

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

FACULTAD DE FÍSICA



**AVANCES EN ESPECTROMETRÍA ALFA Y GAMMA PARA SU
APLICACIÓN EN LA EVALUACIÓN DEL IMPACTO
RADIATIVO DE UNA INDUSTRIA NORM**

TESIS DOCTORAL

Juan Mantero Cabrera

Directores:

Dr. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda
Catedrático del Departamento de Física Aplicada
II de la Universidad de Sevilla

Dr. Santiago José Hurtado Bermúdez
Centro de Investigación, Transferencia e
Innovación de la Universidad de Sevilla

Tutor:

Dr. Manuel García León
Catedrático del Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla

Sevilla, Septiembre de 2013

ÍNDICE GENERAL

List of Figures.....	I
List of Tables.....	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN/ INTRODUCTION.....	1
CAPÍTULO 2. ESPECTROMETRÍA GAMMA	9
2.1 Introducción.....	10
2.1.1 Fuentes de radiación	10
2.1.2. Producción de radiación γ	13
2.1.3 Interacción γ con la materia.....	14
2.1.3.1 Efecto fotoeléctrico	15
2.1.3.2 Efecto Compton.....	16
2.1.3.3 Producción de Pares electrón-positrón ($e^- e^+$)	18
2.1.3.4 Coeficiente de atenuación másico	19
2.2 Detectores en espectrometría gamma.....	23
2.2.1 Evolución histórica	23
2.2.2 Respuesta real de un detector ante una fuente γ	24
2.3 Calibración de un sistema de detección.....	27
2.3.1. Calibración en energía	28
2.3.2. Calibración en resolución	28
2.3.3. Calibración en eficiencia	31
2.3.3.1 Calibración experimental.....	32
a) Geometrías de trabajo	32
b) Matrices utilizadas en la preparación de patrones.....	34
2.3.3.2 Calibración vía semi-experimental con EFFTRAN	37
2.3.4 Correcciones por autoabsorción	40
2.3.4.1 Expresión teórica del factor de autoabsorción.....	41
2.3.4.2 Método de transmisión directa para obtener f.....	41
a) Factor de transmisión “experimental”, f_{exp}	43
b) Factor de transmisión derivado teóricamente, f_{μ}	44
c) Factor de transmisión mediante método de transmisión directa	44

d) Factor de transmisión mediante métodos de computación.....	45
2.3.5 Correcciones por suma en coincidencia	45
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EN ESPECTROMETRÍA GAMMA	49
3.1 Descripción de los detectores XtRa y REGe	50
3.1.1 REGe (Reverse-Electrode Germanium).....	50
3.1.2 XtRa (eXtended Range)	52
3.2. Software de análisis de espectros: Genie 2000.....	55
3.3. Calibración en energía y en resolución	56
3.4 Estudio del fondo en los detectores	59
3.4.1 Estudio de la variación temporal del fondo de los detectores	64
3.4.2 Cálculo de la Actividad Mínima Detectable (AMD).....	68
3.5 Calibración en eficiencia	69
3.5.1 Calibración experimental. Geometrías de recuento.....	69
3.5.1.1 Geometría duquesa	70
3.5.1.2 Geometría Petri.....	75
3.5.2 Calibración semi-experimental con EFFTRAN	77
3.6 Correcciones por suma en coincidencia	79
3.6.1 Correcciones experimentales.....	79
3.6.2 Correcciones computacionales con EFFTRAN.....	82
3.6.3 Correcciones en isótopos naturales de las series del ^{238}U y ^{232}Th	88
3.7 Correcciones por autoabsorción	92
3.7.1 Correcciones experimentales.....	93
3.7.1.1 Cálculo de f_{exp}	93
3.7.1.2 Cálculo mediante transmisión directa.....	94
a) Cálculo de f_{Cutshall}	94
b) Cálculo de f_{Gall}	96
3.7.2 Correcciones semi-teóricas.....	97
3.7.2.1 Cálculo de f_{μ} (a través de composición vía XRF)	97
3.7.2.2 Cálculo de f_{efftran}	98
3.7.3 Comparativa entre métodos de corrección por autoabsorción.....	99
3.8 Verificación de resultados	102
3.8.1 Muestras de referencia.....	102
3.8.2 Participación en ejercicios de intercomparación	103

CAPÍTULO 4. ESPECTROMETRÍA ALFA.....	109
4.1 Introducción.....	110
4.2 Interacción de la radiación alfa con la materia.....	110
4.3 Detectores en espectrometría alfa.....	113
4.3.1 Detectores PIPS.....	114
4.3.2 Sistema Alpha Analyst.....	116
4.4 Respuesta de un detector α ante una fuente radiactiva.....	117
4.5 Calibración de un sistema de detección alfa.....	118
4.5.1 Calibración en energía.....	119
4.5.2 Calibración en eficiencia.....	121
4.5.3 Rendimiento químico.....	123
4.5.4 Actividad Mínima Detectable (AMD) en espectrometría α	124
4.6 Radioquímica de U, Th y Po.....	125
4.6.1 Etapa de preconcentración.....	125
4.6.2 Etapa de separación.....	126
4.6.3 Etapa de preparación de fuentes.....	126
4.7 Digestión asistida con microondas.....	127
4.7.1 Principios de la digestión en atmósfera cerrada con microondas.....	128
4.7.2 Sistema digestor.....	131
 CAPÍTULO 5. AVANCES EN ESPECTROMETRÍA ALFA.....	 135
5.1 Mejoras introducidas en el pretratamiento de muestras.....	136
5.1.1 Método de Fusión alcalina.....	136
5.1.2 Test de homogeneidad tras la fusión.....	139
5.1.3 Digestión mediante microondas.....	142
5.2 Comparativa entre dos métodos de separación.....	146
5.3 Optimización de parámetros en la preparación de fuentes.....	147
5.3.1 Electrodeposición de Th.....	147
5.3.2 Autodeposición de Po.....	150
5.4 Verificación de resultados.....	152
5.4.1 Muestras de referencia.....	152
5.4.2 Participación en ejercicios de intercomparación.....	154

CAPÍTULO 6. TIOXIDE COMO INDUSTRIA NORM.....	157
6.1 Introducción sobre el TiO ₂	158
6.1.1 ¿Qué es el TiO ₂ ?	158
6.1.2 ¿De dónde procede el TiO ₂ ?	160
6.2 Descripción del proceso industrial	161
6.2.1 La planta de Huntsman Tioxide de Huelva	162
6.2.2 Proceso de fabricación del pigmento de TiO ₂	163
6.3 Normativa sobre NORM y TENORM	173
6.3.1 La industria del TiO ₂ como industria NORM	175
6.4 Muestreo y preparación de muestras	177
6.4.1 Estudio de la variabilidad en los productos/subproductos	178
6.4.2 Toma de muestras a lo largo del proceso industrial	179
6.5 Depósitos de radionucleidos en la industria NORM	183
 CAPÍTULO 7. RESULTADOS SOBRE TIOXIDE	 189
7.1 Metodología aplicada en las muestras NORM	190
7.2 Resultados sobre el muestreo a lo largo de la fábrica	194
7.2.1 Etapas de Recepción, Molienda y Digestión	194
7.2.2 Etapa de separación de Lodos	196
7.2.3 Etapa de Hidrólisis y lixiviado	198
7.2.4 Gestión de efluentes en el proceso industrial	200
7.2.4.1 Efluentes fuertes (Tanque 1).....	200
7.2.4.2 Efluentes débiles (Tanque 3).....	202
7.2.5 Resultados de ²¹⁰ Po.....	203
7.3 Estudio sobre el flujo de radionucleidos en Tioxide	205
7.4 Resultados sobre la variación temporal en productos/co-productos	208
7.5 Resultados sobre depósitos de radionucleidos (scales)	212
7.5.1 Muestra de Filtro Moore.....	212
7.5.2 Muestra de incrustación de la zona de cristalización	214
 CAPÍTULO 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES / SUMMARY AND CONCLUSIONS	 217

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	223
----------------------------------	-----

APÉNDICES

Apéndice 1. Detectores de semiconductor en espectrometría γ y cadena electrónica asociada	i
Apéndice 2. Tablas de radionucleidos y Series Radioactivas	xii
Apéndice 3. Límites de Detección y Actividad Mínima Detectable (AMD)	xvii
Apéndice 4. Procedimientos radioquímicos (U, Th y Po).....	xxvii
Apéndice 5. Reactivos y protocolos del digester Multiwave 3000	xxxiv
Apéndice 6. Resultados numéricos en ejercicios inter-laboratorios.....	xxxviii
Apéndice 7. Sobre estadísticos usados en esta tesis	xli

List of Figures

Chapter 2

Figure 2.1 Main particles produced by atoms/nuclei in atomic and nuclear physics for low/medium energies.

Figure 2.2 Potential pathways for γ -matter interaction

Figure 2.3 Polar representation of the number of photons (inciding from the left) via Compton scattered per unit of angle θ .

Figure 2.4.a Graft of the tabulated function $S(x, Z)$ for different elements (Ge, Na, I)

Figure 2.4.b Graft of the tabulated function $S(x, Z) / Z$ for $Z = 11, 32$ and 53

Figure 2.5 Comparison between attenuation/absorption mass coefficients for Ge as a function of the E_γ (obtained from [Gilmore and Hemingway, 1995]).

Figure 2.6 Photon attenuation coefficients of germanium in the energy range of interest (data from XCOM database [Berger et al., 1998]).

Figure 2.7 Pulse height experimental spectrum on a Ge detector for the 3.10 MeV γ emission of ^{37}S and decay scheme associated to the radionuclide.

Figure 2.8 Representation of the scattered photon energies (E_γ) from 120° to 180° as a function of incident photon energies (E_γ)

Figure 2.9 Deviation of a Gaussian fit of the photopeak by the effect of low energy tail. A) very sharp effect. B) soft effect.

Figure 2.10 Ways of background subtraction in a spectrum in the case of no interference in the photopeaks: (left) linear background, (right) background replaced by step function.

Figure 2.11 (Left) Volume-height calibration of the cylindrical beaker geometry. (Right) cross section of a cylindrical beaker. Note the curved shape of the basement.

Figure 2.12 Interface of the window "detector" of EFFTRAN software.

Figure 2.13 Interface of the window "source" of EFFTRAN software.

Figure 2.14 Interface of the window "efficiency" of EFFTRAN software.

Figure 2.15 Geometrical arrangement optimized for each detector used for the transmission experiments.

Figure 2.16 Geometrical scheme used in the Galloway model.

Figure 2.17 Simple decay diagram to illustrate the necessity to correct for cascade coincidence sum.

Figure 2.18 Interface of the window "coincidences" of EFFTRAN

Chapter 3

Figure 3.1 Scheme of REGe detector with the geometric parameters that characterize the system according to the data supplied by the manufacturer [Hurtado, 2004].

Figure 3.2 Description of the shielding and the electronic modules associated to REGe detector.

Figure 3.3 Scheme of XtRa detector with the geometric parameters that characterize the system according to the data supplied by the manufacturer [Hurtado, 2004].

Figure 3.4 Scheme of the experimental system and of the anti-coincidence electronics for the Xtra detector (tuned in [Hurtado, 2004]).

Figure 3.5 Screenshot of the program Genie2000. In red photopeaks isolated (singlets) and in blue groups of overlapping emissions (multiplets).

Figure 3.6 Screenshot of the program Interactive Peak Fit. (Left) Automatic calculation

provided by the program in the area of the 240 keV. (Right) results obtained after adding by hand an emission that improve the areas fitting process (deconvolution of ^{212}Pb at 238.6 keV with ^{224}Ra at 241.0 keV plus ^{214}Pb at 242.0 keV). Note the residues in both fittings.

Figure 3.7 Representation of residues, defined as $\left(\frac{E_{teórica} - E_{ajuste}}{E_{teórica}}\right) \cdot 100$, for the two

detectors and both fittings (linear and quadratic).

Figure 3.8 Comparison of the XtRa and ReGe background spectra measured the same time (254000 s).

Figure 3.9 List with the peaks found in the background of the ReGe (left) and XtRa (right) detector systems.

Figure 3.10 XtRa (yellow) and ReGe (green) background spectra in the energy range 30-200 keV (the two spectra are superimposed on the same scale).

Figure 3.11 Hand-made setting in the Interactive Peak Fit program of Genie2000 to assess the presence of ^{210}Pb in the background of the XtRa system.

Figure 3.12 XtRa (yellow) and ReGe (green) background spectra in the energy range 500-700 keV (contains annihilation photopeaks and some natural emissions).

Figure 3.13 Variation in the counts per minute (cpm) for emissions of radionuclides of ^{238}U (left) and ^{232}Th (right) series in the XtRa background from 2006 to 2012.

Figure 3.14 (Left image) Variation of solar activity in the solar cycle 23 and its inverse relation with the neutron flux (right) found in a laboratory in Germany [Mrigakshi et al., 2013].

Figure 3.15 (left) Variation in the period 2006-2012 of the counting rate in the total integrated background spectra for XtRa detector and (Right) in the same period, for the emission of $^{73\text{m}}\text{Ge}$ at 66,7 keV.

Figure 3.16 Variation in counts per minute (cpm) for emissions of radionuclides of ^{238}U series (left) and $^{232}\text{Th} + ^{40}\text{K}$ (right) at the ReGe background during 2006-2012.

Figure 3.17 (Left) Variation in the period 2006-2012 of the counting rate in the total integrated background spectra for ReGe detector. (Right) Comparison between XtRa (volume 160 cm^3) and ReGe (volume 130 cm^3) in cpm/cm^3 of the background rates corresponding to ^{210}Pb .

Figure 3.18 Indicative levels of AMD in the gamma measurement systems compared in this work.

Figure 3.19 Experimental results in cylindrical beaker at 1 cm height obtained with traced distilled water and three different fits. The fourth graph shows the residuals. Tables are added with the parameters of the statistical fitting process between the data and different polynomial functions originated by Origin 7.5 software.

Figure 3.20 Variation of the efficiency with E in the range 40-800 keV as a function of height from H1 (1 cm) to H8 (8 cm) for cylindrical geometry and aqueous matrix.

Figure 3.21 Variation of the efficiency with height in two matrices measured with the same density and geometry but with slightly different matrix composition.

Figure 3.22 Variation of the efficiency with E in the range 40-800 keV depending on the diameter of the Petri dish, from G1 (3,3 cm) to G4 (13,6 cm), at 1 cm height in all cases, and for aqueous matrix.

Figure 3.23 Working windows of the program EFFTRAN with the results for the sample of H_2SO_4 at 8 cm, taking as starting data the calibration water sample at 8cm.

Figure 3.24 (Up) $\text{Ln}\varepsilon\text{-LnE}$ representation of the values compiled in Table 3.13. (Down) Representation of residues between experimental and obtained values with EFFTRAN using calibration samples with different heights.

Figure 3.25 Fitting of gamma emissions unaffected by coincidence summing with different polynomials in Ln-Ln scale.

Figure 3.26 Joining of polynomial functions used in the fitting for describing the behavior of the efficiency with experimental points unaffected by coincidence effect in cascade.

Figure 3.27 Correction coefficients due to coincide-summing in cylindrical geometry with aqueous matrix at different heights (1, 4 and 8 cm) generated by EFFTRAN. Together with each radionuclide label, it is shown the order of intensity of the considered gamma photon: for instance, 152 Eu-1 refers to the most intense emission 121,8 keV of this multi-energy emitter.

Figure 3.28 Experimental results obtained using a cylindrical beaker at 1 cm height with distilled water and with experimental corrections of coincidence summing in (top) and via EFFTRAN (below). Fitting to polynomials of order 4 (left) and order 5 (right) are also shown.

Figure 3.29 Residues between polynomials of degree 4 and 5 with the experimental results $\varepsilon(E)$ corrected by coincidence summing experimentally (left) and via EFFTRAN (right).

Figure 3.30 Comparison of correction factors by coincidence summing for the petri G3 aqueous geometry.

Figure 3.31 5 degree polynomial fitting using equation 3.1 for petri geometry G3 using aqueous matrix and efficiency values experimentally corrected for coincidence summing.

Figure 3.32 Correction coefficients due to coincidence summing generated by EFFTRAN for petri geometry at different diameters (ϕ) using an aqueous matrix.

Figure 3.33 (left) correction coefficient as a function of the matrix for natural emitters in petri G3 geometry. (Right) Comparison with cylindrical beaker geometry at 3 cm.

Figure 3.34 Correction factors via EFFTRAN in cylindrical geometry at different heights for IAEA_Th and IAEA_U matrices.

Figure 3.35 (Left) Fitting with coincidence summing corrections (in red) and uncorrected (black) for different ^{214}Pb and ^{214}Bi emissions in cylindrical geometry at 1 cm for IAEA_U matrix. (Right) Residues for both fittings.

Figure 3.36 Asymptotic behavior of the self-absorption relative factor between sample and standard, adjusted to different functions $f(E)$. (Left) results with the H_2SO_4 sample (right) results with the IAEA_U sample.

