principales conclusiones del mismo.

Se han realizado los trabajos de optimización de SARA para la medida de  $^{26}\text{Al}$ . La optimización consistió en: La obtención de las transmisiones de haz después del proceso de stripping, en función de la presión de stripper, para los estados de carga +1 y +3, alcanzando unos valores de transmisión de un 25% y 12% respectivamente; La reproducción de los valores de los ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , de diferentes estándares para los dos estados de carga estudiados, obteniéndose en ambos casos una gran linealidad entre los valores nominales y los medidos en SARA; Se ha estudiado el nivel de fondo respecto a la presión de stripper, obteniéndose unos valores de ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  de  $(2,29 \pm 1,02) \times 10^{-14}$  y  $(3,29 \pm 1,19) \times 10^{-14}$ , para los estados de carga +1 y +3 respectivamente.

Por otro lado se estudió la variación de la corriente, en la zona de baja energía, en función de la matriz metálica con la que se mezcla la muestra, con el objetivo de aumentar la conductividad de la misma. En este caso se realizaron diferentes test con diferentes metales como Fe, Ag, Nb y Ti. A su vez, se han realizado estudios de la corriente en función de la temperatura de calcinación para la obtención final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la posibilidad del uso de coprecipitantes en el proceso radioquímico que se ha desarrollado.

Con todos los datos obtenidos en las diferentes experiencias realizadas podemos concluir que, la mejor opción para medir aluminio en SARA es en estado de carga +1, debido a su mayor transmisión, calcinación de la muestra a una temperatura de 650 °C, homogeneizar la muestra con una matriz de Cu en una proporción átomo/átomo de 1:1, y en el caso de hacer uso de un coprecipitante de la muestra se usaría 250  $\mu\text{l}$  de Fe + 250  $\mu\text{l}$  de Ag.

Para la medida de  $^{10}\text{Be}$ , se ha continuado con los estudios realizados previamente en el Centro Nacional de Aceleradores, realizando las medidas de  $^{10}\text{Be}$  mezclando la muestra con Nb, usando el estado de carga +1 después del proceso de stripping y +2 después del absorbente pasivo, siendo estos estados de carga los que nos ofrecen mayores transmisiones de haz.

Para la preparación de las muestras de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  se han puesto a punto y adaptado a nuestros problemas métodos radioquímicos encontrados en la literatura para la separación secuencial de ambos radionúclidos. En el caso de la preparación de muestras de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en filtros atmosféricos se desarrolló un nuevo método radioquímico específico para esa matriz.

Con la metodología desarrollada anteriormente se han realizado las medidas de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en muestras de cuarzo y filtros de aerosoles, y de  $^{10}\text{Be}$  medidas en muestras de sedimentos del Río Guadiana, así como Dawsonitas, Hidrotalcitas y resinas utilizadas en centrales nucleares.

Para las muestras de rocas y terrazas fluviales aportadas por CENIEH, se han logrado reproducir los valores de las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$ , obtenidas en medidas anteriores de estas muestras en SUERC. Se ha conseguido adaptar el tratamiento de la muestra en nuestro laboratorio y hemos comprobado como los cambios realizados para la purificación del cuarzo, eliminando así el aluminio estable presente en la muestra, nos han ofrecido un mayor ajuste de los resultados obtenidos en nuestro laboratorio con los ofrecidos por SUERC.

Se han extraído y medido  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  de muestras de filtros de aerosoles en la ciudad de Sevilla, aportando nuevos datos de las concentraciones y ratio de los mismos y su correlación con las condiciones climatológicas a lo largo del año 2013. Los datos obtenidos de las concentraciones de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{10}\text{Be}$  en SARA y los descritos en la literatura, y a su vez la comparación de las concentraciones de  $^{10}\text{Be}$  y  $^7\text{Be}$ , comparados también con la literatura, sugieren un aporte extra de  $^{26}\text{Al}$ , probablemente adheridos a las partículas re-suspendidas en la atmósfera proveniente de otros lugares, lo cual provoca un aumento de un orden de magnitud en el valor del ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  a lo descrito en la literatura [Raisbeck *et al.*, 1983; Auer, 2007]. Para este caso se ha diseñado un nuevo procedimiento radioquímico en nuestro laboratorio, para la extracción de los radionúclidos de filtros de aerosoles a medias latitudes, a nivel del mar y en centro urbano.

Se han realizado medidas de  $^{10}\text{Be}$  meteórico en muestras de sedimentos del río Guadiana, para la obtención de la tasa de denudación (erosión) en el estuario, con el modelo aportado por Willenbring and von Blanckenburg, 2010. Se han comparado los valores de deposición en la superficie del  $^{10}\text{Be}$  meteórico, utilizando el modelo ECHAM5-HAM aportados por Heikkilä, 2013 y los calculados a partir de las concentraciones obtenidas por [Ruíz-Gómez, 2007] en aguas de lluvia en la ciudad de Sevilla, comprobando la gran concordancia existente entre los datos aportados por el modelo y las muestras reales, conllevando de esta forma la utilización de los datos de Heikkilä para el cálculo final de la tasa de denudación. El valor obtenido en nuestro estudio se encuentra en gran concordancia con el obtenidos por Bellin et al, 2014, para la tasa de denudación calculado en la Cordillera Bética a partir de  $^{10}\text{Be}$  in situ. Finalmente, objetivo principal del estudio, se ha comparado el valor obtenido con  $^{10}\text{Be}$  meteórico y el ofrecido por D.M.R. Sampath y T. Boski, con el uso del método de balance de sedimentos. La comparación de los dos métodos nos ha ofrecido unos valores comparables, teniendo en cuenta el necesario uso de correcciones para el método del balance de sedimentos, por lo que se tendría que continuar con más medidas de sedimentos de los dos lados del estuario, para el cálculo de  $^{10}\text{Be}$  y un estudio más exhaustivo de la cuenca hidrogáfica del Guadiana, para aportar las correcciones necesarias al método del balance de sedimentos y con ello la obtención de una mayor precisión en el cálculo de la tasa de denudación para ambos métodos.

Las centrales nucleares utilizan resinas intercambiadoras de iones para la limpieza de las aguas contaminadas de la instalación. Estas aguas se contaminan con un gran número de isótopos los cuales son medidos por diferentes técnicas. Para el caso del  $^{10}\text{Be}$ , al igual que para  $^{129}\text{I}$ , es imprescindible el uso de la Espectrometría de Masas de Acelerador para poder medir estos isótopos. En el CNA se mide de forma rutinaria el  $^{129}\text{I}$  en este tipo de muestras, pero no es así hasta ahora para el isótopo  $^{10}\text{Be}$ . En este trabajo se han llevado a cabo las primeras pruebas de la obtención de la concentración de  $^{10}\text{Be}$  en este tipo de muestras con un gran resultado

positivo, lo que abre la puerta a la medida rutinaria de  $^{10}\text{Be}$  en resinas intercambiadoras de iones de centrales nucleares, junto a la medida de  $^{129}\text{I}$ , pudiendo obtener más información de las medidas de las muestras solicitadas por ENRESA.

Luis Iglesias y Fernando Medina llevan a cabo el estudio de las propiedades como adsorbentes selectivos de Dawsonitas e Hidrotalcitas, con el objetivo principal de la adsorción de  $^{129}\text{I}$  de aguas residuales de centrales nucleares. Con esta premisa y suponiendo la posible producción de  $^{10}\text{Be}$  en ese tipo de aguas, se estudió la posibilidad de que este tipo de estructuras pudieran adsorber este isótopo al igual que para  $^{129}\text{I}$ . Teniendo en cuenta la estructura de la Hidrotalcita, esa posibilidad se veía muy reducida pero no así para una posible adsorción en Dawsonitas. El análisis de este tipo de muestras nos llevó a la obtención de un gran resultado para un tipo de Dawsonita, concretamente Dawsonita de Cu, abriéndose una nueva vía de investigación para este tipo de materiales y el aumento del abanico de posibilidades de SARA, en la medida de  $^{10}\text{Be}$  en otro tipo de muestras, además de las ya conocidas.

Se han realizado las medidas de los ratios de  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  en muestras de cenizas volcánicas, en colaboración con CNEA (Argentina). El objetivo de este trabajo, realizado por Darío Rodríguez, es la obtención del porcentaje de  $^{10}\text{Be}$  reciclado de los sedimentos marinos, llegando a un valor estimado cercano a un 70% de material reciclado. Lo que nos ofrece la idea de las amplias aplicaciones que obtenemos con la medida de  $^{10}\text{Be}$  en SARA.



# Conclusions

In this Ph.D. thesis we have afforded the determination of  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  in natural samples by Low Energy Accelerator Mass Spectrometry. Specifically, by using the AMS system of the National Centre for Accelerators (CNA) based on a 1 MV tandem Cockcroft-Walton accelerator. In what follows the main achieved results are described.

The optimization of  $^{26}\text{Al}$  measurement in SARA, the 1 MV of terminal voltage Accelerator Mass Spectrometer at the National Accelerators Centre (CNA) has been carried out. Such optimization was obtained through the followings: the transmission of the beam after the stripping process over the stripper pressure has been measured for both the state of charges +1 and +3, providing transmission values of 25 and 12 % respectively; the reproduction of the ratios  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  of several standards for both charge states have been studied, providing in both cases a good linearity between the nominal ratios and the measured values; the background against the pressure of stripper has been studied, getting  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  ratios values of  $(2,29 \pm 1,02) \times 10^{-14}$  and  $(3,29 \pm 1,19) \times 10^{-14}$ , for the charge states +1 and +3 respectively.

The sample is mixed in a metal matrix with the aim of increase the conductivity of the sample. It was studied the variation of the current in the low energy zone, depending of the metal matrix the sample is mixed with. In this case, several tests were done with different metals like Fe, Ag Nb and Ti. At the same time, tests were performed about the variation of the current against the calcination of temperature to obtain the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  final and the possibility of the use of coprecipitants in the radiochemical procedure developed.

Taking into account all the data which were obtained in different tests, we can conclude that the best choice to measure  $^{26}\text{Al}$  from samples in SARA is in charge state +1 (because the transmission is higher than in the charge state +3), with a calcinating temperature of 650 °C, mixing the sample with Cu in a concentration atom/atom 1:1, and, in case of use of a sample coprecipitant, 250  $\mu\text{l}$  de Fe + 250  $\mu\text{l}$  de Ag would be used.

Concerning the  $^{10}\text{Be}$  measurement, the studies than were previously done at National Accelerator Centre has been continued, carrying out the measurement of  $^{10}\text{Be}$  mixing the samples with Nb, using the charge state +1 after the stripping procedure and +2 after de absorber foil, being those charge states the ones which provide the highest transmission values.

$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  samples of have prepared by adapting to our specific problems existing radiochemical methods in the literature for the sequential extraction of both radionuclides. For the case of atmospheric filters a new radiochemical method has been developed for the extraction of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$ .

Taking advantage of the developed methodology, measurements of both radionuclides  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  have been made in quartz samples and aerosol filters and measurements of  $^{10}\text{Be}$  in Guadiana River sediments, Dawsonites, Hidrotalcites and resins used in nuclear powers.

Regarding the CENIEH samples, the reproduction of the values obtained by SUERC was achieved with good deal. The adaptation of the radiochemical procedure in our laboratory was achieved and we checked how the changes done in the radiochemical procedure to get pure quartz from the samples offered a higher fit between the results obtained in our laboratory and the ones by SUERC, removing in this way the stable aluminum present in the sample.

$^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  were extracted from aerosol filters in Seville city, providing new data about the concentrations of both radionuclides and the ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ , and its correlation with the weather conditions in wide of 2013 year. The data suggest an extra contribution of  $^{26}\text{Al}$ , probably adhered to the atmospheric dust from other places, which provides an increase of one order of magnitude of the ratio  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  value; respect the value which can be found in the literature [Raisbeck *et al.*, 1983; Auer, 2007]. A new radiochemical procedure has been designed in our laboratory, for aerosol filters in midlatitudes, at sea level and in downtown.