Figure 3.37 Measurement geometry in the transmission exercises with point sources. Attached there is a table with data of the path inside the sample for one photon with normal incidence on the detector and another with tangential incidence as a function of the different filling levels in the cylindrical geometry.

Figure 3.38 Experimental values via f_{Cutshall} for the matrix IAEA_Th in petri geometry using as standards IAEA_U and Water. It shows the two fits I for both data sets.

Figure 3.39 f_{GALL} values (as a function of the thickness selected in each sublayer) for various matrix and measurement geometries.

Figure 3.40 (left) μ linear attenuation coefficient (cm^{-1}) in the range 46-2615 keV for different materials that have been traced or are reference materials. (Right) f_{μ} calculation for the matrix IAEA_U in relation to IAEA_Th for different filling geometries.

Figure 3.41 Generated values by EFFTRAN for the H_2SO_4 sample relative to the aqueous matrix (black points) and to the IAEA_U matrix (red points) together with the corresponding fitting functions.

Figure 3.42 Comparison between theoretical methods (left) or transmission methods (right) with the experimental one in cylindrical geometry at 8 cm for the H₂SO₄ sample ($\rho = 1,85 \pm 0,03 \text{ gcm}^{-3}$).

Figure 3.43 Comparison between theoretical methods (left) or transmission methods (right) with the experimental one in cylindrical geometry at 3 cm for the ilmenite sample ($\rho = 3,25 \pm 0,29 \text{ gcm}^{-3}$).

Figure 3.44 Comparison between theoretical methods (left) or transmission methods (right) with experimental one for melting slag ($\rho = 2,46 \pm 0,06 \text{ gcm}^{-3}$) in petri geometry.

Figure 3.45 Comparison between theoretical methods (left) or transmission methods (right) with the experimental one for the sediment sample ($\rho = 1,22 \pm 0,05 \text{ gcm}^{-3}$) in petri geometry.

Figure 3.46 Z-score and U-test in reference samples measured with the XtRa gamma detector.

Figure 3.47 Experimental verification of secular equilibrium between ²²⁶Ra and its daughters in the phosphogypsum sample IAEA-434.

Figure 3.48 Z-score results obtained in national / international intercomparison exercises in which we have participated since 2006-2011

Figure 3.49 U-test results obtained in national / international intercomparison exercises in which we have participated since 2006-2011.

Chapter 4

Figure 4.1 Simulation of the track of alpha particles beam at different energies in air (T = 20 ° C, P = 760 Torr, 50% relative humidity) using SRIM code.

Figure 4.2 α particle transmission experiment.

Figure 4.3 Ranges (Re longitudinal) of α beams in Si. It is also shown the longitudinal straggling and the scattering radius (Re radial) together with a table containing the simulated data and the obtained quadratic fit.

Figure 4.4 Photograph showing Canberra PIPS detectors together with a diagram showing the external dimensions in millimeters of the detector model used in this work (A serie).

Figure 4.5 Simulation of alpha particles track at different energies in a 1.5 cm air layer (P = 760 Torr, 50% relative humidity and 18 ° C) and in 1,5 cm medium vacuum level layer (P = 0,05 Torr, 0 % relative humidity and 18 ° C). Both layers are followed by a silicon one with same size as the active thickness of the PIPS detector used in this work.

Figure 4.6 Picture of the detector (left) installed in one of the 8 available chambers at the Alpha Analyst system (right) where it can be installed up to 12 detectors.

Figure 4.7 Typical asymmetrical widening in an alpha spectrum.

Figure 4.8 Energy calibration spectrum with used sources marked in red. A gray box also appears with the calibration given by Genie2000 software.

Figure 4.9 Experimental variation of the efficiency with sample-detector distance [Vioque, 2000].

Figure 4.10 Interpolation as a function of δ and λ (geometrical parameters) [García-León et al 1984] to obtain the geometrical factor subtended between planchet and detector.

Figure 4.11 Temperatures generated by dipoles rotation and ionic conduction within a microwave vessel (left) and by conventional heating (right). Images supplied by Anton Paar.

Figure 4.12 Behavior of different materials with microwaves.

Figure 4.13 Comparison between two digestion processes: open and closed. Source: Anton Paar.

Figure 4.14 (Left) Photograph of the digester system Multiwave 3000 Anton Paar in our laboratory. (Right) Scheme of operation.

Figure 4.15 Dashed line, the pressure in bars. Continuous line left, reading of a temperature sensor, in the right, reading of an infrared detector. Data from a 45-minute digestion.

Figure 4.16 Possible configurations of the reaction vessels according to the intended use of the digester system. Data for Anton Paar.

Figure 4.17 Description of the cell from Anton Paar's XF-100 rotor.

Chapter 5

Figure 5.1 Different solutions in which the content of the crucible after alkali fusion is dissolved,

Figure 5.2 Activity concentration of U and Th isotopes in the ten aliquots of ilmenite used in the set-up of alkaline fusion procedure. (Left) isotopes of the ^{238}U series, (right) isotopes of the ^{232}Th series. The horizontal lines represent the average.

Figure 5.3 Chemical yield in the 10 aliquots used in the development of the fusion procedure.

Figure 5.4 Activity concentration in the different fractions in which an aliquot was divided. The dashed lines represent the average of the 5 fractions for each isotope.

Figure 5.5 Steps in the alkali fusion process by KHSO_4 .

Figure 5.6 Parameters in the digestion of an ilmenite sample with no overpressure.

Figure 5.7 Parameters in the digestion of an ilmenite sample with clear overpressure.

Figure 5.8 Th spectrum of an ilmenite sample digested by microwave, followed by TBP separation.

Figure 5.9 Description of the separation procedure for U / Th by TBP and UTEVA

Figure 5.10 Variation of parameters in the electrodeposition of Th in two laboratories (Faculty of Physics in Seville and NRPA in Oslo).

Figure 5.11 (left) electrodeposition systems at the NRPA. (Right) electrodeposition cell at Seville laboratory.

Figure 5.12 (left) Scheme of the two stirring systems compared for Po selfdeposition. (Right) Screenshot of ^{209}Po spectrum obtained with Ag planchet and using the "disc" method for 4h. The resolution parameters associated are also shown

Figure 5.13 Representation of | Z-score | and U-test for the reference samples.

Figure 5.14 Representation of | Z-score | for different interlaboratory exercises.

Figure 5.15 Representation of the U-test for different interlaboratory exercises.

Chapter 6

Figure 6.1 (Left) Global evolution of TiO_2 production. (No data found for the nineties). (Right) Diagram of sectors using TiO_2 in 2005 [McNulty, 2007].

Figure 6.2 Location of Tioxide Europe S. L.

Figure 6.3 (Left) Images of dredging on a beach in Australia. (Right) Ilmenite Foundry for iron separation [McNulty, 2007].

Figure 6.4 Picture of a warehouse and scheme of the silos and milling system for ilmenite.

Figure 6.5 Photograph and diagram of the digesters.

Figure 6.6 Top view of the decanters and scheme.

Figure 6.7 Picture and scheme of the Moore filters.

Figure 6.8 Sequence: a) Moore Filters, b) leaching, c) 2nd batch of Moore filters, d)

washing and e) drying in press filters and rotary filters.

Figure 6.9 Calcination step. The combustion gases of diesel or natural gas circulates in opposite direction to the pulp, to dry it. Afterwards the pulp is calcinated until it becomes acrySTALLIZED pigment.

Figure 6.10 Image of a micronization system and scheme of the last stage of the process for TiO₂ pigment production.

Figure 6.11 Scheme with all processes and sampling carried out in the factory.

Figure 6.12 Annual Data (in million tons) in terms of input / output materials in Tioxide Europe SL.

Figure 6.13 Samples belonging to the different steps in the industrial process plant.

Figure 6.14 a) Accumulation of scales inside a tank agitator. b) Scanning electron image. Samples with 11Bq / g of ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb.

Chapter 7

Figure 7.1 Transmission factors for red gypsum and iron sulfate monohydrate samples. Attached, an image of the used software with the fitted parameters.

Figure 7.2 Chemical yields of U and Th in the samples analyzed in this work.

Figure 7.3 Graphical representation of the ratio ²¹⁰Po/²¹⁰Pb.

Figure 7.4 Representation of the industrial process where we have selected a number of representative samples of the most relevant steps of the whole industrial cycle.

Figure 7.5 Results of natural radionuclides of the ²³⁸U series (left) and ²³²Th (right) in the selected samples of the industrial process.

Figure 7.6 Flow diagrams of different radionuclides in the industrial process

Figure 7.7 Relative self-absorption factors for a Moore filter obtained by the Cuthall method.

Figure 7.8 TTPIXE spectrum of a scale, and table with the elementary composition (upper right corner).

Figure 7.9 (left) linear attenuation coefficients for the analyzed scale compared to IAEA_U and IAEA_Th samples (right) relative self-absorption factors for the analyzed scale related to the matrix IAEA_U.

List of Tables

Chapter 2

Table 2.1 Percent contribution to the μ / ρ coefficient by different interaction routes of photons traveling through a crystal of Ge ($Z = 32$) at different energies (Table generated from XCOM database in [Berger et al., 1998]).

Table 2.2 Dimensions of a Petri dish, obtained from five replicate measurements taken at different points of the box. The average values are shown.

Table 2.3 Bulk densities of different samples after packaging in different geometries.

Table 2.4 (I) Elemental composition of the slag and sediment samples. PC means loss on ignition

Table 2.4 (II) XRF elemental composition of the IAEA mineral samples. PC means loss on ignition

Chapter 3

Table 3.1 Values of different parameters that characterize the ReGe detector (showed resolution obtained with a shaping time of 4 μ s). Nominal values supplied by the manufacturer

Table 3.2 Values of different parameters that characterize the XtRa detector (showed resolution obtained with a shaping time of 4 μ s). Nominal values supplied by the manufacturer

Table 3.3 Channel-energy fitting results for linear and quadratic functions with punctual sources for the two detectors used in this work.

Table 3.4 Energy-resolution calibration results obtained with the Xtra and ReGe detectors.

Table 3.5 FWHM-energy fitting results for the gamma detectors used in this work.

Table 3.6 Results obtained for U, Th and Pb Po in the shieldings of the detectors.

Table 3.7 Different proposed functions for the calculation of the efficiency curve.

Table 3.8 Results of a 5 degree polynomial fit according to equation 3.1 for the 8 cylindrical geometries with aqueous matrix at different heights.

Table 3.9 (I) Experimental values of photopeak efficiency in % ($\epsilon(E)$, with uncertainty σ) in cylindrical geometry at different heights for the IAEA_U matrix (XtRa detector).

Table 3.9 (II) Experimental values of photopeak efficiency in % ($\epsilon(E)$, with uncertainty σ) in cylindrical geometry at different heights for the IAEA_Th matrix (XtRa detector).

Table 3.10 Values obtained in the characterization of different petri geometries used in this work. The uncertainties come from the standard deviation of 5 replicate measurements.

Table 3.11 Results obtained with a 5 degree polynomial fit according to equation 3.1 for the 4 petri geometries with different diameters in aqueous matrix.

Table 3.12 Experimental values for photopeak efficiency ($\epsilon(E)$, with uncertainty σ) in % using petri geometry (G3) for the IAEA_U matrix (left) and the IAEA_Th (right) with the Xtra detector.

Table 3.13 Comparison between experimental results of $\epsilon(E)$ and the generated ones by EFFTRAN for the H₂SO₄ sample.

Table 3.14 Fitting functions of experimental $\epsilon(E)$ for emissions unaffected by coincidence summing in aqueous matrix at different heights (1 to 4 cm) in cylindrical geometry.

Table 3.15 Fitting functions of experimental ε (E) for emissions unaffected by coincidence summing in aqueous matrix at different heights (5 to 8 cm) in cylindrical geometry.

Table 3.16 Results obtained in the fitting of the efficiencies corrected by experimental coincidence summing to 4 and 5 degree polynomials for the aqueous matrix in 8 cylindrical geometries (different heights).

Table 3.17 Coincidence summing correction coefficients corresponding to different natural emitters via EFFTRAN in Petri geometry and comparison with the work of [García Talavera et al., 2001].

Table 3.18 Different functions used in setting f (E). The f_1 (E) function can be used with both behaviors.

Table 3.19 Reference samples measured via gamma with the XtRa detector.

Chapter 4

Table 4.1 Half-lives (in years or days), energy and emission intensities of the different alpha isotopes measured in this work. Obtained from [Chu et al., 1999].

Table 4.2 Sources used for energy calibration and list of channels found in one of the eight chambers of Alpha Analyst. The energies together with their uncertainties (in italics) are taken from [Chu et al., 1999]

Table 4.3. Efficiency experimental results for the alpha cameras.

Table 4.4 AMD values in the different alpha chambers

Table 4.5. Penetration depth (Dp) of microwave (2.45 MHz) in some common materials [Kubel, 2005].

Chapter 5

Table 5.1 Alpha results for the ilmenite sample treated with conventional acid leaching.

Table 5.2 Gamma results for a ground ilmenite sample.

Table 5.3 Fractions in which a 8M HNO₃ solution with the content of a fusion was divided and results of U and Th in the different fractions.

Table 5.4 Comparison between the results of the tuning process with 10 aliquots and the resulting homogeneity test of the fusion process.

Table 5.5 Gamma results for ilmenite samples.

Table 5.6 Alpha results for ilmenite samples.

Table 5.7 Advantages and disadvantages of a digester system. (*) price in 2010

Table 5.8 Activity concentration of ²³⁸U, ²³⁴U and ²¹⁰Po after digestion via microwaves in four aliquots of ilmenite. The uncertainties associated with the averages are the standard deviations of 4 samples in the microwave case.

Table 5.9 Results of Th in four aliquots digested with microwave. compared with the average value obtained by fusion.

Table 5.10 Intercomparison of three dissolution methods for samples with considerable refractory components (samples coming from a TiO₂ NORM factory).

Table 5.11 Time, reagents and waste generated in the two separation methods..

Table 5.12 Results obtained by varying time and intensity of Th electrodeposition in two laboratories. The intensity values that give maximum yields in each laboratory are highlighted.

Table 5.13 Results in the optimization exercise of Po selfdeposition.

Table 5.14 Results obtained for reference liquid samples.

Table 5.15 Results of U and Th in organic reference sample (fish).

Table 5.16 Results of U and Th in soil reference sample.

Chapter 6

Table 6.1 Annual per capita consumption of titanium dioxide (1986 data).

Table 6.2 Reserves and world mineral production of Ti in million tons (Mt)

Table 6.3 Effective dose limits summing the external and internal contributions.

Table 6.4 Exclusion levels for NORM material [IAEA, 2004].

Table 6.5 Compilation of activity concentration in Ti minerals and Ti mineral-enriched pre-processed [IAEA, 2012].

Table 6.6 Apparent densities of ilmenite, slag ilmenite, copperass and iron sulfate monohydrate.

Table 6.7 Apparent densities of red gypsum and un-attacked sludge after drying.

Table 6.8 Ilmenite samples in different forms collected in the Tioxide plant.

Table 6.9 Liquid samples in the attack phase of ilmenite.

Table 6.10 Samples collected in the separation stage of sludge, after initial attack.

Table 6.11 Sample collected in the hydrolysis stage

Table 6.12 Samples collected in the crystallization process

Table 6.13 Samples collected in the neutralization step.

Table 6.14 Apparent density in the sample of Bauxite

Table 6.15. Activity concentration (Bq/kg) of natural radionuclides in scales from the phosphoric acid industry.

Table 6.16 Maximum values of activity concentration (Bq/g) found in different scales of a clay refining plant.

Chapter 7

Table 7.1 Values of the relative self-absorption factor f obtained by transmission in two samples of the TiO₂ industry.

Table 7.2 (I) Gamma results, in Bq/kg, for the samples collected in the reception, grinding and digestion steps.

Table 7.2 (II) Alpha results, in Bq/kg, for the samples collected in the reception, grinding and digestion steps.

Table 7.3 (I) Gamma results, in Bq/kg, for the samples collected in the sludge separation step.

Table 7.3 (II) Alpha results, in Bq/kg, for the samples collected in the sludge separation step.

Table 7-4 (I) Gamma results, in Bq/kg, for the samples collected in the hydrolysis step.

Table 7-4 (II) Alpha results, in Bq/kg, for the samples collected in the hydrolysis step.

Table 7.5 (I) Gamma results, in Bq/kg, for the samples collected in strong effluent management step

Table 7.5 (II) Alpha results, in Bq/kg, for the samples collected in the strong effluent management step.

Table 7.6 (I) Gamma results, in Bq/kg, for the samples collected in the weak effluent management step.

Table 7.6 (II) Alpha results, in Bq/kg, for the samples collected in the weak effluent management step.

Table 7.7 Values of ²¹⁰Po in selected samples collected along the entire industrial process studied.

Table 7.8 Mass factors between ilmenite and different material generated in Huntsman

Tioxide. These results have a 10% uncertainty [Gazquez, 2010].

Table 7.9 Gamma results of the five aliquots of non-attacked sludge corresponding to the reproducibility sampling.

Table 7.10 Alpha results of the five aliquots of non-attacked sludge corresponding to the reproducibility sampling. (*) Average and standard deviation without considering Tionite 4 (marked in red).

Table 7.11 Average gamma results obtained in the reproducibility sampling.

Table 7.12 Average alpha results obtained in the reproducibility sampling.

Table 7.13 (I) Gamma results in a set of co-products generated in the factory.

Table 7.13 (II) Alpha results in a set of co-products generated in the factory.

Table 7.14 Activity concentration in a Moore filter.

Table 7.15 Activity concentration (Bq/g) in a scale sample from the crystallization zone.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN/ INTRODUCTION

Es bien conocido que la peligrosidad de las radiaciones ionizantes ha hecho necesario el establecimiento de medidas que garanticen la protección tanto de los trabajadores expuestos como del público en general contra los riesgos resultantes de la exposición a las mismas. En esta dirección se han implementado distintas normativas a nivel mundial, y más concretamente en el ámbito europeo la normativa actualmente vigente es la Directiva 96/29/EURATOM, de la que emana la normativa española actual en forma de Reglamento sobre la protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (Real Decreto 783/2001). Dicho Reglamento es de aplicación a todas las prácticas que den lugar a un riesgo derivado de las mismas, tanto si la procedencia de las radiaciones es de origen artificial como natural.

Desde hace casi treinta años existe una clara conciencia en la comunidad científica sobre la necesidad de evaluar el impacto radiológico ocupacional y ambiental producido por las actividades realizadas en industrias convencionales no nucleares que se caracterizan bien por utilizar en sus procesos de producción materias primas enriquecidas en radionucleidos naturales o bien por producir productos comerciales, sub-productos o residuos enriquecidos en estos radionucleidos (industrias conocidas como industrias NORM, acrónimo de Naturally Occurring Radioactive Material). La regulación de este tipo de actividades se recoge en el reglamento vigente sobre Protección Sanitaria contra las radiaciones ionizantes de un título específico (título VII).

Pues bien, dentro de los estudios que actualmente realiza el grupo de investigación Física Nuclear aplicada de la Universidad de Sevilla, centrados en la evaluación y control desde el punto de vista radiactivo y radiológico de las actividades realizadas por

It is well known, due to the dangerousness of ionizing radiation, that it is required the establishment of countermeasures to ensure the protection of both exposed workers and general public against the risks resulting from exposure to them. With this end, various regulations have been implemented worldwide. Particularly, in the present European legislation, it is the 96/29/EURATOM Directive, from which the current Spanish legislation comes in the form of a Royal Decree (783/2001). This Regulation applies to all practices leading to a risk due to radiations, with independence that the source of radiation has an artificial or natural origin.

Since almost thirty years ago, there is a clear awareness in the scientific community about the need to assess the occupational and environmental radiological impact caused by activities performed in non-nuclear conventional facilities, characterized either by using in their production processes raw materials enriched in radionuclides or by producing commercial products or waste-products enhanced in these radionuclides (these industries are commonly known as NORM industries, acronym of Naturally Occurring Radioactive Material). The regulation of these activities is included in the current European and Spanish regulations in the Title VII of the mentioned Directive (Europe)/Royal Decree (Spain).

In this direction, the studies currently being conducted by the Applied Nuclear Physics research group at the University of Seville, includes among others, the evaluation and control from the radioactive and radiological point of view of the activities conducted by various non-nuclear industries located in the South Spain. This thesis cover part of the research carried out

diversas industrias no nucleares ubicadas en el Sur de España se enmarca la investigación desarrollada en esta tesis. En particular, mostraremos el estudio radiométrico que se ha realizado del proceso completo de producción que se aplica en una industria situada en el Polo Químico de Huelva y cuya materia prima está catalogada como material NORM. Más concretamente la práctica industrial se basa en la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio (TiO_2) a partir de un mineral conocido como ilmenita, que además obviamente de estar enriquecido en Ti, tiene la particularidad de presentar concentraciones elevadas de los radionucleidos pertenecientes a las series naturales del Uranio y el Torio.

Nuestro objetivo en este trabajo ha consistido en determinar y evaluar las concentraciones de actividades de diversos radionucleidos naturales en muestras representativas de las diversas etapas que conforman el proceso de producción de dicho pigmento, analizando a partir de los resultados obtenidos el comportamiento de estos radionucleidos y las rutas preferentes que éstos siguen dentro del proceso de producción. La información obtenida en este estudio radiométrico, constituye una base esencial e imprescindible para poder posteriormente realizar de forma rigurosa una evaluación del impacto radiológico producido por la actividad industrial analizada.

El estudio radiométrico realizado dista mucho de poder ser considerado como un estudio rutinario o trivial. Dada la enorme heterogeneidad (tanto en composición como en estado físico) de los distintos tipos de muestras que se han analizado, ha sido imprescindible optimizar y mejorar distintos procedimientos establecidos en el seno de nuestro grupo de investigación, e incluso desarrollar nuevos métodos que nos permitan caracterizar (desde el punto de vista radiactivo) perfectamente, y con garantías, las distintas muestras estudiadas a lo largo del proceso industrial.

in this field. In particular, we will show the radiometric survey that has been carried out along the whole production process applied in an industry located in the Huelva Chemical Pole which use a raw material that is classified as NORM. More specifically, the industrial practice is based in the production of titanium dioxide pigments (TiO_2) obtained from a mineral known as ilmenite which obviously is enriched in Ti but also has high concentrations of radionuclides from the uranium and thorium natural series.

Our aim in this work has been to identify and evaluate the activity concentrations of several natural radionuclides in representative samples of the different steps in which the production process of the pigment can be divided. By analyzing these results, we have assessed the behavior of the different natural radionuclides and the preferred routes they follow in the production process. The information obtained in this radiometric study, is an essential and indispensable step in order to subsequently perform a rigorous assessment of the radiological impact caused by the analyzed industrial activity.

The conducted radiometric survey is far from to be considered as a routine or trivial study. Due to the enormous heterogeneity (both in composition and physical state) of the different types of samples that have been analyzed, it has been essential to optimize and improve various procedures previously established within our research group. In fact, it has been even necessary the development of new methods that allow us to characterize and guarantee (from the radioactive point of view) the quality of the results associated to the different samples studied along the industrial process.

El estudio se basará en la determinación en las muestras analizadas de las concentraciones de actividad de los isótopos de U, Th, Pb y Ra que forman parte de las series naturales del ^{238}U y del ^{232}Th . Para ello, haremos uso de dos técnicas radiométricas como son la espectrometría gamma y la espectrometría alfa. Adicionalmente también utilizaremos técnicas complementarias en momentos puntuales del desarrollo de este trabajo como es la fluorescencia de Rayos-X o TTPIXE con objeto de caracterizar la composición elemental de algunas de las muestras del proceso industrial, al ser importante el conocimiento de esa composición para una apropiada aplicación de la técnica basada en la espectrometría gamma.

Atendiendo a los objetivos establecidos, y considerando las técnicas experimentales aplicadas, hemos decidido dividir esta memoria en tres bloques de contenido bien diferenciado. Un primer bloque, que comprende a los capítulos 2 y 3, está dedicado a la espectrometría gamma donde se lleva a cabo una descripción de la técnica, sistemas experimentales y la implementación de mejoras desarrolladas en esta tesis. Un segundo bloque, capítulos 4 y 5, se centra en la espectrometría alfa con una estructura de contenidos similar al bloque inicial, en el que se describen en detalle los distintos procesos de optimización llevados a cabo en el ámbito de la radioquímica de la que se ha hecho uso en esta tesis. El tercer y último bloque, que abarca los capítulos 6 y 7, se centra en la descripción del proceso de producción industrial bajo estudio así como en la descripción y análisis de los resultados obtenidos de aplicar tanto la espectrometría alfa y gamma a muestras procedentes de este contexto industrial. Como capítulo final, el capítulo 8, resume y compila las principales conclusiones obtenidas en esta memoria.

De una forma algo más detallada, podemos indicar que el capítulo segundo presenta los conceptos teóricos asociados a la espectrometría gamma así como la descripción de los distintos procesos de calibración que hay que aplicar a un detector de germanio hiperpuro coaxial como los empleados en esta tesis.

Our study will be focused on the determination in the analyzed set of samples of the activity concentrations of U, Th, Pb and Ra isotopes forming part of the ^{238}U and ^{232}Th natural series. To perform this work, we will use two radiometric techniques: alpha-particle and gamma-ray spectrometry. Punctually we will also use some complementary techniques in this work such as the X-ray fluorescence and TTPIXE to characterize the elemental composition of some of the samples from the industrial process, because it is important to know this composition for a proper application of the technique based on gamma-ray spectrometry.

According to the selected objectives, and considering the applied experimental techniques, we have decided to divide the content of this thesis into three different blocks. The first section, comprising Chapters 2 and 3, is devoted to gamma spectrometry holding a description of the technique, experimental systems and the implementation of the developed improvements. A second block, Chapters 4 and 5, is centered on alpha spectrometry with a structure similar to the initial block, where are described in detail the various optimization processes carried out in the field of radiochemistry for this thesis. The third and final block, which covers Chapters 6 and 7, is focused on the industrial production process under study as well as on the description and analysis of the results after applying both alpha and gamma spectrometry to samples from this industrial activity. As a final chapter, Chapter 8, summarizes and compiles the main findings and conclusions obtained in this work.

In a more detailed way, we can say that the second chapter presents the theoretical concepts associated with gamma spectrometry and the description of the different calibration procedures to be applied to a hyperpure coaxial germanium detector as the used one in this thesis.

Se comienza con una introducción sobre la interacción gamma-materia, y se continúa con la descripción de las componentes que forman un espectro y las calibraciones en energía, resolución y eficiencia de fotopico. Relacionada con esta última, se presenta la metodología seguida en procedimientos experimentales y semi-experimentales de calibración en eficiencia así como correcciones en ésta por suma en coincidencias mediante una doble vía: a) experimental y b) teórica mediante un programa basado en la *transferencia de eficiencias* denominado EFFTRAN. También se describe la sistemática seguida, tanto experimental como semi-teórica, para obtener los factores de autoabsorción relativos en muestras reales partiendo de patrones preparados con diversos cócteles multi-gamma.

En el capítulo 3, se ponen en práctica todos los conceptos y metodologías descritos en el capítulo previo con la finalidad de mejorar notablemente los resultados finales a la hora de calcular la concentración de actividad en muestras medioambientales. En una primera parte de este capítulo, se caracterizan los dos detectores coaxiales de que dispone nuestro laboratorio, un XtRa y un REGe, llevando a cabo los procesos de calibración en energía y resolución. La descripción de la electrónica en este tipo de detectores se ha emplazado en el apéndice 1 para reducir el contenido teórico de este capítulo. Tras esto, se hace un estudio comparativo del fondo que presentan ambos sistemas concluyendo que el XtRa es un sistema de mucho menor fondo y más adecuado para la medida de la gran mayoría de muestras de esta tesis. A continuación, y ya centrados en el detector XtRa, se han obtenido las curvas de calibración experimental en eficiencia para una batería de patrones en distintas geometrías cilíndricas: cajas petri y duquesas a distintas alturas, con distintas matrices: acuosas y sólidas inorgánicas, tratando de cubrir un amplio espectro de posibilidades en cuanto a geometrías de medida. El siguiente paso consiste en corregir por el efecto de suma en coincidencia de cascada aquellos valores de emisores gamma multienergéticos que sufren este efecto, re-obteniendo curvas en eficiencia de fotopico más realistas.

Chapter 2 begins with an introduction about gamma-matter interaction, and continues describing the different spectrum components and the calibration processes in energy, resolution and photopeak efficiency. Related to the latter calibration, we present the applied methodology in experimental and semi-experimental procedures of efficiency calibration as well the needed corrections due to coincidence summing by using two approaches: a) experimental, and b) theoretical corrections by means of a transfer-based efficiency program called EFFTRAN. Also it is described the systematic approach, both experimental and semi-theoretical, followed to obtain the self-absorption correction factors for real samples prepared with various standard multi-gamma cocktails.

In Chapter 3 all the concepts and methodologies described in the previous chapter are applied, aiming to improve significantly the final results when the activity concentration in environmental samples are determined. In the first part of this chapter, the two coaxial detectors available in our laboratory (Xtra and Rege type) are characterized, carrying out the energy and resolution calibration processes. The electronic description of this type of detectors has been placed in Appendix 1 to reduce the theoretical content of this chapter. After that, a comparative study between both systems (centering the comparison in their backgrounds) concludes that the Xtra system has much less background and is more suitable for measuring the vast majority of samples of this thesis than REGe system. Then, and centered in the XtRa system, we have obtained the experimental efficiency curves for a set of cylindrical geometries with different standard: cylindrical bakers and Petri dishes at different heights (regarding geometry) and with different matrices: aqueous and solid inorganic ones, trying to cover a wide range of possibilities in terms of measurement geometries. The next step has been to correct by coincidence cascade summing effect those values of multienergetic gamma emitters suffering this effect, re-obtaining on this way a more realistic photopeak efficiency curves.

Otro proceso de corrección desarrollado consiste en la corrección por el efecto de autoabsorción que se producen en muestras reales en relación a los patrones experimentales. En este sentido varias técnicas diferentes, tanto experimentales como semi-experimentales, son usadas e intercomparadas entre sí. Finalmente, el procedimiento completo de calibración en eficiencias, y consecuentemente el procedimiento completo de determinación de concentraciones de actividad por espectrometría gamma ha sido validado mediante la participación en diferentes ejercicios de intercomparación, y la medida de muestras certificadas de la IAEA (Agencia Internacional de la Energía Atómica). Con ello se cierra el primer bloque dedicado a la espectrometría gamma en esta memoria.

En este punto, es importante indicar que es genérico en toda la tesis el uso de errores e incertidumbres asociadas a valores experimentales, tanto en tablas como en gráficos, los cuales se mostrarán siguiendo el criterio $1-\sigma$ salvo que explícitamente se especifique lo contrario.

Con el capítulo 4 se inicia la parte de la tesis dedicada a la espectrometría alfa, como técnica complementaria de la espectrometría gamma, repasando las bases teóricas que subyacen en el uso de este tipo de técnica. Se introduce la interacción de partículas cargadas con la materia, así como una breve descripción de los detectores de implantación iónica y del sistema Alpha Analyst del que dispone nuestro laboratorio equipado con 8 detectores de uso exclusivo según los distintos elementos (U, Th y Po). Se analiza la forma que presenta un espectro alfa y los distintos procesos de calibración: en energía y eficiencia de las condiciones de medida. A continuación, le sigue un apartado sobre la radioquímica usada en la separación y aislamiento de los elementos de U, Th y Po que se complementa con el apéndice 4 sobre procedimientos radioquímicos, y se cierra este capítulo con una descripción de los fundamentos de digestión en atmósfera cerrada con microondas como técnica implementada por primera vez en nuestro

Another applied correction process is the correction due to self-absorption effects which affect to real samples in relation to the experimental standards. In this sense, different techniques, both experimental and semi-experimental ones, were compared and used together, in order to select the more suitable one. Finally, the complete calibration procedure in efficiencies, and, as a consequence, the entire process of activity concentration determination by gamma-ray spectrometry, has been validated through participation in different intercomparison exercises, and measuring certified samples of the IAEA (International Atomic Energy Agency). These validation exercises close the first block of the thesis, dedicated to gamma-ray spectrometry.

At this point, it is important to indicate that is generic, in all the thesis the use of errors and uncertainties associated with the experimental values shown in tables and graphics, displaying them according to the $1-\sigma$ criterion, unless other different criterion is explicitly specified.

With chapter 4 it begins the section of the thesis devoted to alpha-particle spectrometry, as a complementary technique of gamma spectrometry, reviewing the theoretical base underlying the use of this type of technique. It is introduced the interaction of charged particles with matter, as well as a brief description of ion implantation detectors and of the Alpha-Analyst system available in our laboratory, equipped with 8 detectors that are used specifically for different natural elements (U, Th and Po). After that, it is discussed the shape of an alpha spectrum and it is presented the different calibration processes: in energy and efficiency for the measurement conditions. Then, follows a sub-section devoted to the radiochemistry used in the separation and isolation of the elements of U, Th and Po which is complemented with Appendix 4 of radiochemical procedures. Finally, the chapter is closed with a description of the fundamentals of the digestion process in closed atmosphere with microwave which is a technique implemented for the first time in

laboratorio.

En el capítulo quinto, se presentan dos mejoras incorporadas en el ámbito de la radioquímica como es la técnica de fusión alcalina con KHSO_4 o las digestión asistida mediante el uso de microondas, ambas metodologías muy útiles sobretodo en el caso de querer disolver por completo matrices con una alta componente refractaria. Los pros y contras de estas dos técnicas son comparadas en el apartado siguiente de este capítulo. Se continúa con la optimización del proceso de electrodeposición del Th y de autodeposición de Po, donde se ajustan diversos parámetros que buscan obtener el mejor rendimiento químico para las condiciones de trabajo de nuestro laboratorio. Un último apartado en este capítulo muestra los resultados de aplicar toda esta metodología sobre muestras de referencia y de la participación en ejercicios interlaboratorios tanto a nivel nacional como internacional desde el año 2006 en adelante. Se cierran aquí los dos capítulos dedicados a espectrometría alfa.