$^{10}\text{Be}$  meteoric has been measured in sediments samples from Guadiana River to calculate the denudation rate in the estuary, with the model provides by [Willenbring *et al.*, 2010]. The values of  $^{10}\text{Be}$  deposition on the surface, offered by [Heikkilä *et al.*, 2013], using the ECHAM5-HAM model and calculated from the concentrations of  $^{10}\text{Be}$  from rain waters obtained by [Ruiz-Gómez, 2007] in Seville city, has been compared. The values are in great agreement between them, leading to the use of the data offered by Heikkilä to carry out the calculation of the denudation rate on the estuary. Our value is arranged with the one which was obtained by [Lauer *et al.*, 2010], using the [Willenbring *et al.*, 2010] model and with [Bellin *et al.*, 2014], for denudation rate in Cordillera Betica by the use of  $^{10}\text{Be}$  in situ. At last, main aim of this test, the value obtained by our model, using  $^{10}\text{Be}$  meteoric, has been compared with the one obtained by the use of Sediment Budget Method offered by D.M.R. Sampath and T. Boski. The comparison of both methods has offered values which are similar between them, taking into account the use of several corrections in the Sediment Budget Method. Thus, the measurements of sediments from both the shores of the river have to be kept on to  $^{10}\text{Be}$ , together with a more exhaustive study of the hydrographic basin of the Guadiana River, to support the necessary corrections in the Sediment Budget Method and at the same time to obtain a higher accuracy in the denudation rate for both methods.

The nuclear powers use ion exchange resins to clean contaminated waters in the facility. Those waters are contaminated with a great number of radionuclides, which are measured with several techniques. In the case of  $^{10}\text{Be}$  or  $^{129}\text{I}$ , the use of the Accelerator Mass Spectrometry is indispensable to measure these radionuclides. At CNA, routine measurements in this kind of samples are carried out for  $^{129}\text{I}$ , but not, so far, to  $^{10}\text{Be}$ . In this thesis the first tests to measure the concentration of  $^{10}\text{Be}$  in this kind of samples have been carried out, with a great positive result, so that a new gate is opened for the routine measurement of  $^{10}\text{Be}$  in ion exchange resin from nuclear powers, together with  $^{129}\text{I}$ , getting more information of the measurements of the samples request by ENRESA.

Luis Iglesias and Fernando Medina are carrying out some tests of the properties of Dawsonites and Hidrotalcites like selective absorbers, with the main aim of the absorption of  $^{129}\text{I}$  by waste waters from nuclear powers. In this sense and supposing the possible production of  $^{10}\text{Be}$  in those kinds of waters, the possibility that these lattices could absorb  $^{10}\text{Be}$  as well as  $^{129}\text{I}$ , was tested. Taking into account the lattice of Hidrotalcite, such possibility appeared very reduced, but it's not the same for a possible absorption in Dawsonites. The analysis of these samples carried us to the achievement of a great result for one kind of Dawsonite, concretely the Cu-Dawsonite,



opening a new research line for these kinds of material and the increase of the possibilities for SARA, on the measurement of  $^{10}\text{Be}$  in other kinds of samples, as well as in the already known ones.

Measurements of the ratios of  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  in volcano ashes samples have been made, in collaboration with CNEA (Argentina). The aim of this work, done by Darío Rodríguez, is the evaluation of the percent of recycled  $^{10}\text{Be}$  from marine's sediments, achieving an estimated value nearly to 70% of recycled material. This work offers us an idea of the wide applications we get with the measurement of  $^{10}\text{Be}$  in SARA.

Definitely, we have achieved the main aims of this thesis. Thanks to the optimization of the measurement of  $^{26}\text{Al}$  and the information supported by Aarón Ruíz for  $^{10}\text{Be}$ , we can do measurements of both radionuclides in several kinds of samples. Measurements of  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  in quartz, aerosol filters, river's sediments, ion exchange resin, selective absorbers and volcano ashes, have been done with very good results. The reproduction of the results of the concentration of both radionuclides, measured in other laboratories in quartz samples, measurement of the denudation rate in a river's estuary, the concentrations and the activities of samples from nuclear powers and the measurements of the ratios  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  in volcano ashes, have been achieved. Although a fit on the procedure for the measurement of  $^{26}\text{Al}$  in quartz samples is still needed, in particular for the cleanliness of the quartz, we can say that a new research lines for the analysis of both  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  radionuclides has been opened at National Accelerator Centre (CNA).



# Bibliografía

- . "Unavco Plate Motion Calculator web page – promedio de diferentes modelos." from <http://www.unavco.org/software/geodetic-utilities/plate-motion-calculator/plate-motion-calculator.html>.
- Abbühl, L.M., Norton, K.P., Schlunegger, F., Kracht, O., Aldahan, A. and Possnert, G. (2010). "El Niño forcing on  $^{10}\text{Be}$ -based surface denudation rates in the northwestern Peruvian Andes?" *Geomorphology*. 123.(3–4): 257-268 p.
- Akhmadaliev, S., Heller, R., Hanf, D., Rugel, G., Merchel, S. (2013). "The new 6 MV AMS-facility DREAMS at Dresden." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 294.(0): 5-10 P.
- Altmaier, M., Herpers, U., Delisle, G., Merchel, S., Ott, U. (2010). "Glaciation history of Queen Maud Land (Antarctica) reconstructed from in-situ produced cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  and  $^{21}\text{Ne}$ ." *Polar Science*. 4.(1): 42-61 P.
- Alvarez, L.W. and Cornog, R. (1939). " $^3\text{H}$  in Helium." *Phys. Rev.*
- Auer, M., Kutschera, W., Priller, A., Wagenbach, D., Wallner, A., Wild, E.M. (2007). "Measurement of  $^{26}\text{Al}$  for atmospheric and climate research and the potential of  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  ratios." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 259.(1): 595-599 p.
- Auer, M., Wagenbach, D., Wild, E.M., Wallner, A., Priller, A., Miller, H., Schlosser, C., Kutschera, W. (2009). "Cosmogenic  $^{26}\text{Al}$  in the atmosphere and the prospect of a  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  chronometer to date old ice." *Earth and Planetary Science Letters*. 287.(3–4): 453-462 p.
- Balco, G., Stone, J.O., Lifton, N.A. and Dunai, T.J. (2008). "A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements." *Quaternary Geochronology*. 3.(3): 174-195 p.
- Barker, J., Day, J. P., Priest, N. D., Newton, D., Drumm, P.V., Lilley, J.S., Newton, G.W.A., (1992). "Development of aluminum-26 accelerator mass spectrometry for aluminum absorption experiments in humans." *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. B68.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 319-322 p.
- Barker, J., Templar, J., King, S.J., Day, J.P., Bradbury, M.W.B., Radunovic, A., Ueda, F., Raja, K., Lilley, J.S. and Drumm, P.V. (1997). "AMS measurements to study uptake and distribution of  $^{26}\text{Al}$  in mice and the role of the transferrin receptor in aluminium absorption mechanisms." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 123.(1–4): 275-278 p.
- Behrmann, J.H. and et, a. (1992). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*. 141.
- Belmaker, R., Lazar, B., Tepelyakov, N., Stein, M. and Beer, J. (2008). " $^{10}\text{Be}$  in Lake Lisan sediments — A proxy for production or climate?" *Earth and Planetary Science Letters*. 269.(3–4): 448-457.