El sexto capítulo encabeza el primero de los dos últimos donde aplicamos la metodología alfa y gamma a la medida de muestras en el contexto de una industria NORM, en concreto la industria que produce pigmentos de TiO_2 . En este sentido, este capítulo comienza describiendo el uso y la importancia de este pigmento a nivel mundial y se relaciona con la materia prima de la que se extrae, principalmente ilmenita, y que es la razón de que esta industria sea catalogada como NORM. Seguidamente se describe el proceso industrial que se aplica en la fábrica objeto de estudio en esta memoria cuya factoría se sitúa en el Polo Químico de Huelva ("Tioxide Europa S.L."). Dicha descripción sirve además para indicar y remarcar en este capítulo los diversos puntos a lo largo del proceso en los que se han tomado muestras que serán caracterizadas radiométricamente con posterioridad. Un apartado sobre normativa NORM/TENORM muestra los niveles exigidos por ley a la hora de catalogar cualquier sustancia en términos de regulación radiológica y un último apartado sobre *scales*

our laboratory.

In the Chapter 5 two important improvements in the field of radiochemistry are presented: a fusion technique via KHSO_4 alkaline digestion and a microwave assisted digestion, being both methodologies very useful (especially in the case that a complete dissolution of matrices with high proportion of refractory components are needed). The advantages and disadvantages of these two techniques are compared in the following section of this chapter. Also the processes for optimization of Th electroplating and of Po instant deposition are presented where various parameters are adjusted to obtain the best performance in chemical yields for our laboratory working conditions. A final section in this chapter shows the results of applying the whole methodology to a set of reference samples and our participation in interlaboratory exercises. These validation exercises close the section of the thesis devoted alpha spectrometry.

With the chapter 6 starts the last block of the thesis, where the previous alpha and gamma methodology is applied to measure samples in the context of a NORM industry, in particular an industry producing TiO_2 pigment. In this sense, this chapter begins by describing the use and importance of this pigment in the world and its relation to the raw material from which it is extracted, mainly ilmenite, which is the reason for what this industry is classified as NORM. After that, the industrial process that is applied at the factory under study in this report, located in Huelva Chemical Pole ("Tioxide Europe SL"), is described. This description also serves to indicate and remark in this chapter the various spots throughout the process in which samples have been taken to be radiometrically characterized later on. A normative section on NORM / TENORM showing the levels required by law at the time of cataloging any substance in terms of radiological regulation is also included, while a final section related with scales in NORM

en distintas industrias NORM (caracterizadas por ser sustancias que superan los límites de exención) cierra este capítulo.

Finalmente, en el séptimo capítulo se procede a la exposición, discusión y análisis de resultados obtenidos en los distintos muestreos realizados en la fábrica. En particular se discute y razona el comportamiento que presentan los radionucleidos naturales de interés (isótopos de U, isótopos de Th, isótopos de Ra, ^{210}Po y ^{40}K) en las distintas etapas del proceso industrial, poniendo especial interés en la caracterización radiactiva de los materiales de entrada/salida del proceso, y en delimitar las rutas preferentes seguidas por los radionucleidos analizados a lo largo del proceso de producción. El interés particular en la caracterización de los materiales de salida se enmarca en el hecho de que para los residuos producidos a lo largo del proceso existen actualmente varios proyectos en vías de desarrollo por la propia industria, cuya finalidad es la de darle salida comercial causando el menor impacto radiológico posible. Un segundo muestreo, centrado en la colección de un número limitado de muestras representativas del proceso, se ha analizado también estudiando la uniformidad temporal desde el punto de vista radiactivo del proceso industrial, en el sentido de comprobar que la distribución de los radionucleidos de interés por las distintas rutas que éstos pueden seguir dentro del proceso, se mantiene constante a lo largo del tiempo. Se concluye este capítulo con un pequeño apartado formado por resultados en muestras de *scales* obtenidas en esta industria que llegan hasta los 400 Bq/g en Ra por muestra (obtenidos de la suma para los distintos isótopos de este elemento).

Como cierre de esta tesis, un capítulo octavo recoge un sumario de todo el contenido de esta memoria así como las conclusiones más relevantes que se extraen de ella. Se añaden en esta tesis una serie de apéndices que aportan información adicional sobre diversos contenidos relacionados con los temas aquí tratados como por ejemplo: electrónica nuclear, cálculo de AMD, radioquímica de U,

industries (characterized by being substances that exceed the Exemption limits) close this chapter.

Finally, in Chapter 7 the obtained results in different samples taken at the factory are presented, discussed and analyzed. In particular the behavior of the different natural radionuclides of interest (mainly isotopes of U, Th isotopes, Ra isotopes, ^{210}Po and ^{40}K) at various stages of the manufacturing process is discussed, with particular attention in the radioactive characterization of materials in the input / output process, and in delimiting the preferred routes followed by the analyzed radionuclides throughout the production process. The particular interest in the characterization of the output materials is related with the fact that for the produced wastes during the process, there are currently several projects under development by the industry itself, whose purpose is to find for them a market, causing the lowest possible radiological impact. A second sampling campaign, has been focused on the collection of a limited number of representative samples of the process, analyzing the temporal uniformity (from the radiometric point of view) in the industrial process just to check if the different paths followed by the radionuclides of interest, remains constant over time. We conclude this chapter with a small section centered in the evaluation of the results obtained in the analysis of scale samples collected in this industry that reach up to 400 Bq/g of Ra per sample (result obtained from the sum of activity concentrations corresponding to the various isotopes of this element).

The final chapter, chapter 8, contains a summary of all the contents of this report as well as the most relevant conclusions to be drawn from it. Furthermore, in this thesis we have added a total of seven appendices providing additional information on various content related to the topics addressed, such as: nuclear electronics, AMD calculations,

Th y Po, protocolos seguidos en digestiones con microondas, etc...y que no se han incluido en ninguno de los capítulos por no extenderlos demasiado.

Finalizaremos indicando que los capítulos de introducción y conclusiones están traducidos al inglés (además del listado de tablas y figuras mostrado en páginas precedentes) intentando darle la máxima difusión posible a nivel internacional, es decir, que alguien que no lea castellano, pueda hacerse una idea del contenido de este volumen.

radiochemistry of U, Th and Po, protocols followed by digestion with microwave, etc ... information that was not included in the corresponding chapters in order not extend too much its content.

We will finish indicating that the introduction and conclusion chapters, have been e translated into English (in addition to the list of tables and figures shown in the preceding pages) to give the widest possible dissemination worldwide to this thesis. In other words, trying that someone who does not read Spanish, could get an idea of the contents of this thesis.

CAPÍTULO 2

ESPECTROMETRÍA GAMMA

2.1 Introducción

2.1.1 Fuentes de radiación

2.1.2 Producción de radiación γ

2.1.3 Interacción de la radiación γ con la materia

2.1.3.1 Efecto fotoeléctrico

2.1.3.2 Efecto Compton

2.1.3.3 Producción de pares electrón-positrón

2.1.3.4 Coeficiente de atenuación másico

2.2 Detectores en espectrometría gamma

2.2.1 Evolución histórica

2.2.2 Respuesta de un detector ante una fuente radiactiva

2.3 Calibración de un sistema de detección

2.3.1 Calibración en energía

2.3.2 Calibración en resolución

2.3.3 Calibración en eficiencia

2.3.3.1 Calibración experimental

a) Geometrías de trabajo

b) Matrices utilizadas en la preparación de patrones

2.3.3.2 Calibración vía semi-experimental con EFFTRAN

2.3.4 Correcciones por autoabsorción

2.3.5 Correcciones por suma en coincidencia

La espectrometría de radiación gamma es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización radiométrica de muestras con contenido radiactivo. Al ser una técnica no destructiva y que permite la medida simultánea de varios elementos, la convierten en una herramienta muy útil en este tipo de tareas.

En este capítulo se hace una descripción de esta técnica, prestando especial interés a los distintos procesos de calibración y a las correcciones necesarias en las medidas de cara a obtener resultados lo más exactos posibles.

2.1 Introducción

2.1.1 Fuentes de radiación

La inestabilidad nuclear se manifiesta por la desintegración espontánea del núcleo. Estas emisiones procedentes de un átomo (o su núcleo) están formadas por un amplio espectro de partículas, cuya naturaleza dependerá enormemente del rango energético en el que nos estemos moviendo. De forma general, estas emisiones se pueden dividir en partículas cargadas y partículas sin carga eléctrica. La Figura 2.1 (extraída de [Knoll, 2000] y [Leo, 1987]) muestra una clasificación de las distintas fuentes de radiación más características de encontrar en el ámbito de la física nuclear (sin considerar la física nuclear de altas energías) en el que se desarrolla esta tesis.

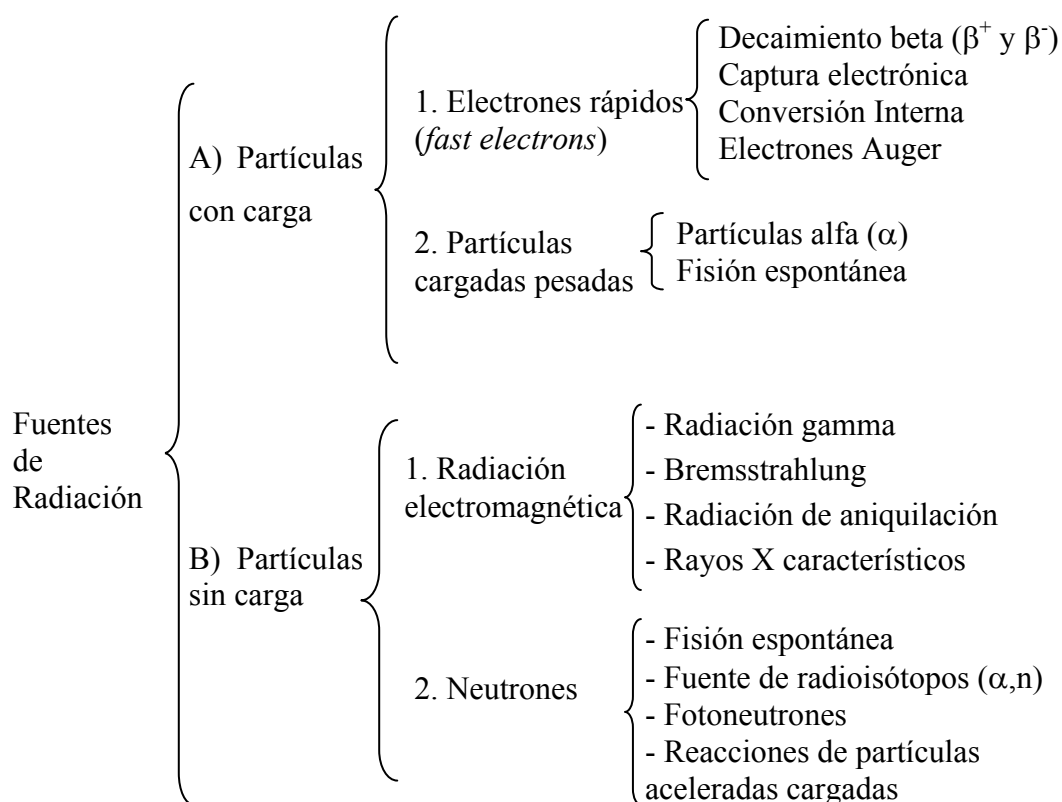


Figura 2.1 Principales partículas producidas por átomos/núcleos en física atómica y nuclear de bajas/medias energías.

Dentro del grupo de los electrones rápidos, núcleos con exceso de neutrones pueden producir la reacción que convierte un neutrón en un protón más un electrón (y un antineutrino) comúnmente denominada **radiación β^-** . En núcleos con exceso de protones se puede dar la transmutación de protón en neutrón (más positrón y neutrino), denominada **radiación β^+** . Dado que en ambos casos la energía se reparte entre electrones (e^-, e^+) y neutrinos ($\nu, \bar{\nu}$), los espectros en energía no serán discretos sino continuos entre unos valores máximos y mínimos. Una alternativa a la emisión β^+ es la **Captura electrónica** (EC en inglés) de forma que un electrón de los orbitales atómicos (principalmente de la capa K y con mucha menor probabilidad de la L) se combina con un protón generando un neutrón más un neutrino. Esta captura electrónica se distinguirá

de un β^+ tanto en cuanto el e⁻ capturado deja un hueco que será ocupado por otros electrones con lo que se emitirá una cascada de electrones Auger y/o rayos X característicos asociado a esta captura. Los **electrones Auger** se generan cuando tenemos un átomo excitado, de forma que ese exceso de energía puede ser transferida a e⁻ que saldrán eyectados del átomo. Esta emisión está favorecida para elementos de Z bajo con pequeñas energías de ligadura.

Si en lugar de un átomo excitado lo que tenemos es un núcleo excitado, otro proceso posible es el de **conversión interna** (CI) que se dará en núcleos excitados (con frecuencia procedentes de desintegraciones beta previas) y que consistente en la transferencia de ese exceso de energía debido al estado excitado, a uno o varios de los electrones del átomo. De esta forma, el electrón ganará la energía resultante de la diferencia entre esa energía transferida y la de su energía de ligadura. Este proceso genera fuentes de e⁻ monoenergéticas y compite con la emisión gamma. Sirva de ejemplo que el núcleo ^{137}Cs , decae mediante una desintegración β^- a $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (estado metaestable del Ba), que a su vez decaerá a ^{137}Ba bien mediante emisión gamma de 662 keV, o bien mediante CI generando e⁻ de conversión de 624 keV (para e⁻ de la capa K) y de 656 keV (para los de la capa L).

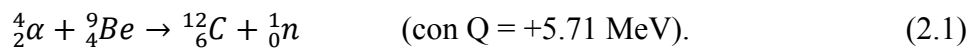
En el grupo de las fuentes de radiación electromagnética (grupo B.1 de la Figura 2.1), destaca la **radiación gamma** ya que representa un mecanismo de desexcitación nuclear bastante frecuente en los núcleos atómicos (tras un decaimiento alfa, beta o siguiendo a los productos de una reacción nuclear). Al igual que los electrones se ordenan en capas, ocurre análogamente con los nucleones en los núcleos, donde se generan fotones que van desde decenas de keV hasta unos cuantos MeV según los niveles nucleares puestos en juego. Presentan espectros monoenergéticos ya que se corresponden con transiciones nucleares entre un estado inicial y final energéticamente bien definidos (aunque desde el punto de vista físico cabría la posibilidad de que el núcleo se esté moviendo y se produjera efecto doppler, ensanchándose el espectro energético del fotón). En otro tipo de análisis que se realizará más adelante, se describirán qué efectos asociados a la electrónica causan también ensanchamiento en los picos de un espectro gamma.

Otra fuente de fotones se produce cuando partículas del grupo de los electrones rápidos interactúan con la materia y parte de su energía es convertida en radiación electromagnética debida a ese frenado (producido por los campos eléctricos intensos debido a la carga nuclear) en lo que se denomina **bremstrahlung**. A mayor energía de los electrones, mayor será esa absorción (que además será mayor en materiales de alto número atómico). Se trata de un espectro continuo con fotones de energías que se extienden desde cero hasta el caso en que el electrón rápido ceda toda su energía en el medio en el que viaja. Una tercera fuente de fotones viene dada cuando por algún motivo, los electrones orbitales del átomo se encuentran excitados respecto de su configuración normal y se produce una reordenación que devuelva el átomo a un estado de menor energía. Si suponemos que un electrón de la capa K deja un hueco, en un tiempo de nanosegundos (en una material sólido), otro electrón de capas superiores ocupará esa vacante de forma que la diferencia energética entre los niveles puestos en juego será compensada mediante la emisión de un fotón de energía característico, en lo que se denominará **rayo X característico**. Si el electrón que ocupa la vacante en la capa K procedía del nivel L dará lugar a fotones K_α , si procede de la capa M entonces generará un K_β que será algo más energético que el primero. Si el salto se produce entre el nivel superior M y el L se generarán fotones denominados L_α , L_β y así sucesivamente

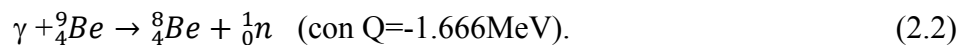
dependiendo entre qué niveles se produzca el salto. A su vez, como dentro de una capa hay subcapas, dentro de los fotones K_α podremos considerar el $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$,...etc...siendo siempre característicos de cada uno de los elementos que encontramos en la tabla periódica. Debido a que su energía es de las mayores, los rayos X de la serie K son los que tienen una mayor significancia frente a las series L o M. Dicha energía aumenta según Z , estando en torno a 1 keV los K del Na ($Z=11$) o entorno a los 100 keV para el Ra ($Z=88$), mientras que los fotones de la serie L alcanzan 1 keV para $Z=28$ y 10 keV para $Z=74$. Estas características hacen a los rayos X muy útiles en el análisis elemental de muestras. En caso de átomos excitados, los electrones auger suponen un proceso de desexcitación que compiten con los rayos X característicos hasta el punto que se define el *rendimiento de fluorescencia* como la fracción de todos los casos en los cuales el átomo excitado emite rayos X en su desexcitación. El proceso de excitación atómico puede provenir de un decaimiento radioactivo (captura electrónica o conversión interna por ejemplo) pero también mediante irradiación externa.