- Bellin, N., Vanacker, V. and Kubik, P.W. (2014). "Denudation rates and tectonic geomorphology of the Spanish Betic Cordillera." *Earth and Planetary Science Letters*. 390.(0): 19-30.
- Bennett, C.L., Beukens, R.P., Clover, M.R., Gove, H.E., Liebert, R.B., Litherland, A.E., Purser, K.H., Sondheim, W.E. (1977). "Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key." *Science*. 198.(4316): 508-510 p.
- Betz, H.D. (1972). "Charge states in charge-changing cross sections of fast heavy ions penetrating through gaseous and solid media." *Rev. Mod. Phys.* 44.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 465-539 p.
- Bourles, D., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1989). " $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$  in marine sediments and their potential for dating." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53.(2): 443-452 p.
- Braucher, R., Del Castillo, P., Siame, L., Hidy, A.J. and Bourlés, D.L. (2009). "Determination of both exposure time and denudation rate from an in situ-produced  $^{10}\text{Be}$  depth profile: A mathematical proof of uniqueness. Model sensitivity and applications to natural cases." *Quaternary Geochronology*. 4.(1): 56-67 p.
- Brown, L. (1987). " $^{10}\text{Be}$  as a tracer of erosion and sediment transport." *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*. 65.(3-4): 189-196 p.
- Brown, L., Stensland, G.J., Klein, J. and Middleton, R. (1989). "Atmospheric deposition of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$ ." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53.(1): 135-142 p.
- Buchmann, L., Baumeister, H. and Rolfs, C. (1984). "The fabrication of  $^{26}\text{Al}$  targets." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 4.(1): 132-151 p.
- Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A. (1991). "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications." *Catalysis Today*. 11.(2): 173-301 p.
- Chamizo Calvo, E., Santos, F.J., López-Gutiérrez, J.M., Padilla, S., García-León, M., Heinemeier, J., Schnabel, C. and Scognamiglio, G. (2015). "Status report of the 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. In press.(0).
- Chamizo, E.(2009). *Medida de isótopos de plutonio,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ , mediante espectrometría de masas con aceleradores de baja energía*. Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla.
- Chamizo, E., Enamorado, S.M., García-León, M., Suter, M. and Wacker, L. (2008). "Plutonium measurements on the 1 MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA)." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 266.(22): 4948-4954 p.
- Chamizo, E., García-León, M., Enamorado, S.M., Jiménez-Ramos, M.C. and Wacker, L. (2010). "Measurement of plutonium isotopes,  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$ , in air-filter samples from Seville (2001-2002)." *Atmospheric Environment*. 44.(15): 1851-1858 p.
- Delgado, J., Barba-Brioso, C., Nieto, J.M. and Boski, T. (2011). "Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments." *Science of The Total Environment*. 409.(19): 3666-3679 p.
- Delgado, J., Nieto, J.M. and Boski, T. (2010). "Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 88.(1): 71-83 p.

- Delunel, R., van der Beek, P.A., Carcaillet, J., Bourlès, D.L. and Valla, P.G. (2010). "Frost-cracking control on catchment denudation rates: Insights from in situ produced  $^{10}\text{Be}$  concentrations in stream sediments (Ecrins–Pelvoux massif, French Western Alps)." *Earth and Planetary Science Letters*. 293.(1–2): 72-83 p.
- Dibb, J.E., Meeker, L.D., Finkel, R.C., Southon, J.R., Caffee, M.W. and Barrie, L.A. (1994). "Estimation of stratospheric input to the Arctic troposphere:  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in aerosols at Alert, Canada." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 99.(D6): 12855-12864.
- Dreyer, B.M., Morris, J.D. and Gill, J.B. (2010). "Incorporation of Subducted Slab-derived Sediment and Fluid in Arc Magmas: B–Be– $^{10}\text{Be}$ – $\epsilon\text{Nd}$  Systematics of the Kurile Convergent Margin, Russia." *Journal of Petrology*. 51.(8): 1761-1782 p.
- Dunne, L.M.R.a.T. (1996). *Rapid evaluation of sediment budgets*, Geo-Ecology Texts, Catena Verlag, Reiskirchen, Germany.
- Ebert, K., Willenbring, J., Norton, K.P., Hall, A. and Hättestrand, C. (2012). "Meteoric  $^{10}\text{Be}$  concentrations from saprolite and till in northern Sweden: Implications for glacial erosion and age." *Quaternary Geochronology*. 12.(0): 11-22 p.
- Efrenkov, V.M. (1989). "Gestión de desechos radiactivos en centrales nucleares." *Boletín de OIEA*. 4.
- Elsässer, C., Wagenbach, D., Weller, R., Auer, M., Wallner, A. and Christl, M. (2011). "Continuous 25-yr aerosol records at coastal Antarctica." *Tellus B*. 63.(5): 920-934.
- Faarinen, M., Magnusson, C.E., Hellborg, R., Mattsson, S., Kiisk, M., Persson, P., Schutz, A., Skog, G. and Stenstrom, K. (2001). " $^{26}\text{Al}$  investigations at the AMS-laboratory in Lund." *J. Inorg. Biochem.* 87.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 57-61 p.
- Feige J., W.A., L.K. Fifield, G. Korschinek, S. Merchel, G. Rugel, P. Steier, S.R. Winkler and R. Golser (2013). "AMS measurements of cosmogenic and supernova-ejected radionuclides in deep-sea sediment cores". Heavy Ion Accelerator Symposium 2013 Canberra.
- Field, C., G.A.S. and Koch, a.D. (2005). "Solar and climatic effects on  $^{10}\text{Be}$ ." *Mem. S.A.It.* 76: 805 p.
- Field, C.V., Schmidt, G.A., Koch, D. and Salyk, C. (2006). "Modeling production and climate-related impacts on  $^{10}\text{Be}$  concentration in ice cores." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 111.(D15): D15107 p.
- Finkel, R.C.S., M. (1993). "AMS in the Earth Sciences: Technique and Applications", JAI PRESS INC.
- Frank, M., Rutgers van der Loeff, M.M., Kubik, P.W. and Mangini, A. (2002). "Quasi-conservative behaviour of  $^{10}\text{Be}$  in deep waters of the Weddell Sea and the Atlantic sector of the Antarctic Circumpolar Current." *Earth and Planetary Science Letters*. 201.(1): 171-186 p.
- Gill J.B. (1981). "Orogenic Andesites and Plate Tectonics", Springer Verlag.
- Gómez-Guzmán, J.M.(2010). "Medida de  $^{129}\text{I}$  en el sistema de Espectrometría de Masas con Aceleradores de 1 MV del Centro Nacional de Aceleradores. Aplicación a problemas ambientales.". *Física Atómica, Molecular y Nuclear*. Sevilla., Universidad de Sevilla.
- Gosse, J.C. and Phillips, F.M. (2001). "Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application." *Quaternary Science Reviews*. 20.(14): 1475-1560.
- Graham, I., Ditchburn, R. and Barry, B. (2003). "Atmospheric deposition of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in New Zealand rain (1996-98)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67.(3): 361-373 p.