En el caso de decaimiento β^+ , otro tipo de radiación electromagnética es producida. Los positrones (e^+) generados viajan apenas unos milímetros antes de perder toda su energía cinética. Cuando la energía que les queda es muy pequeña, cerca del final de su recorrido en la materia, se combinan con e^- en un proceso de aniquilación. En este proceso, ambas partículas desaparecen y en su lugar se generan dos fotones en direcciones opuestas de 511 keV (de energía equivalente a las masas de e^- y e^+) conocidos como **radiación de aniquilación** y que estará presente en un espectro gamma cuando existen emisores de positrones o creadores de positrones como los muones.

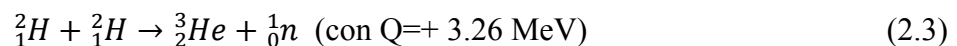
En cuanto al grupo de fuentes de neutrones, cabe destacar que si bien es otra forma más de decaimiento, los radionucleidos que los generan por desexcitación (como el ^{87}Br , que es el de mayor periodo de semidesintegración y no llega a un minuto) tienen muy cortos periodos de semidesintegración lo que los hace poco útiles como fuentes de neutrones en un laboratorio. Así pues este tipo de partículas serán principalmente generadas de forma artificial: como resultado del producto de **fisión espontánea** de nucleidos pesados (por ejemplo el ^{252}Cf), o bien a través de la mezcla de radionucleidos emisores alfa con un material blanco adecuado que darán lugar a **reacciones (α, n)** como por ejemplo



Otra posible vía de obtención de neutrones es análoga a la descrita anteriormente pero usando radionucleidos emisores γ en lugar de partículas α . Hablaremos entonces de **fontoneutrones**. En este caso, radionucleidos como ^{226}Ra , ^{124}Sb , ^{72}Ga , ^{140}La o ^{24}Na se mezclan principalmente con ${}^9\text{Be}$ o ${}^2\text{H}$ para generar neutrones, como por ejemplo en



También **Reacciones de partículas cargadas aceleradas** del tipo ${}^2\text{H}-{}^2\text{H}$ o ${}^2\text{H}-{}^3\text{H}$ serán útiles a la hora de producir neutrones, por ejemplo



Esto se consigue acelerando iones de deuterio mediante diferencias de voltaje de centenares de kV y haciéndolas chocar con un blanco del mismo isótopo. Para cerrar este apartado, indicar que otras reacciones con valores $Q < 0$ o blancos con un mayor número atómico como ${}^9\text{Be}({}^2\text{H},n)$, ${}^7\text{Li}(p,n)$ y ${}^3\text{H}(p,n)$ son usados también como fuentes de neutrones que se obtienen en instalaciones aceleradoras de iones tales como ciclotrones o aceleradores Van de Graaf.

2.1.2. Producción de radiación γ

Como se ha comentado anteriormente, la radiación gamma procede de las distintas transiciones entre estados nucleares. Cada estado vendrá caracterizado entre otros parámetros, por una paridad (π), momento angular (L) y de espín nuclear (J) de forma que las transiciones posibles entre ellos deben cumplir una serie de reglas de selección (obtenidas al aplicar los principios de conservación de paridad y momentos). En el contexto de la teoría electromagnética, estas transiciones se desarrollan en términos de expansiones multipolares en las cuales los términos más bajos estarán asociados con las transiciones más probables. Dichas transiciones pueden ser “eléctricas” (E) o “magnéticas” (M). Una transición que implique $L=1$ se dirá dipolar (denotadas por E1 o M1), si implica $L=2$ será cuadrupolar (E2 o M2), si $L=3$ octupolar etc...

Cuando estas transiciones son permitidas, ocurrirán en un tiempo característico cada una de ellas. Aparece el concepto de vida media en una transición (λ_i) asociada a la probabilidad de que ocurra dicha transición entre dos niveles dados. En caso de que un estado decaiga vía varias emisiones γ a otros estados de menor energía, las probabilidades de transición asociadas serán independientes entre sí, de forma que la probabilidad de transición total (λ) será la suma de los valores individuales ($\lambda = \sum \lambda_i$). El período de semidesintegración quedará directamente relacionado con la vida media mediante:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.4)$$

Para núcleos con potencial y forma esféricos se puede obtener una aproximación a los valores de periodo de semidesintegración parciales para las transiciones más probables [Blatt and Weisskopf, 1952] que serían:

$$T_{\frac{1}{2}}(E1) = \frac{6.764 \cdot 10^{-6}}{E_{\gamma}^3 A^{\frac{2}{3}}}, \quad T_{\frac{1}{2}}(E2) = \frac{9.527 \cdot 10^6}{E_{\gamma}^5 A^{\frac{4}{3}}}, \quad T_{\frac{1}{2}}(M1) = \frac{2.202 \cdot 10^{-5}}{E_{\gamma}^3} \quad (2.5)$$

Donde $T_{\frac{1}{2}}$ se expresa en segundos, las E_{γ} en keV y A es el número másico. Sin embargo, muchos núcleos de masa media o pesada se sabe que son deformados no siendo esféricos, lo que hará que este modelo sea válido sólo en determinados casos.

Desde el punto de vista energético, y debido a la conservación de la energía y momento en la emisión de un γ , el núcleo retrocederá en dirección opuesta a la emitida del fotón con una velocidad tal que su momento sea igual al del rayo γ . Y tanto en cuanto la “masa” del fotón es muy pequeña, la energía de retroceso del núcleo (E_R) será despreciable. No obstante, aplicando estrictamente la conservación de energía entre los

estados inicial (E_i) y final (E_f) del núcleo, quedaría para el fotón (E_γ) [Debertin y Helmer, 1988] que:

$$E_\gamma = E_i - E_f - E_R \quad \text{donde } E_R = \frac{0.5368 \cdot 10^{-6} E_\gamma^2}{A_r} \quad (2.6)$$

con las energías expresadas en keV y siendo A_r la masa atómica relativa. Si aplicamos la ecuación 2.6 al fotón de 661.8 keV del ^{137}Cs se obtendría una E_R de apenas 2 eV lo que hace que, a efectos prácticos, pueda despreciarse dicha contribución cuando se llevan a cabo medidas por espectrometría gamma con detectores de Ge.

2.1.3 Interacción γ con la materia

La radiación gamma emitida por una fuente interacciona con la materia por distintos procesos, lo cual hace posible detectar y cuantificar esos fotones con un sistema de detección adecuado para dichos procesos. Básicamente, los distintos procesos de interacción se muestran en la Figura 2.2.

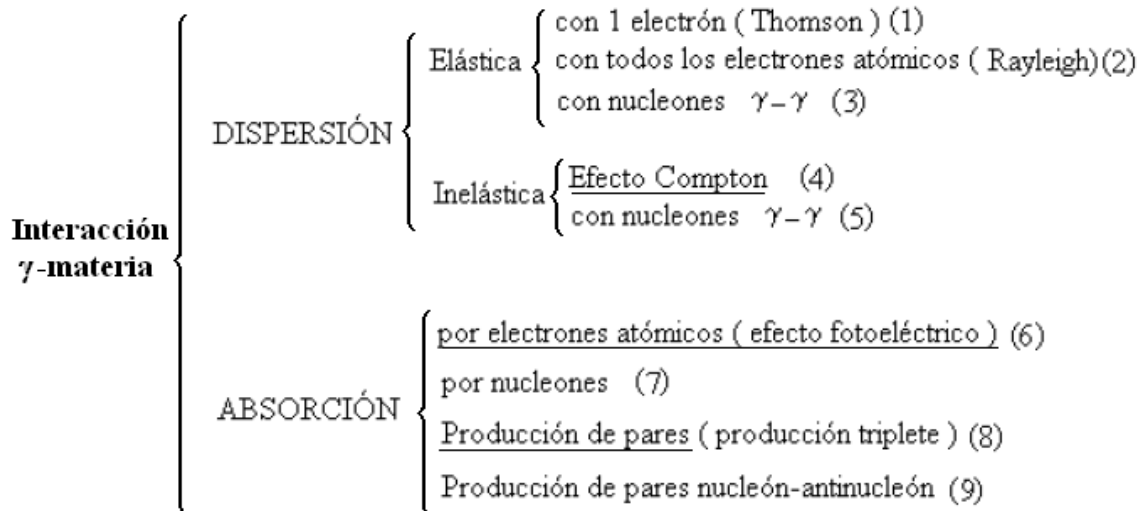


Figura 2.2 Posibles vías de interacción γ -materia

De los nueve procesos mencionados, los verdaderamente relevantes en la detección de las emisiones gamma son aquellos en los que el fotón ve alterada notablemente su energía en su interacción con la materia del detector. No obstante, un cambio en la dirección del fotón incidente sin intercambio de energía (dispersión elástica) también tendrá que ser tenida en cuenta en aquellos casos en los que se lleva a cabo la simulación de modelos de transporte de fotones gamma en la materia.

En el ámbito de la espectrometría gamma con detectores de Ge los procesos del (1) al (3) de la Figura 2.2 no serán relevantes tanto en cuanto no implican cesión de energía al medio. El proceso (4), efecto Compton, sí será tenido en cuenta, mientras que la dispersión inelástica con nucleones (5) presenta una sección eficaz muy pequeña lo cual lo convierte en un efecto muy poco probable. Por otra parte, dentro de los procesos de absorción, los procesos (7) y (9) se dan únicamente para muy altas energías, por lo que no se considerarán tampoco en nuestros análisis, pues nos moveremos en la detección

de fotones con energías inferiores a 2 MeV. Sin embargo, los efectos (6) y (8) sí serán importantes.

Podemos pues concluir que los procesos o efectos relevantes que tendremos que considerar en la detección de emisores gamma emitidos por las muestras analizadas son: el efecto Compton (4), el fotoeléctrico (6) y el de producción de pares (8) [Leo, 1987].

2.1.3.1 Efecto fotoeléctrico

Este efecto se produce cuando un fotón gamma es absorbido por un electrón atómico que saldrá despedido del átomo con una energía:

$$E_e = E_\gamma - B_i \quad (2.7)$$

Donde B_i (donde $i=K,L,M\dots$) representa la energía de ligadura del e^- eyectado que dependerá de la subcapa electrónica involucrada. Este efecto no ocurrirá en e^- libres pues no pueden absorber un fotón y a su vez, conservar tanto el momento como la energía [Mukhin, 1987], por lo que siempre ocurrirá en e^- ligados donde el núcleo absorbe el momento de retroceso en la interacción. De esa interacción fotón-electrón, este último será emitido hacia delante en la dirección del fotón incidente para el caso de altas energías, y será emitido perpendicularmente a la dirección del fotón para E_γ bajas. Tras una fotoabsorción en la capa K, rayos X característicos o electrones Auger serán emitidos.

La probabilidad de que este proceso ocurra viene caracterizado por una sección eficaz (σ_{fot}) dependiente, entre otros parámetros, de la E_γ y del medio material (representado por Z) en el que se realiza la interacción.

Por ejemplo, en [Mukhin, 1987] se plantea

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{fot}} \sim \frac{Z^5}{E_\gamma} \text{ para } E_\gamma \gg B_K \\ \sigma_{\text{fot}} \sim \frac{Z^5}{E_\gamma^2} \text{ para } E_\gamma > B_K \end{array} \right. \quad (2.8)$$

Dado que se trata de expresiones obtenidas experimentalmente, existen distintas ecuaciones para dicha sección eficaz fotoeléctrica si bien la Ecuación 2.9 [Biggs et al, 1987] las engloba a todas.

$$\sigma_{\text{fot}} \approx \text{Const} \cdot Z^5 \cdot f\left(\frac{1}{E_\gamma^{a(E_\gamma)}}\right) \quad (2.9)$$

Donde f no es una función simple de $1/E_\gamma$ y además $1 \leq a(E_\gamma) \leq 4$.

Lo relevante en estas ecuaciones es ver cómo los elementos más pesados (de mayor Z) tendrán mayor probabilidad de interactuar vía efecto fotoeléctrico, lo que hará que materiales de alto Z sean más eficientes que los materiales ligeros de cara a formar parte del volumen activo de detección en un detector. Por otro lado, la relación inversamente proporcional con la E_γ hace que este efecto sea mayor a bajas energías y conforme E_γ aumenta, deje de ser relevante.

La σ_{tot} tendrá discontinuidades según el rango energético en el que nos encontremos, sobre todo cuando estamos en energías cercanas a las B_K , B_L o B_M . Para $E_\gamma > B_K$, en el 80% de los casos, la absorción se producirá en la capa K. A modo de ilustración los cocientes de las secciones eficaces para las distintas subcapas atómicas quedan

$$\left(\frac{\sigma_L}{\sigma_K}\right)_{\text{tot}} \approx \frac{1}{5} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_K}\right)_{\text{tot}} \approx \frac{1}{20} \quad (2.10)$$

Si la $E_\gamma < B_K$ entonces electrones de las capas L o M serán expulsados. Para el Ge, elemento que compone nuestro detector gamma, la $B_K \sim 11$ keV. La energía de ligadura para las distintas capas se puede parametrizar según la ecuación 2.11.

$$B_i(Z) = Z^2(a_i + b_i Z + c_i Z^2 + d_i Z^3) \quad (2.11)$$

con $i=K, L_1, L_2$ y los distintos parámetros a_i, b_i, c_i, d_i tabulados [Geant4, 2005].

2.1.3.2 Efecto Compton

La dispersión inelástica de ondas electromagnéticas fue estudiada por Arthur Compton [Compton, 1923] bautizando así este efecto (mencionar en este punto que fue Gray en 1920 quien por primera vez establece experimentalmente que procesos de dispersión cambian la longitud de onda de un haz de rayos gamma incidentes [Hubbell, 1997] y que Debye obtuvo las mismas conclusiones que Compton casi simultáneamente). Compton usó como fuente de fotones (rayos X) un ánodo de molibdeno y como centro dispersor, material de grafito. Tras él un colimador seguido de un cristal de calcita y una cámara de ionización donde recogía y medía las corrientes generadas en este experimento.

En esencia, un fotón incidente de energía E_γ será dispersado por un electrón libre y en reposo (de masa en reposo $m_0 c^2$) al que cede parte de su energía. El electrón quedará con una energía E_e y con E'_γ el fotón dispersado con un ángulo θ . Tras aplicar la conservación de energía y momentos en el sistema fotón-electrón, resultan las ecuaciones 2.12 y 2.13 para el fotón dispersado y electrón respectivamente.

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (2.12)$$

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma = E_\gamma^2 \left(\frac{1 - \cos\theta}{m_0 c^2 + E_\gamma (1 - \cos\theta)} \right) \quad (2.13)$$

Ambas ecuaciones dependientes en θ nos permiten estudiar los límites que presentan las energías puestas en juego en este proceso. Para $\theta=0$ la ecuación 2.12 nos dice que el fotón dispersado no ha cedido energía alguna al electrón, para $\theta=\pi$ la energía cedida por el fotón es máxima, de forma que el electrón podrá llegar hasta el valor dado en 2.14 y consecuentemente, la energía mínima del fotón dispersado será la indicada en 2.15.

$$E_e^{\text{max}} = \frac{2E_\gamma^2}{m_0 c^2 + 2E_\gamma} \quad (2.14)$$

$$E_{\gamma}^{\prime \text{ min}} = \frac{4E_{\gamma}^2}{1+4E_{\gamma}} \quad (2.15)$$

En cuanto a la probabilidad de dispersión del fotón en un ángulo determinado, la sección eficaz diferencial de dispersión fue dada por Klein y Nishina en 1929 según se muestra en la ecuación 2.16.

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\theta} = \frac{r_e^2}{2} \frac{\left(1 + \cos^2\theta + \frac{\alpha^2(1-\cos\theta)^2}{1+\alpha(1-\cos\theta)}\right)}{[1+\alpha(1-\cos\theta)]^2} \quad (2.16)$$

Donde $r_e = 2.82 \cdot 10^{-15}$ m es el radio clásico del electrón y $\alpha = \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2}$. Si representamos la expresión 2.17 para distintas energías (Figura 2.3) se ilustra la fuerte tendencia hacia ángulos pequeños de dispersión conforme la energía de los fotones van aumentando.

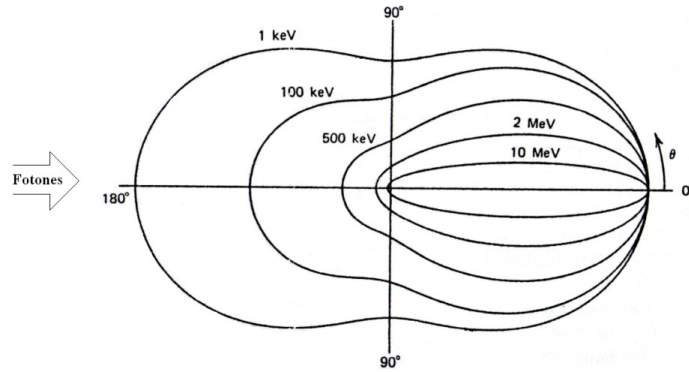


Figura 2.3. Representación en coordenadas polares del número de fotones (que inciden desde la izquierda) dispersados vía Compton por unidad de ángulo θ .