- Graly, J.A., Bierman, P.R., Reusser, L.J. and Pavich, M.J. (2010). "Meteoric  $^{10}\text{Be}$  in soil profiles – A global meta-analysis." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74.(23): 6814-6829 p.
- Groppi G., C.C., Forzatti P., (1994). "Phase composition and mechanism of formation of  $\text{ba-}\beta\text{-alumina-type}$  systems for catalytic combustion prepared by precipitation." *Journal of Materials Science*. 29: 3441-3450 p.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Klemm, V., van de Fliedrt, T. and Halliday, A.N. (2007). "Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments." *Chemical Geology*. 242.(3–4): 351-370 p.
- Heikkilä, U. and Smith, A.M. (2013). "Production rate and climate influences on the variability of  $^{10}\text{Be}$  deposition simulated by ECHAM5-HAM: Globally, in Greenland, and in Antarctica." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 118.(6): 2506-2520 p.
- Heikkilä U.(2007). "Modeling of the atmospheric transport of the cosmogenic radionuclides  $^{10}\text{Be}$  and  $^7\text{Be}$  using the ECHAM5-HAM General Circulation Model". Zürich, ETH Zürich. Doctor of Sciences.
- Hellborg, R. and Skog, G. (2007). "Accelerator mass spectrometry." *Mass Spectrom Rev*. 27.(5): 398-427 p.
- Hickey-Vargas, R., Sun, M., López-Escobar, L., Moreno-Roa, H., Reagan, M.K., Morris, J.D. and Ryan, J.G. (2002). "Multiple subduction components in the mantle wedge: Evidence from eruptive centers in the Central Southern volcanic zone, Chile." *Geology*. 30.(3): 199-202 p.
- Hippe, K., Kober, F., Zeilinger, G., Ivy-Ochs, S., Maden, C., Wacker, L., Kubik, P.W. and Wieler, R. (2012). "Quantifying denudation rates and sediment storage on the eastern Altiplano, Bolivia, using cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , and in situ  $^{14}\text{C}$ ." *Geomorphology*. 179.(0): 58-70 p.
- Iglesias, L., Álvarez, M.G., Chimentão, R.J., Leganés, J.L. and Medina, F. (2014). "On the role of ultrasound and mechanical stirring for iodide adsorption by calcined layered double hydroxides." *Applied Clay Science*. 91–92.(0): 70-78 p.
- Ivy-Ochs, S.(1996). "The dating of rock surfaces with  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , and  $^{36}\text{Cl}$ , with examples from Antarctic and the Swiss Alps". Zürich, ETH Zürich: 196 p.
- Ivy-Ochs S., K.F. (2008). "Surface exposure dating with cosmogenic nuclides." *Quaternary Science Journal*. 57.(1-2): 179-209 p.
- Jiménez-Ramos, M.C., Manjón, G. and Abril, J.M. (2006). "Influence of sampling air flow rate in the decay correction applied to the determination of  $^7\text{Be}$  and short-lived radionuclides in aerosol samples." *Atmospheric Environment*. 40.(37): 7215-7221 p.
- Jordan, C.E., Dibb, J. E. and Finkel, R. C., (2003). " $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange." *Journal of Geophysical Research*. 108: 4234 p.
- Jouhannau P, R.G.M., Yiou F., Lacour B., Banide H., Drüeke TB. (1997). "Gastrointestinal absorption, tissue retention, and urinary excretion of dietary aluminum in rats determined by using  $^{26}\text{Al}$ ." *Clinical Chemistry: Drug Monitoring and Toxicology*. 43: 1023-1028 p.
- Karampaglidis, T.(2014). *La Evolución Geomorfológica de la Cuenca de Drenaje del Río Lozoya (Comunidad de Madrid, España)*. Departamento de Geodinámica, Universidad Complutense de Madrid.
- Karampaglidis, T., Benito-Calvo, A., Pérez-González, A., Baquedano, E. & Arsuaga, J. L. (2011). "Secuencia geomorfológica y reconstrucción del paisaje durante el Cuaternario en el valle del río Lozoya (Sistema Central, España). ." *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica*. 105.(1-4): 149-162 p.

- King, S.J., Day, J.P., Oldham, C., Popplewell, J.F., Ackrill, P., Moore, P.B., Taylor, G.A., Edwardson, J.A., Fifield, L.K., Liu, K. and Cresswell, R.G. (1997). "*The influence of dissolved silicate on the physiological chemistry of aluminium, studied in humans using tracer  $^{26}\text{Al}$  and accelerator mass spectrometry.*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 123.(1-4): 254-258 p.
- King, S.J., Templar, J., Miller, R.V., Day, J.P., Dobson, C.B., Itzhaki, R.F., Fifield, L.K. and Allan, G.L. (1994). "*Aluminium and Alzheimer's disease: sites of aluminium binding in human neuroblastoma cells determined using  $^{26}\text{Al}$  and accelerator mass spectrometry.*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 92.(1-4): 469-472 p.
- Klein, M.G., Mous, D.J.W. and Gott dang, A. (2006). "*A compact IMV multi-element AMS system.*" Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 249.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 764-767 p.
- Klein, M.G., van Staveren, H.J., Mous, D.J.W. and Gott dang, A. (2007). "*Performance of the compact HVE IMV multi-element AMS system.*" Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 259.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 184-187 p.
- Kohl, C.P. and Nishiizumi, K. (1992). "*Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ -produced cosmogenic nuclides.*" Geochimica et Cosmochimica Acta. 56.(9): 3583-3587 p.
- Kubik, P.W. and Christl, M. (2010). " *$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements at the Zurich 6 MV Tandem AMS facility.*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 268.(7-8): 880-883 p.
- Kubik, P.W., Ivy-Ochs, S., Masarik, J., Frank, M. and Schlüchter, C. (1998). " *$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  production rates deduced from an instantaneous event within the dendro-calibration curve, the landslide of Köfels, Ötz Valley, Austria.*" Earth and Planetary Science Letters. 161.(1-4): 231-241 p.
- Lachner, J.(2013). *Environmental Applications of Low-Energy Mass Spectrometry.*, ETH, Zürich.
- Lachner, J., Christl, M., Synal, H.-A., Frank, M. and Jakobsson, M. (2013). "*Carrier free  $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$  measurements with low-energy AMS: Determination of sedimentation rates in the Arctic Ocean.*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 294.(0): 67-71 p.
- Lachner J., Marcus Christl, Arnold Milenko Müller, Martin Suter and Synal, H.-A. (2014). " *$^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  low-energy AMS using He-stripping and background suppression via an absorber.*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 331: 209-214 p.
- Lal, D. (1991). "*Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models.*" Earth and Planetary Science Letters. 104.(2-4): 424-439 p.
- Lauer, J.W. and Willenbring, J. (2010). "*Steady state reach-scale theory for radioactive tracer concentration in a simple channel/floodplain system.*" Journal of Geophysical Research: Earth Surface. 115.(F4): F04018 p.
- López-Escobar L., K.R., Kempton P.D., Tagiri M., (1993). "*Petrography and geochemistry of Quaternary rocks from the Southern Volcanic Zone of the Andes between 41°30' and 46°00'S, Chile.*" Revista Geológica de Chile. 20: 33-55 p.
- López-Gutiérrez, J.M.(1999). *Aplicaciones de la espectrometría de masas con aceleradores a la determinación de radionúclidos de semivida grande en la naturaleza.* Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla.

- Lupker, M., Blard, P.-H., Lavé, J., France-Lanord, C., Leanni, L., Puchol, N., Charreau, J. and Bourlès, D. (2012). "<sup>10</sup>Be-derived Himalayan denudation rates and sediment budgets in the Ganga basin." *Earth and Planetary Science Letters*. 333–334 p.(0): 146-156.
- Martinod, J., Husson, L., Roperch, P., Guillaume, B. and Espurt, N. (2010). "*Horizontal subduction zones, convergence velocity and the building of the Andes.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 299.(3–4): 299-309 p.
- Masarik, J. and Beer, J. (2009). *An updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere*, American Geophysical Union.
- Masarik J., a.B.J. (1999). "*Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere.*" *J. Geophys. Res., [Atmos.]*. 104.(D10): 12099–12111 p.
- Merchel, S. and Herpers, U. (1999). "*An update on radiochemical separation techniques for the determination of long-lived radionuclides via accelerator mass spectrometry.*" *Radiochimica Acta*. 84.(4): 215-219 p.
- Middleton, R. (1984). "*A review of ion sources for accelerator mass spectrometry.*" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 233.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 193-199 p.
- Middleton, R., Klein, J., Kutschera, W., Paul, M. and Margaritz, H. (1987). "*<sup>26</sup>Al: Measurement and Applications [and Discussion].*" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 323.(1569): 121-143 p.
- Middleton, R., Klein, J., Raisbeck, G.M. and Yiou, F. (1983). "*Accelerator mass spectrometry with <sup>26</sup>Al.*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 218.(1–3): 430-438 p.
- Mix, A.C., Tiedemann, R., Blum, P. and al., e. (2003). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*. 202.
- Monaghan M. C., K.S., and Turekian K.K. (1985). "*The global average production rate of <sup>10</sup>Be.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 76: 279-287 p.
- Monaghan, M.C., Klein, J. and Measures, C.I. (1988). "*The origin of <sup>10</sup>Be in island-arc volcanic rocks.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 89.(3–4): 288-298 p.
- Morales J.A.(1993). *Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (S.W. España-Portugal)*. Sevilla, Universidad de Sevilla: 274 p.
- Morris, J. and Tera, F. (1989). "*<sup>10</sup>Be and <sup>9</sup>Be in mineral separates and whole rocks from volcanic arcs: Implications for sediment subduction.*" *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53.(12): 3197-3206 p.
- Müller, A.M., Christl, M., Döbeli, M., Kubik, P.W., Suter, M. and Synal, H.A. (2008). "*<sup>10</sup>Be AMS measurements at low energies (E<1 MeV).*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 266.(10): 2207-2212.
- Muller, A.M., Christl, M., Lachner, J., Suter, M. and Synal, H.A. (2010). "*Competitive <sup>10</sup>Be measurements below 1 MeV with the upgraded ETH-TANDY AMS facility.*" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 268.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 2801-2807 p.
- Muller, R.A. (1977). "*Radioisotope Dating with a Cyclotron.*" *Science*. 196.(4289): 489-494 p.