Integrando la sección eficaz diferencial para todo $d\theta$ tendríamos la probabilidad total por electrón de que ocurra este efecto. Como en un átomo hay Z electrones habría que multiplicar por Z la sección eficaz obtenida, pudiendo ver entonces que la dependencia de la sección eficaz en este efecto varía de la forma:

$$\sigma_{com} \approx \frac{Z}{E_{\gamma}} \quad (2.17)$$

Las ecuaciones asociadas a la dispersión Compton han sido objeto de modificación por ejemplo en [Hubbell, 1975] añadiendo a la sección eficaz diferencial de Klein-Nishina una función de dispersión incoherente $S(x,Z)$ que tiene en cuenta el que los electrones presentan cierta energía de ligadura con el átomo y no están libres. La ecuación 2.18 muestra esa corrección.

$$\frac{d\sigma_{com}}{d\theta} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\theta} \cdot S(x,Z) \quad (2.18)$$

Donde x es una variable que recoge la transferencia de impulso al electrón y se define:

$$x = \frac{\text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (2.19)$$

Siendo λ la longitud de onda del fotón incidente, expresada en Å. En [Hubbell et al, 1975] se encuentran detalladas distintas aproximaciones teóricas hasta obtener $S(x,Z)$ así como su ajuste a resultados experimentales. Gráficamente se muestra en la Figura 2.4.a donde se puede apreciar forma sigmoidea en esa función con valores que van desde 0 hasta Z , lo que nos indica que las dispersiones de los fotones con x cercano a cero (o lo que es lo mismo, ángulos de dispersión próximos a cero, o sea los más energéticos) tienen menos probabilidad de ocurrir y según la energía va bajando esta componente de la dispersión se hace más notable. En la Figura 2.4.b se observa esa misma función, pero normalizada por Z donde se observa que un electrón en átomos más ligeros presentará mayor corrección en la sección eficaz Compton que en átomos más pesados.

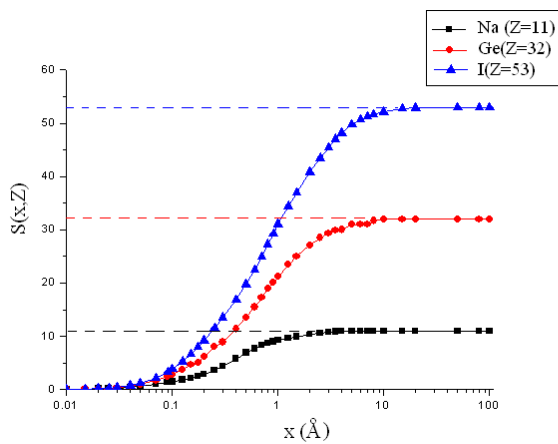


Figura 2.4.a Gráfica de la función tabulada $S(x,Z)$ para distintos elementos (Ge, Na, I)

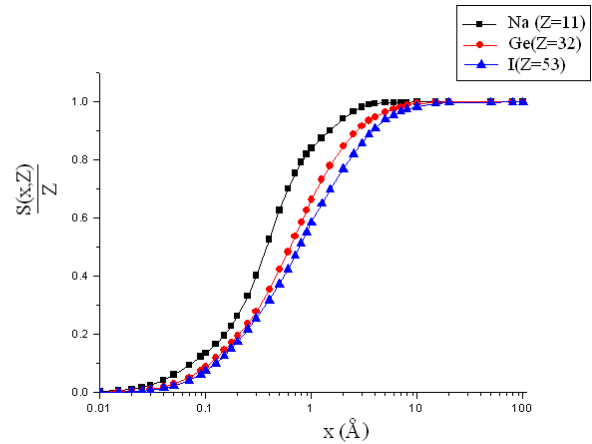


Figura 2.4.b Gráfica de la función tabulada $\frac{S(x,Z)}{Z}$ para $Z=11, 32$ y 53

2.1.3.3 Producción de Pares electrón-positrón ($e^- - e^+$)

Este proceso fue postulado por Dirac en 1928 al analizar los resultados obtenidos tras aplicar la mecánica cuántica en electrones. Si bien el electrón ya era conocido por aquella época (J.J. Thomson 1895), su pareja el positrón no fue descubierto experimentalmente en la radiación cósmica hasta 1932.

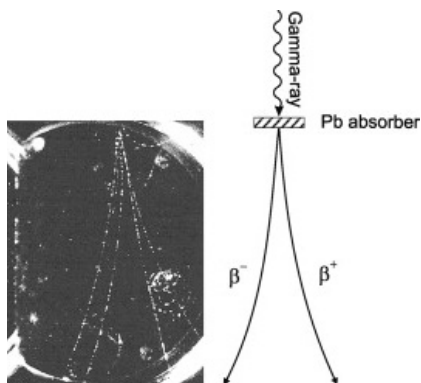


Imagen 2.1. Fotografía de la traza del positrón. Cámara de niebla en el que se muestra cómo un campo magnético (perpendicular al plano de la fotografía) desvía positrones y electrones en direcciones opuestas. Imagen tomada de [Anderson and Neddermeyer 1936]. A la derecha se muestra un esquema de lo que está ocurriendo.

En esencia, el proceso de producción de pares implica la transformación de un fotón en un par electrón-positrón. De cara a la conservación de momento, es necesaria la presencia de un tercer elemento, normalmente el núcleo atómico (a través de su campo Coulombiano). En este caso, la energía del fotón tendrá que ser como mínimo la energía de creación del par, esto es $E_{\gamma}^{min} \approx 2m_0c^2 = 1.022 \text{ MeV}$, aunque en realidad debe ser algo superior, pues el núcleo se llevará una fracción muy pequeña de la energía del fotón en su retroceso. También cabe la posibilidad que ese tercer cuerpo sea un electrón, y en ese caso la $E_{\gamma}^{min} \approx 4m_0c^2 = 2.04 \text{ MeV}$ se habla entonces de *evento de triple electrón* [Mukhin, 1987]. No obstante, también es posible la creación de un par electrón-positrón con dos fotones con energías totales $E_{\gamma_1} + E_{\gamma_2} > 2m_0c^2$ o incluso como resultado de la colisión de dos electrones si la energía total del electrón en movimiento supera $7m_0c^2$. La probabilidad de que suceda uno u otro suceso vendrá dada por su sección eficaz de dispersión (σ_{par}).

En este sentido, las más probables son las dos primeras opciones planteadas. Sin embargo, la σ_{par} debida a la presencia del núcleo es casi tres órdenes de magnitud superior a la debida a la presencia de un electrón, especialmente en el rango de bajas energías y para grandes Z . No obstante (y aunque excede el campo de trabajo en esta tesis) comentar que en fotones con energías superiores a 10 MeV, la formación de pares por interacción con electrones pasa a ser del 1% de la debida al núcleo en elementos pesados y del 10% para elementos ligeros.

Físicamente, la producción de pares se trata del proceso inverso al de bremsstrahlung y según los cálculos hechos por Bethe y Heitler [Bethe, 1953], se puede obtener la σ_{par} según muestra la ecuación 2.21 en el caso de energías E_{γ} mucho mayores que m_0c^2 (que se extienden hasta las decenas de MeV) y sin tener en cuenta el apantallamiento del núcleo por parte de los electrones atómicos. Por otra parte, la ecuación 2.22 nos muestra la σ_{par} para el caso de energías mucho mayores (centenares de MeV) donde el comportamiento de esta sección eficaz ya se hace independiente de la propia E_{γ} .

$$\sigma_{par} = 4Z^2 \alpha r_e^2 \left[\frac{7}{9} \left(\text{Ln} \frac{2E_{\gamma}}{m_0c^2} - f(Z) \right) - \frac{109}{54} \right] \quad (2.21)$$

$$\sigma_{par} = 4Z^2 \alpha r_e^2 \left\{ \frac{7}{9} \left[\text{Ln} \left(183 \cdot Z^{\frac{1}{3}} \right) - f(Z) \right] - \frac{1}{54} \right\} \quad (2.22)$$

Donde $\alpha = 1/137$, r_e el radio clásico del electrón y $f(Z)$ una función que recoge la interacción de los pares creados con la carga nuclear. Adicionalmente, si se quisiera evaluar aproximadamente la contribución a esta sección eficaz producida por electrones, en vez de por el núcleo atómico, bastaría con sustituir Z^2 por $Z(Z+1)$ en las dos ecuaciones anteriores [Leo, 1987]. Concretamos pues, que en el rango energético en el que nos movemos en esta tesis, la σ_{par} va como la expresión 2.21, relacionándose aproximadamente con Z^2 y mediante el $\text{Ln}(E_{\gamma})$ con la energía del fotón incidente.

2.1.3.4 Coeficiente de atenuación másico

La probabilidad total (σ) de que un fotón sea absorbido en el medio por el que viaja vendrá dada por la suma de las tres secciones eficaces calculadas en los apartados anteriores, según indica la ecuación 2.23. Si se multiplica σ por la densidad de átomos

(N), obtendremos entonces la probabilidad por unidad de longitud para una interacción, que recibe el nombre de *coeficiente (lineal) de absorción total* (μ) y que según la teoría de Klein-Nishina, para energías del fotón $E_\gamma \gg m_0c^2$ queda según la ecuación 2.24.

$$\sigma = \sigma_{fot} + \sigma_{comp} + \sigma_{par} \quad (2.23)$$

$$\mu = N \cdot \sigma = \left(\frac{\rho N_A}{A}\right) \cdot \sigma \cong \frac{2Z}{A} \frac{0.038}{E_\gamma} (1.86 + LnE_\gamma) \quad (2.24)$$

Donde ρ es la densidad del medio, N_A el número de Avogadro, A la masa molecular y la E_γ se mide en MeV. Resulta entonces que μ se mediría en cm^{-1} .

No obstante, es más usado el término *coeficiente de absorción másico* que no será más que el cociente μ/ρ y se expresaría en cm^2g^{-1} . Para el caso de que el medio no fuese un material con un único tipo de átomo, sino una mezcla de varios elementos, siguiendo la regla de Bragg para materiales mixtos o compuestos se tendría:

$$\left.\frac{\mu}{\rho}\right|_{material} = \sum_{i=1}^n \omega_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (2.25)$$

Donde el índice i recorrería los distintos elementos que formasen el material y ω_i representa el porcentaje másico de ese elemento en el material.

Comentar en este punto que a veces se usa otro concepto muy cercano al coeficiente de absorción que es el *coeficiente (lineal) de atenuación*. Este último contiene no sólo al coeficiente de absorción, sino que engloba la fracción de fotones que pudieran haber sido dispersados elásticamente (Rayleigh) de manera que cuando se comparan ambos coeficientes, si bien serán similares, el de atenuación siempre será mayor que el de absorción como puede verse para el caso del Ge en la Figura 2.5.

Atendiendo a la ecuación 2.24 tanto μ como σ tendrán el mismo comportamiento y hablar de σ será hablar de μ . Si tenemos en cuenta que, en líneas generales, la $\sigma_{fot} \sim \frac{Z^5}{E_\gamma^2}$,

la $\sigma_{comp} \sim \frac{Z}{E_\gamma}$ y la $\sigma_{par} \sim Z^2 Ln(2E_\gamma)$, se puede ver cómo para un Z dado, a bajas energías dominará el efecto fotoeléctrico, a energías intermedias el Compton y a altas la creación de pares. Si se representa el coeficiente de atenuación másico total para el material que compone nuestro detector gamma, obtendremos la Figura 2.6 donde se han representado la componente de efecto fotoeléctrico (dominante a bajas energías con las discontinuidades debidas a las distintas transiciones entre subcapas de electrones L3, L2, L1 y K respectivamente), la dispersión Compton y la creación de pares (únicamente mostrando la componente debida al campo nuclear).

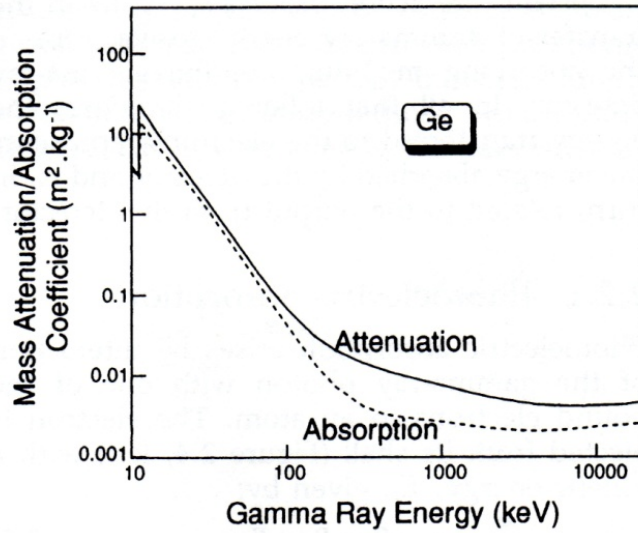


Figura 2.5 Comparativa entre los coeficientes másicos de atenuación/absorción para el Ge en función de la E_γ (obtenido de [Gilmore y Hemingway, 1995]).

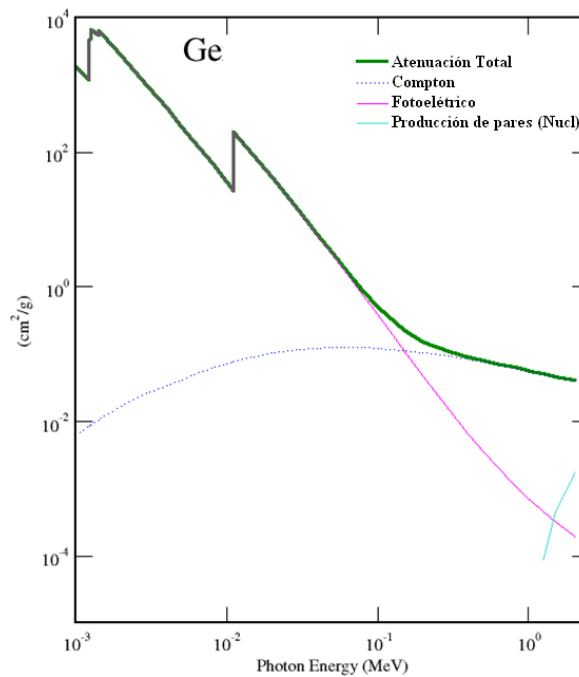


Figura 2.6. Coeficiente de atenuación de fotones sobre germanio en el rango energético de interés (base de datos XCOM en [Berger et al., 1998]).

La misma base de datos que nos genera la Figura 2.6, nos permite obtener los valores numéricos de todas las contribuciones al coeficiente de atenuación másico para el Ge. En este caso se incluyen: Rayleigh, Compton, fotoeléctrico, creación de pares con núcleo y creación de pares con electrones, así como la suma total de todos ellos. En la Tabla 2.1 se presentan estos datos en forma de contribución porcentual de cada una de esas posibles vías de interacción de un fotón con el material que forma nuestro detector

para distintas energías que cubren el rango 1-10000 keV. En la columna final, se da el valor total de dicho coeficiente de atenuación másico.

Mirando los valores tabulados, se aprecia claramente cómo se comporta la dispersión elástica para el Ge, presentando un máximo sobre los 150 keV de casi el 10% de la contribución y siendo insignificante a partir del MeV. El efecto Compton se muestra dominante desde los 200 keV en adelante, incluso hasta los 5 MeV, zona en la que aún contribuye con algo más del doble que la creación de pares (con núcleo). En cuanto al efecto fotoeléctrico, predomina mayoritariamente hasta los 150 keV pasando a ser insignificante a partir del MeV. La creación de pares comienza por encima de los 1022 keV dominando a partir de los 10 MeV que es cuando comienza a generarse una muy pequeña contribución de creación de pares por parte de electrones. En nuestro rango de interés (50-2000 keV) se aprecia una disminución en μ/ρ desde 3,2 hasta 0,04 cm^2g^{-1} lo que nos indica que los fotones a bajas energías presentan hasta dos órdenes de magnitud

E_γ	Contribuciones al coeficiente de atenuación másico					$\left. \frac{\mu}{\rho} \right _{\text{Ge}}$ Total
	Dispersión Rayleigh	Dispersión Compton	Efecto Fotoeléctrico	Creación de pares		
				con Núcleo	con e^-	
(keV)	%	%	%	%	%	cm^2g^{-1}
1	0,3	0,0	99,7	0,0	0,0	1,89E+03
10	4,4	0,2	95,4	0,0	0,0	3,58E+01
50	5,0	3,7	91,3	0,0	0,0	3,17E+00
80	7,9	13,0	79,1	0,0	0,0	8,75E-01
100	9,1	21,8	69,1	0,0	0,0	5,05E-01
150	9,7	45,2	45,2	0,0	0,0	2,25E-01
200	8,4	63,1	28,5	0,0	0,0	1,52E-01
300	5,7	81,6	12,7	0,0	0,0	1,07E-01
400	3,9	89,2	6,9	0,0	0,0	8,96E-02
500	2,9	92,8	4,3	0,0	0,0	7,97E-02
1000	1,0	97,7	1,2	0,0	0,0	5,67E-02
1022	1,0	97,8	1,2	0,0	0,0	5,61E-02
1250	0,8	98,2	0,9	0,2	0,0	5,06E-02
1500	0,6	97,8	0,7	0,9	0,0	4,63E-02
2000	0,4	95,1	0,5	4,0	0,0	4,07E-02
2044	0,4	94,8	0,5	4,3	0,0	4,03E-02
3000	0,2	86,8	0,3	12,7	0,0	3,52E-02
4000	0,1	77,9	0,2	21,6	0,1	3,27E-02
5000	0,1	69,8	0,2	29,7	0,3	3,16E-02
10000	0,0	43,0	0,1	55,9	1,0	3,16E-02

Tabla 2.1 Contribución porcentual al coeficiente μ/ρ según distintas vías de interacción y a distintas energías de fotones al viajar por un cristal de Ge ($Z=32$) (Tabla generada a partir de base de datos XCOM en [Berger et al., 1998]).

más que los de altas energías en cuanto a la probabilidad de interactuar con los átomos de nuestro detector, lo cual afectará fundamentalmente a la eficiencia de detección y su variación en función de la energía como posteriormente se mostrará en detalle.