- Nagai, H., Tada, W. and Kobayashi, T. (2000). "Production rates of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the atmosphere." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 172.(1-4): 796-801 p.
- Nelson, D.E., Korteling, R.G. and Stott, W.R. (1977). "Carbon-14: direct detection at natural concentrations." Science. 198.(4316): 507-508 p.
- Nishiizumi, K. (2004). "Preparation of  $^{26}\text{Al}$  AMS standards." Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 223-224.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 388-392 p.
- Nishiizumi, K., Imamura, M., Caffee, M.W., Southon, J.R., Finkel, R.C. and McAninch, J. (2007). "Absolute calibration of  $^{10}\text{Be}$  AMS standards." Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 258.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 403-413 p.
- Nishiizumi, K., Klein, J., Middleton, R. and Arnold, J.R. (1984). " $^{26}\text{Al}$  depth profile in Apollo 15 drill core." Earth and Planetary Science Letters. 70.(2): 164-168 p.
- Ocaña-Zarceño M.A.(2005). *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicación en Catálisis Básica* Departamento de Ingeniería Química. Madrid, Universidad Complutense de Madrid.
- Ochs, M. and Ivy-Ochs, S. (1997). "The chemical behavior of Be, Al, Fe, Ca and Mg during AMS target preparation from terrestrial silicates modeled with chemical speciation calculations." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 123.(1-4): 235-240 p.
- Pavičević, M.K., Cvetković, V., Amthauer, G., Bieniok, A., Boev, B., Brandstätter, F., Götzinger, M., Jelenković, R., Prelević, D. and Prohaska, T. (2006). "Quartz from Allchar as monitor for cosmogenic  $^{26}\text{Al}$ : Geochemical and petrogenetic constraints." Mineralogy and Petrology. 88.(3-4): 527-550 p.
- Pavich, M.J., Brown, L., Harden, J., Klein, J. and Middleton, R. (1986). " $^{10}\text{Be}$  distribution in soils from Merced River terraces, California." Geochimica et Cosmochimica Acta. 50.(8): 1727-1735 p.
- Perez-Arlucea, M., Mendez, G., Clemente, F., Nombela, M., Rubio, B. and Filgueira, M. (2005). "Hydrology, sediment yield, erosion and sedimentation rates in the estuarine environment of the Ría de Vigo, Galicia, Spain." Journal of Marine Systems. 54.(1-4): 209-226 p.
- Portela L.I. (2004). *Calculation of sediment delivery from the Guadiana estuary to the coastal ocean*. 8th International Coastal Symposium, Brazil.
- Priest, N.D. (2004). "The biological behaviour and bioavailability of aluminium in man, with special reference to studies employing aluminium-26 as a tracer: review and study update." Journal of Environmental Monitoring. 6.(5): 375-403 p.
- Purser, B.H. (1980). *Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents*. Paris, Technip.
- Purser, K.H., Liebert, R.B., Litherland, A.E., Beukens, R.P., Gove, H.E., Bennett, C.L., Clover, M.R. and Sondheim, W.E. (1977). "An attempt to detect stable N- ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis." Rev. Phys. Appl. (Paris). 12.(10): 1487-1492 p.
- Raisbeck, G.M. and Yiou, F. (1984). "Production of long-lived cosmogenic nuclei and their applications." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 5.(2): 91-99 p.

- Raisbeck, G.M., Yiou, F., Bourles, D., Lorius, C., Jouzel, J. and Barkov, N.I. (1987). "Evidence for two intervals of enhanced beryllium-10 deposition in Antarctic ice during the last glacial period." Nature (London). 326.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 273-277 p.
- Raisbeck, G.M., Yiou, F., Fruneau, M., Loiseaux, J.M., Lieuvin, M. and Ravel, J.C. (1981). "Cosmogenic  $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  as a probe of atmospheric transport processes." Geophysical Research Letters. 8.(9): 1015-1018 p.
- Raisbeck, G.M., Yiou, F., Klein, J. and Middleton, R. (1983). "Accelerator mass spectrometry measurement of cosmogenic  $^{26}\text{Al}$  in terrestrial and extraterrestrial matter." Nature. 301.(5902): 690-692.
- Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1980). "Beryllium-10 in polar ice cores as a record of solar activity." Geochimica et Cosmochimica Acta, Supplement: 185-190 p.
- Reid L.M., D.T., and Cederholm C.J. (1981). "Application of sediment budget studies to the evaluation of logging road impac." N. Z. J. Hydrol. 20: 49-62 p.
- Reusser, L., Graly, J., Bierman, P. and Rood, D. (2010). "Calibrating a long-term meteoric  $^{10}\text{Be}$  accumulation rate in soil." Geophysical Research Letters. 37.(19): L19403 p.
- Rodés, A.(2008). *La última deglaciación en los Pirineos: datación de superficies de exposición mediante  $^{10}\text{Be}$ , y modelado numérico de paleoglaciares.*, Universitat de Barcelona.
- Rodrigues, D., Korschinek, G., Merchel, S., Rugel, G., Arazi, A. and Martí, G.V. (2014). "Aplicación de la técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores en el estudio de la dinámica de sedimentos submarinos. ." Anales de la AFA. 25: 51-55 p.
- Rodrigues D., P.S., Balpardo C., Alcade J., Arazi A., Chamizo Calvo E., Fracchia D., López Gutierrez J.M., Gomez Guzmán J.M., Martí G.V., (2013).  *$^{10}\text{Be}$ : Un trazador de la subducción de sedimentos marinos en arcos volcánicos.* E-ICES9, Mendoza, Argentina, ICES.
- Roller, S., Wittmann, H., Kastowski, M. and Hinderer, M. (2012). "Erosion of the Rwenzori Mountains, East African Rift, from in situ-produced cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ ." journal of Geophysical Research. 117.(F03003).
- Román-Chacón, R.(2007). *La alúmina como aislante en la fusión termonuclear. Efecto de la incorporación de carbono en las propiedades físicas.* Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Instituto Álvaro Alonso Barba. Madrid, Universidad Carlos III de Madrid.
- Ruíz-Gómez, A.(2007). *Determinación de  $^{10}\text{Be}$  mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores de Baja Energía.* Trabajo de Investigación de Tercer Ciclo, Universidad de Sevilla.
- Ruiz-Gomez, A., Chamizo-Calvo, E., Lopez-Gutierrez, J.M., Garcia-Leon, M., Mueller, A.M. and Christl, M. (2010). "On the measurement of  $^{10}\text{Be}$  on the IMV compact AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain)." Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 268.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 733-735 p.
- Sampath D.M.R. , B.T., Martins F., Sousa C. , F. P. L. Filho and F. H. Bezerra (2011). *Forecasting and Hindcasting Long-term Morphological Evolution of Estuaries and Lagoons in Response to Sea Level Rise.* ICS2011, Poland, JCR.
- Sampath, D.M.R., Boski, T., Silva, P.L. and Martins, F.A. (2011). "Morphological evolution of the Guadiana estuary and intertidal zone in response to projected sea-level rise and sediment supply scenarios." Journal of Quaternary Science. 26.(2): 156-170 p.