2.2 Detectores en espectrometría gamma

2.2.1 Evolución histórica

En el ámbito de la espectroscopia, la última región del espectro electromagnético en ser estudiada fue la región asociada a los rayos X y γ . En este sentido, todo comienza en 1895 cuando Roentgen descubre en un tubo de descargas de gas unas fluorescencias que denomina rayos X. Casi simultáneamente, en 1896 Becquerel descubre la radioactividad natural, encontrando Villard en 1900 que esta radioactividad natural se componía de partículas α , y β que curvaban sus trayectorias ante campos magnéticos pero encontró otra componente adicional que no era fácilmente parada como las partículas anteriores y que tampoco respondía ante campos magnéticos, se denominaron rayos γ .

Los primeros detectores (placas fotográficas) sólo medían la presencia de radiaciones y posteriormente, en una segunda etapa, su intensidad pero con escasa información sobre su energía (cámaras de ionización gaseosa y más adelante contadores proporcionales). Fue en una tercera etapa en la que se empezaron a construir sistemas que medían la intensidad en función de la energía de los fotones, generando lo que conocemos hoy como espectro de radiación.

Centrándonos en esa tercera fase, una mejora importante de los sistemas hasta entonces existentes se produce en 1948 con la introducción de detectores de Na(Tl) [Höfstadter, 1948]. Estos detectores permiten cubrir espectros comprendiendo energías en un amplio rango para aquella época al poder producir cristales lo suficientemente grandes y voluminosos como para absorber fotones de más de 1 MeV. Presentaban resoluciones del orden del 7% para la emisión de 662 keV del ^{137}Cs , buena estabilidad física y química en el cristal y una muy buena eficiencia de detección. A principios de los sesenta se implementó otro tipo de detector γ , el espectrómetro de difracción, que se basaba en la difracción de Bragg de los rayos γ en los distintos planos del cristal que formaba el detector. Estos detectores tenían muy alta resolución (de 1 eV para los 100 keV) pero una eficiencia muy baja, lo que hizo que fuesen útiles sólo con fuentes muy intensas de radiación. No obstante, fueron usados para hacer medidas muy precisas de las emisiones γ más intensas de un grupo de radionucleidos, generando datos valiosos que fueron usados en los procesos de calibración de otros tipos de detectores.

En 1962 nace el detector de semiconductor de Ge dopado con Li, Ge(Li) dando comienzo una generación de detectores caracterizados por tener una resolución que mejoraba un orden de magnitud la de los centelleadores de NaI(Tl). Uniendo que cada vez se podían fabricar cristales de mayor tamaño y que tenían una buena estabilidad, terminaron por sustituir a los cristales de NaI(Tl) en la mayoría de las aplicaciones. Un gran inconveniente de estos detectores era que tanto si estaban en funcionamiento como si no, necesitaban estar siempre refrigerados a temperaturas de nitrógeno líquido. En 1972 comienza el uso y la fabricación de detectores de Ge de alta pureza que presentan

la ventaja de no necesitar refrigeración mientras no estén operativos, lo que hará que cese la comercialización de detectores Ge(Li) en 1983.

Además del Ge, el Si también ha sido otro elemento con el que se podían conseguir cristales puros de gran tamaño y si bien los de Ge se usaban cubriendo amplios rangos energéticos, los de Si eran útiles sólo para fotones de baja energía debido a su bajo número atómico. Así por ejemplo, detectores Si(Li) de algunos mm de espesor son especialmente útiles para fotones por debajo de los 30 keV.

Dado el éxito de los detectores de semiconductor de Ge y Si, en la actualidad este campo se dirige, entre otros, a la obtención de detectores de semiconductor con mayor Z y utilizables a temperatura ambiente (CdTe, HgI₂, AgAs, LaBr₃...) si bien la utilización de estos nuevos sistemas es todavía limitada por su pequeño tamaño, resolución y disponibilidad comercial. Además, detectores criogénicos con mayor resolución energética que los HPGe (actualmente reducen en un orden de magnitud la resolución de los HPGe operando a temperaturas de 0,1 K [Friedrich et Al, 2004]) están siendo también desarrollados.

Para no hacer muy extensa esta introducción a la espectrometría gamma, en el Apéndice 1 se encuentra una descripción tanto de los detectores de semiconductor como de la cadena electrónica que procesa la señal recogida en un cristal de Ge.

2.2.2 Respuesta real de un detector ante una fuente γ

La corriente generada (electrones y huecos) por la interacción de la radiación gamma en la zona de depleción del detector, tras ser colectada en los electrodos correspondientes, se integra en una cadena electrónica (ver Apéndice 1 sobre electrónica nuclear) hasta que finalmente se genera un espectro gamma.

Si bien el espectro de radiación γ emitido por una fuente está compuesto por líneas discretas, la visión de dicho espectro que nos genera el detector seguido de la cadena electrónica asociada posee un aspecto muy diferente. En esencia se trata de una serie de picos con forma aproximadamente gaussiana superpuestos a un fondo continuo.

Partimos del espectro real generado por un isótopo, el ³⁷S (Figura 2.7) según nos muestra [Gadner et al, 1986] donde se han calculado vía Monte Carlo, las distintas contribuciones a ese espectro, en el rango de 1 MeV en adelante.

Las principales contribuciones se deben a interacciones por absorción fotoeléctrica, dispersión Compton y producción de pares que sufren los fotones al alcanzar el detector directamente.

Absorción fotoeléctrica: en principio genera el pico de absorción total (o full-energy peak) **1** de la figura pero siempre que se cumplan una serie de requisitos.

- Los rayos X del Ge, originados tras el reordenamiento de las capas electrónicas tras la emisión del fotoelectrón deben ser absorbidos en el cristal. En caso de escapar del cristal contribuirían creando un pico de escape de rayos X por debajo del full-energy peak (no representado en la Figura 2.7). Estos picos de escape se hacen menos relevantes a medida que aumenta la energía del fotón γ pues

disminuye la probabilidad de escape de estos fotones al originarse a mayores profundidades en el volumen activo del detector.

- El fotoelectrón debe perder toda su energía en el volumen sensible del cristal. Pérdidas por bremsstrahlung y fotoelectrones de escape darán lugar a una zona continua desde cero hasta la energía total de 3.10 MeV (componente **2** en la Figura 2.7).
- Las pérdidas en la colección de carga deben ser despreciables. Si no lo fueran, estos eventos contribuirán a una cola de bajas energías situada a la izquierda del máximo (componente **3** en la Figura 2.7).

Efecto Compton: es el efecto dominante en Ge entre los 150 keV y los 9 MeV como se muestra en la Tabla 2.1. Los electrones generados vía Compton, cuya energía es absorbida en el detector, aporta una contribución continua entre cero y $E_\gamma/(1+m_0c^2/2E_\gamma)$ dada por la ecuación 2.14 (que resulta en 2,86 MeV para el ejemplo mostrado) siendo representada por la componente **4** en la Figura 2.7 cuya caída vertical es lo que se denomina, borde Compton. Además, se forma un pequeño pico en el borde Compton debido esencialmente a la dependencia de la energía del fotón secundario ($E_{\gamma'}$) con el ángulo de dispersión. En la ecuación (2.12), a partir de un $\theta \sim 120^\circ$, la energía de los fotones dispersados sufre muy poca variación. Por otra parte, habrá fotones dispersados un determinado ángulo que no habrán dejado toda su energía en esa primera dispersión. A éstos, les puede ocurrir, por ejemplo, una segunda interacción de tipo fotoeléctrico cediendo entonces lo que le restaba de energía y generando un pulso que se sumaría en el pico de absorción total. Pero también les puede ocurrir que sufran una segunda

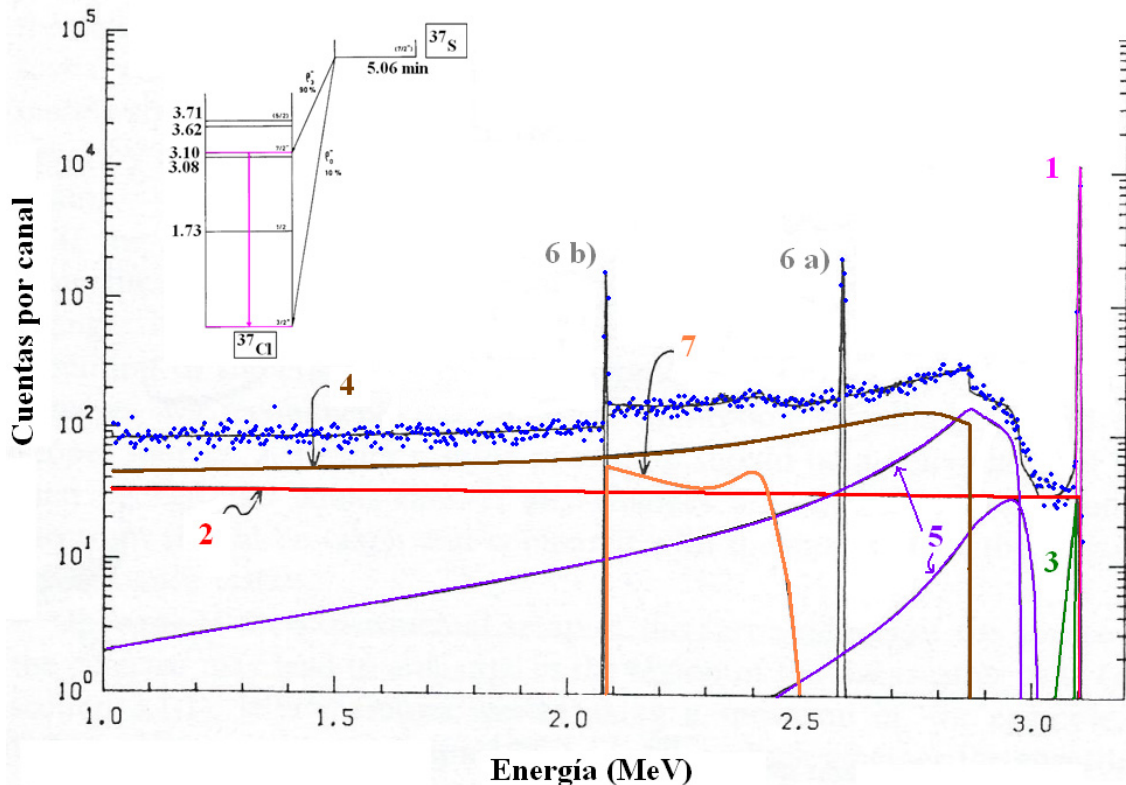


Figura 2.7 Espectro experimental de altura de pulsos en un detector de Ge para la emisión γ de 3,10 MeV del ^{37}S y esquema de decaimiento asociado al radionucleido.

dispersión de tipo Compton y que terminen saliendo del detector sin haber dejado completamente toda su energía inicial. Estos sucesos contribuirán a la componente denominada *Compton Múltiple* distribuída entre cero y por encima del borde Compton (componente **5** en la Figura 2.7).

Producción de pares: Ya se mostró que esta vía empieza a ser relevante para fotones γ por encima de 1,5 MeV, si bien es teóricamente posible desde 1,02 MeV. La absorción completa de la energía cinética del par e^-e^+ en el caso en que escapen ambos fotones en la aniquilación del positrón genera el “*pico de doble escape*” que se localizará a una energía $E_\gamma - 2m_0c^2$ (situado en 2,08 MeV en este caso, contribución **6b** en la Figura 2.7). Si sólo escapa uno, el otro podría dejar toda su energía en el cristal vía fotoeléctrica dando lugar al “*pico de escape simple*” situado a $E_\gamma - m_0c^2$ (a 2,59 MeV generando la contribución **6a** de la Figura 2.7) o bien contribuirá a la distribución entre 6a) y 6b) de mediante Compton, generando la contribución **7** de la figura. Indicar aquí que el pico de escape simple estará desplazado unas decenas de eV hacia la derecha debido al movimiento del positrón en el campo eléctrico del detector de semiconductor [Cornejo, 2009].

Otra posible componente continua del espectro vendrá originada por el bremsstrahlung producido por las desintegraciones beta en la propia muestra o en las paredes del blindaje del detector.

Contribución del fondo cercano a la muestra-detector: Todo lo descrito hasta aquí, comprende la respuesta que genera el detector por los fotones que le llegan directamente desde la muestra. Aún faltaría considerar efectos de fondo producidos directa o indirectamente por los elementos que rodean al detector. En este sentido, el sistema de detección se encierra en un blindaje de plomo donde una fracción importante de la radiación emitida por la muestra, dispersada vía Compton, alcanza de nuevo al detector. Esa dispersión también ocurrirá en el soporte de la propia muestra, dentro de ella y en los materiales que sirven de sustento al detector. Todos estos fotones retrodispersados que acaban siendo absorbidos completamente en el detector, darán lugar al pico de retrodispersión, pues todos los fotones con un θ desde 120° hasta 180° , independientemente de su energía, están agrupados en una pequeña región energética del espectro (que no aparece en la figura 2.7 por estar por debajo del rango energético representado) que se sitúa entre los 250-300 keV según puede apreciarse en la Figura 2.8.

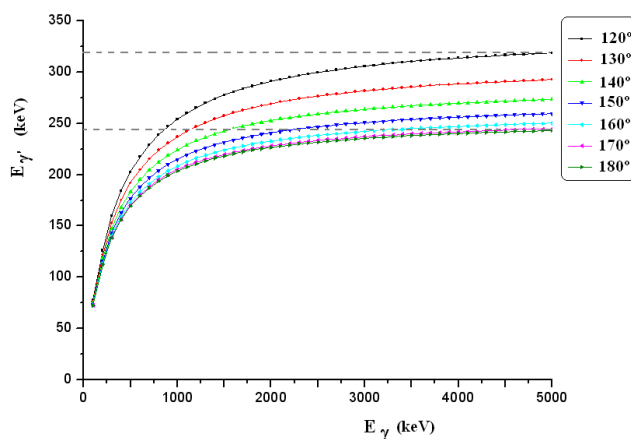


Figura 2.8 Representación de las energías en los fotones dispersados ($E_{\gamma'}$) desde 120° hasta 180° en función de las energías de los fotones incidentes (E_γ)

Para el caso de fotones emitidos por la fuente con energías superiores a $2m_0c^2$ y que interactúan con estos materiales que rodean al detector vía creación de pares, se dará estadísticamente el hecho de que alguno de estos dos fotones procedentes de la aniquilación alcancen el detector siendo absorbido completamente, apareciendo entonces un “pico de aniquilación” que se sitúa exactamente a un valor m_0c^2 (0,511 MeV) en el espectro.

Adicionalmente, los fotones emitidos por la fuente que alcanzan las paredes del blindaje pueden excitar a ese material que empezaría a emitir rayos X característicos. Para el caso del Pb ($K_{\alpha 1}=74,97$ keV, $K_{\alpha 2}=72,81$ keV, $K_{\beta 1}=84,94$ keV conjuntamente con $K_{\beta 3}=84,45$ keV y $K_{\beta 2}=87,30$ keV) generándose cuatro fotopicos. Esta contribución puede disminuir si se interpone entre la muestra y el Pb del blindaje una capa de algún otro elemento que impida el paso de estos rayos X. En este sentido, el uso de una capa de Cu de algunos milímetros de espesor será suficiente para este cometido, si bien a su vez el Cu empezaría a emitir rayos X característicos, pero en este caso, estas emisiones se dan por debajo de los 9 keV saliendo de nuestro rango de interés que se encuentra desde los 40 keV en adelante. También rayos X de los elementos que componen la propia muestra pueden aparecer por debajo de los 100 keV, interfiriendo en ocasiones con emisiones gamma de interés, como por ejemplo los rayos X del Th con el ^{234}Th a 94 keV.