- Santos, F.J.(2004). *Determinación de  $^{36}\text{Cl}$  y  $^{129}\text{I}$  mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores*. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Sevilla, Universidad de Sevilla.
- Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M. and Tsunashima, A. (1988). "Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties." *Reactivity of Solids*. 5.(2–3): 219-228 p.
- Segl, M., Mangini, A., Bonani, G., Hofmann, H.J., Morenzoni, E., Nessi, M., Suter, M. and Wölfli, W. (1984). " $^{10}\text{Be}$  dating of the inner structure of Mn-encrustations applying the Zürich tandem accelerator." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 5.(2): 359-364 p.
- Sharma, P., Middleton, R. (1989). "Radiogenic production of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in uranium and thorium ores: implications for studying terrestrial samples containing low levels of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$ ." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 709 p.
- Shibata, Y., Tanaka, A., Yoneda, M., Uehiro, T., Kawai, T., Morita, M. and Kobayashi, K. (2000). " $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  method for dating of sediment core samples from Lake Baikal." *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 172.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 827-831 p.
- Siame, L.L., Angelier, J., Chen, R.F., Godard, V., Derrieux, F., Bourlès, D.L., Braucher, R., Chang, K.J., Chu, H.T. and Lee, J.C. (2011). "Erosion rates in an active orogen (NE-Taiwan): A confrontation of cosmogenic measurements with river suspended loads." *Quaternary Geochronology*. 6.(2): 246-260 p.
- Sigmarsson O., M.H., Knowles J., (1998). "Melting of a subducting oceanic crust from U-Th disequilibria in Austral Andean lavas." *Nature*. 394: 566-569 p.
- Stocker, M., Doebeli, M., Grajcar, M., Suter, M., Synal, H.-A. and Wacker, L. (2005). "A universal and competitive compact AMS facility." *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 240.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 483-489 p.
- Stoica G.(2010). *Chemistry of Dawsonites and Application in Catalysis*. Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). Tarragona, Universitat Rovira i Virgili.
- Stone, J.O. (2000). "Air pressure and cosmogenic isotope production." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 105.(B10): 23753-23759.
- Suter, M. (1998). "A new generation of small facilities for accelerator mass spectrometry." *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 139.(Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 150-157 p.
- Tanaka, S., Inoue, T. and Imamura, M. (1977). "The  $^{10}\text{Be}$  method of dating marine sediments - Comparison with the paleomagnetic method." *Earth and Planetary Science Letters*. 37.(1): 55-60 p.
- Tera, F., Brown, L., Morris, J.D. and Selwyn Sacks, I. (1986). "Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from  $^{10}\text{Be}$ ." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 50.(4): 535-550 p.
- Tuniz C., B.J.R., Fink D. Herzog, G.F. (1998). *Accelerator mass spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*, LLC, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Unavco. (2004). "Unavco Plate Motion Calculator web page – promedio de diferentes modelos." from <http://www.unavco.org/software/geodetic-utilities/plate-motion-calculator/plate-motion-calculator.html>.
- Viveen, W., Braucher, R., Bourlès, D., Schoorl, J.M., Veldkamp, A., van Balen, R.T., Wallinga, J., Fernandez-Mosquera, D., Vidal-Romani, J.R. and Sanjurjo-Sanchez, J. (2012). "A 0.65 Ma

- chronology and incision rate assessment of the NW Iberian Miño River terraces based on  $^{10}\text{Be}$  and luminescence dating.*" *Global and Planetary Change*. 94–95.(0): 82-100 p.
- von Blanckenburg, F. (2006). "*The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 242.(3–4): 224-239 p.
- von Blanckenburg, F., Belshaw, N.S. and O'Nions, R.K. (1996). "*Separation of  $^9\text{Be}$  and cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  from environmental materials and SIMS isotope dilution analysis.*" *Chemical Geology*. 129.(1–2): 93-99 p.
- von Blanckenburg, F., Bouchez, J. and Wittmann, H. (2012). "*Earth surface erosion and weathering from the  $^{10}\text{Be}$  (meteoric)/ $^9\text{Be}$  ratio.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 351–352 p.(0): 295-305.
- Wallner, A., Golser, R., Kutschera, W., Priller, A., Steier, P., Vonach, H. and Wild, E. (1998). " *$^{26}\text{Al}$  measurements with VERA.*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 139.(1–4): 301-305 p.
- Wasson R.J. (2003). "*A sediment budget for the Ganga-Brahmaputra catchment.*" *Current science*. 84: 1041-1047 p.
- Willenbring, J.K. and von Blanckenburg, F. (2010). "*Meteoritic cosmogenic Beryllium-10 adsorbed to river sediment and soil: Applications for Earth-surface dynamics.*" *Earth-Science Reviews*. 98.(1–2): 105-122 p.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J.L., Laraque, A., Bernal, C. and Kubik, P.W. (2011). "*Sediment production and transport from in situ-produced cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  and river loads in the Napo River basin, an upper Amazon tributary of Ecuador and Peru.*" *Journal of South American Earth Sciences*. 31.(1): 45-53 p.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J.L., Maurice, L. and Kubik, P.W. (2009). "*From source to sink: Preserving the cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ -derived denudation rate signal of the Bolivian Andes in sediment of the Beni and Mamoré foreland basins.*" *Earth and Planetary Science Letters*. 288.(3–4): 463-474 p.
- Wolanski, E., Chicharo, L., Chicharo, M.A. and Morais, P. (2006). "*An ecohydrology model of the Guadiana Estuary (South Portugal).*" *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 70.(1–2): 132-143 p.
- Yalfani, M.S., Contreras, S., Llorca, J. and Medina, F. (2011). "*Enhanced Cu activity in catalytic ozonation of clofibric acid by incorporation into ammonium dawsonite.*" *Applied Catalysis B: Environmental*. 107.(1–2): 9-17 p.
- Yamagata, T., Sugihara, S., Morinaga, I., Matsuzaki, H. and Nagai, H. (2010). "*Short term variations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  concentrations in atmospheric boundary layer.*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 268.(7–8): 1135-1138 p.
- Yumoto, S., Nagai, H., Kobayashi, K., Tada, W., Horikawa, T. and Matsuzaki, H. (2004). " *$^{26}\text{Al}$  incorporation into the tissues of suckling rats through maternal milk.*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 223–224 p.(0): 754-758.
- Zanis, P., Gerasopoulos, E., Priller, A., Schnabel, C., Stohl, A., Zerefos, C., Gäggeler, H.W., Tobler, L., Kubik, P.W., Kanter, H.J., Scheel, H.E., Luterbacher, J. and Berger, M. (2003). "*An estimate of the impact of stratosphere-to-troposphere transport (STT) on the lower free tropospheric ozone over the Alps using  $^{10}\text{Be}$  and  $^7\text{Be}$  measurements.*" *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 108.(D12): n/a-n/a.