En un apartado del capítulo siguiente dedicado al estudio del fondo de los detectores usados en este trabajo, se profundizará más sobre otras contribuciones de elementos naturales y cosmogénicos que también contribuyen al fondo.

2.3 Calibración de un sistema de detección

Básicamente, la ecuación que determina la actividad, $A(E)$ expresada en Bq, de un radionucleido vía gamma para una emisión concreta a una energía E es:

$$A(E) = \frac{N(E)}{t \cdot \varepsilon(E) \cdot I(E)} \quad (2.26)$$

donde $N(E)$ es el número neto total de cuentas en el fotopico considerado, t es el tiempo real de medida (corregido por el tiempo muerto correspondiente), $\varepsilon(E)$ es la eficiencia de detección de ese fotopico (o Full-energy Peak Efficiency, definida en detalle más adelante, en el apartado 2.3.3) y por último I es la intensidad de la emisión considerada (que es un valor tabulado en distintas bases de datos, como por ejemplo [Chu et al., 1999]).

Una vez el sistema detector + electrónica + sistema de adquisición han generado el espectro emitido por muestra + fondo, el primer objetivo que se plantea en espectrometría gamma para obtener $A(E)$ es la identificación de los fotopicos de interés (asociándolos a los radionucleidos que los emiten). Para esta tarea será necesaria una calibración en energías de nuestro sistema. A continuación, será necesario el cálculo de $N(E)$, cuya determinación es llevada a cabo vía software, tras aplicar una calibración en resolución del sistema. Dado que t se obtiene mediante del software y la $I(E)$ procede de

una base de datos, sólo nos falta $\epsilon(E)$ para obtener $A(E)$. De nuevo un tercer proceso de calibración, en este caso en eficiencias, será necesario para tener resuelta la ecuación 2.26.

2.3.1. Calibración en energía

Como se muestra en el Apéndice 1 sobre electrónica nuclear, existe una relación cuasi lineal entre la amplitud de los impulsos eléctricos a la salida del sistema electrónico y la energía de la radiación incidente. Factores como la falta de uniformidad en el proceso de formación y colección de cargas eléctricas dentro del detector, la dependencia direccional de la aceleración de los electrones en los cristales de semiconductor durante el proceso de colección de cargas o la falta de linealidad del sistema de amplificación a lo largo del tiempo, son efectos que harán necesaria una calibración en energía periódicamente, asignando las energías de la radiación gamma con la altura del pulso (número del canal central) en el fotopico.

Para llevar a cabo este proceso, se utilizan fuentes con emisiones gamma cuyas energías sean conocidas con un alto grado de exactitud, y que cubran el rango de energías de interés. La Tabla A2.3 (Apéndice 2, Tabla 3) recoge las fuentes puntuales usadas para este propósito en nuestro laboratorio. Con los puntos obtenidos (energía, canal) es posible ajustar una función adecuada, generalmente lineal o cuadrática, que se utilizará para identificar las energías de los fotopicos de emisores desconocidos. Algunos autores han publicado métodos y funciones de ajuste para considerar la falta de linealidad en la cadena de amplificación y análisis de los impulsos, especialmente útiles para los sistemas de espectrometría menos modernos [Greenwood, et. al., 1970], [Dryák, 1986]. Es recomendable que las fuentes de calibración presenten la misma geometría que las muestras a medir, que el tiempo de medida durante las calibraciones sea tal que la posición del pico de absorción total se determine con una precisión inferior a 0,2 keV y que las medidas de calibración se realicen como mínimo con una frecuencia diaria [IEC, 1995]. Una vez seleccionados los picos de interés y establecidos los valores de energía correspondientes es posible identificar los radionucleidos presentes en la muestra medida haciendo uso de las tablas de datos nucleares, por ejemplo: [Firestone, 1996], [Chu et al, 1999].

2.3.2. Calibración en resolución

Una vez calibrado en energías, para el cálculo posterior de las áreas de los fotopicos mediante algún programa de análisis de espectros, será necesario que el sistema haya sido calibrado en resolución, puesto que de ésta dependerá la selección de los parámetros que determinan la forma del pico a integrar.

La resolución energética determina la posibilidad de diferenciar adecuadamente dos picos cercanos en el espectro. Formalmente se define como:

$$R = \frac{FWHM}{E_{\gamma}} \quad (2.27)$$

siendo FWHM la anchura del pico a la mitad de su altura (en unidades de energía) y E_γ la energía de la radiación gamma correspondiente. En lo siguiente, hablar de R es análogo a hablar de FWHM, por lo que será este último parámetro con el que trabajaremos. La anchura del pico depende de procesos de naturaleza estadística durante la producción, colección de las cargas eléctricas y la transmisión de la señal al resto del sistema.

La resolución, en los detectores de semiconductor, se encuentra afectada por tres factores a priori no correlacionados entre sí, y que son: fluctuación estadística en el número de portadores de carga producidos por unidad de energía depositada en el detector ($FWHM_{estadística}$), variación en la eficiencia de recolección de carga ($FWHM_{coleccion}$) y una tercera contribución por parte del ruido electrónico ($FWHM_{ruido}$) [Debertin y Helmer, 1988] [Gilmore y Hemingway, 1995]. La importancia relativa de cada uno de estos factores depende del rango energético en el que nos encontremos, predominando los efectos de ruido electrónico y la colección incompleta de carga a bajas energías, mientras que las fluctuaciones estadísticas contribuyen fundamentalmente al ensanchamiento del fotopico a altas energías. Matemáticamente, estas tres contribuciones quedan recogidas en la siguiente expresión:

$$FWHM^2 = FWHM_{ruido}^2 + FWHM_{estadística}^2 + FWHM_{coleccion}^2 = a + bE + cE^2 \quad (2.28)$$

Siendo a, b, c constantes y E la energía de la radiación incidente. El término de colección incompleta de carga, debido a impurezas y defectos en el cristal de germanio, depende del volumen del cristal y del campo eléctrico aplicado y será el responsable de la cola a bajas energías en el fotopico.

La ecuación anterior puede tomar pues la siguiente forma funcional [Hurtado, 2004]:

$$FWHM = \sqrt{a + bE + cE^2} \quad (2.29)$$

El software usará esta forma funcional de manera que a una determinada energía E (o canal) le asociará una gaussiana pura con FWHM dada por la expresión 2.29 según nos muestra la ecuación 2.30.

$$F_i = h \cdot e^{-\frac{(x_i - c_f)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.30)$$

Donde F_i es el valor que toma la función que modela el fotopico en el canal x_i , h es la altura del fotopico, c_f es el centroide del fotopico y $\sigma \sim FWHM/2,355$ es la anchura de la gaussiana.

Ajuste de la cola de baja energías

Adicionalmente, el software de análisis usado en esta tesis (Genie 2000) implementa otra función de ajuste al fotopico que tiene en cuenta la cola a bajas energías, de manera que se modifica la gaussiana pura (expresión 2.30) por la siguiente:

$$F_i = \begin{cases} h \cdot e^{-\frac{(x_i - c_p)^2}{2\sigma^2}} & \text{si } x_i > c_p - T \\ h \cdot e^{-\frac{T(2x_i - 2c_p + T)^2}{2\sigma^2}} & \text{si } x_i < c_p - T \end{cases} \quad (2.31)$$

Donde T representa el parámetro “punto de unión” entre la exponencial pura y la cola de baja energía. El uso que se hace de este parámetro se ilustra en la Figura 2.9. En A) T es pequeño ($0,3 \cdot \text{FWHM}$) lo que conlleva una cola de baja energía muy pronunciada. Por el contrario, en B) el “punto de unión” queda lejos del centroide ($0,7 \cdot \text{FWHM}$) con lo que el efecto de la cola es mucho más pequeño.

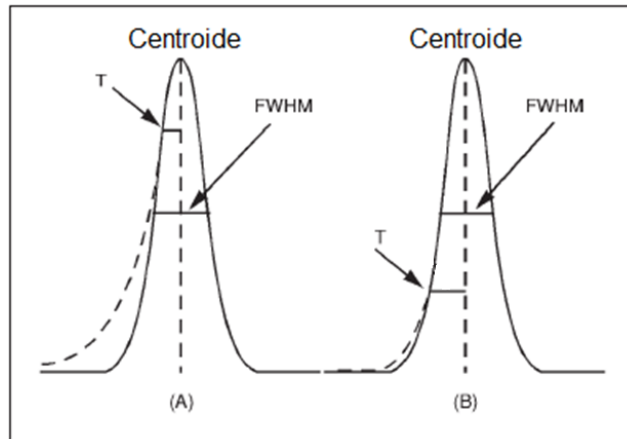


Figura 2.9. Desviación de un ajuste puramente gaussiano de fotopico por efecto de cola de bajas energías. A) efecto muy acusado. B) efecto suave.

Para que este proceso de ajuste tenga un buen tratamiento estadístico, se recomienda que al menos haya 20000 cuentas bajo cada fotopico [ANSI, 1991]. No obstante, si bien la cola de baja energía puede estar presente en los detectores de Ge, debido al proceso de colección de cargas, no estará tan presente en el caso de detectores NaI [Genie, 2000]. Donde sí será de vital importancia (si bien su naturaleza física es muy diferente) es en el tratamiento de picos en espectrometría alfa como se explicará posteriormente en el capítulo 4 de este trabajo. La correcta interpretación de la cola de baja energía no sólo es importante de cara a evaluar correctamente el número de cuentas netas en un pico, sino porque podría enmascarar una segunda emisión gamma se sitúe muy cerca y por debajo energéticamente hablando de la primera emisión. En este sentido en [Debertin 1998] se muestran hasta 11 funcionales encontradas en la bibliografía para ajustar la forma del fotopico a una gaussiana más la cola de baja energía, siendo en su mayoría funciones gaussianas (o combinación lineal de ellas) con ligeras variantes de unas de otras.

Sustracción del fondo Compton de la medida

Hasta ahora no se ha mencionado la corrección adicional que hay que hacer de los fotopicos para sustraer la base sobre la que se asientan. Ésta, fundamentalmente se genera vía Compton, aunque puede tener otras componentes. Para el caso de emisiones sin interferencias, dos tipos de correcciones de fondo se llevan a cabo según muestra la Figura 2.10 donde S representa el área neta del fotopico, obtenida de restar B, el continuo Compton a G, el total de cuentas ($S=G-B$). Donde N es el número de canales que componen el ROI y n el número de canales a cada lado del ROI que servirán para

establecer los puntos de referencia a ambos lados de la región seleccionada (por defecto $n=4$ canales a izquierda y derecha). Por último B_1 y B_2 representan el número total de cuentas en esos canales a izquierda y derecha respectivamente del ROI seleccionado.

Los algoritmos aplicados, para obtener S , se encuentran detallados en [Genie 2000, 2004] de donde se han extraído estas dos figuras.

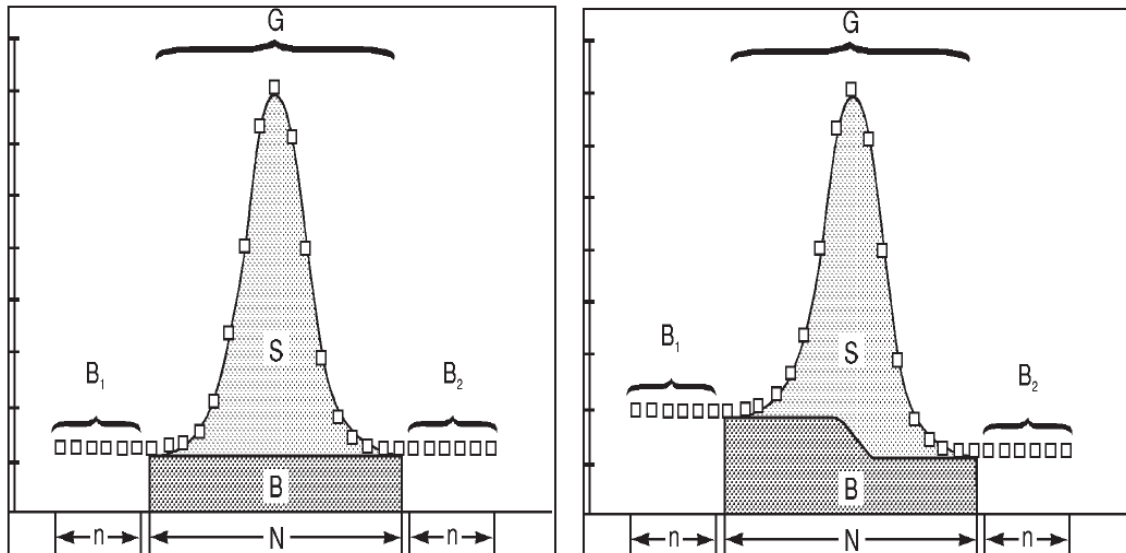


Figura 2.10 Formas de sustracción del fondo en un espectro en el caso de fotopicos sin interferencias (izquierda) fondo lineal (derecha) fondo mediante función escalón.

2.3.3. Calibración en eficiencia

Dentro de todos los procesos de calibrado que se realizan en una medida gamma, el proceso de calibración en eficiencias es el que requiere una mayor atención pues tiene una gran repercusión a la hora de dar unos resultados realistas de nuestra medida. La eficiencia, como concepto general, informa sobre qué fracción de las emisiones emitidas por la muestra, son recogidas realmente por nuestro sistema de medida. Comenzamos definiendo distintos tipos de eficiencia en el ámbito de la espectrometría gamma:

Eficiencia de fotopico $\epsilon(E)$: es el cociente entre el número de fotones que contribuyen al fotopico de energía E medidos en el detector y el número de fotones emitidos por la fuente a esa misma energía. Es la eficiencia que se usa para obtener la actividad de una muestra según muestra la ecuación 2.26.

Eficiencia total (ϵ_t): es el cociente entre el número total de fotones (independiente de su energía) medidos por el detector y el número de fotones emitidos por la fuente.

La eficiencia intrínseca se define como el cociente entre el número total de fotones medidos por el detector y el número de fotones que llegan a su superficie. Si este cociente se aplica para una energía dada E , se dirá eficiencia intrínseca (ϵ_i), si se aplica independientemente del rango de energías se dirá eficiencia intrínseca total, (ϵ_{iT}).

Para caracterizar el volumen sensible del detector, los fabricantes usan la eficiencia relativa, (ϵ_r) que no es más que la eficiencia de fotopico para la emisión de 1332 keV del ^{60}Co medida en el detector de Ge en relación a esa misma eficiencia medida por un detector cilíndrico de NaI(Tl) de tamaño 7,62 cm diámetro por 7,62 cm de altura, a una distancia fuente-detector de 25 cm en ambos casos.

Dado que cada detector que se fabrica es único (no se fabrican en serie), podrá tener propiedades similares a otros, pero no idénticas. Teniendo en cuenta que las condiciones geométricas de medida (distancias, composición del portamuestras, geometría de envasado y composición de la fuente a medir,...) pueden llegar a ser muy diferentes, la obtención de una expresión válida para la $\epsilon(E)$ deducida teóricamente es una tarea extremadamente compleja de realizar. No obstante algunas expresiones semi-empíricas que incluían las secciones eficaces fotoeléctrica, Compton y creación de pares se pueden encontrar en la bibliografía [Freeman et Al 1966], [Harvey, 1970] o [Euler and Kaplan, 1970] entre otros, si bien, ninguno de los modelos sugeridos podía eliminar la necesidad de datos de calibración experimentales.

Otra aproximación para encontrar $\epsilon(E)$ desde un punto de vista no experimental procede de la simulación mediante el método de Monte Carlo, inicialmente propuesta por [Wainio and Knoll, 1966] y [De Castro Faria and Levesque, 1967]. Hoy día estas simulaciones generan resultados que difieren entre un 5-10% con los resultados experimentales, por lo que son técnicas usadas cada vez con mayor frecuencia en el ámbito de la espectrometría gamma en muestras medioambientales pero no aún para metrología.

La vía experimental para la obtención de $\epsilon(E)$ es generalmente más asequible y precisa que los métodos de cálculo [Debertin, 1988]. Si se tuviera una fuente de calibración con los radionucleidos a estudiar y la misma matriz que la del estudio, no sería necesaria calcular la dependencia de ϵ con E, pero esto no es lo habitual, de forma que necesitaremos obtener una función $\epsilon(E)$ para interpolar con posterioridad para cualquier valor de E en el rango energético en el que nos interese. Dado que vamos a trabajar con muestras ambientales, ese rango energético se encuentra comprendido entre los 46,5 keV del ^{210}Pb y los 1460 del ^{40}K . En base a esto, elegimos un conjunto de radionucleidos como trazadores, que serán añadidos y homogeneizados generando así nuestras muestras de calibración (Tablas A2.1 y A2.2). En las tablas anteriores del Apéndice 2, se han separado los emisores gamma en dos grupos que denominamos mono y multi-energéticos porque los últimos, de cara a ser usados como patrones de calibración en eficiencias, deben ser corregidos por el fenómeno de suma en coincidencia. Este aspecto se aborda con detalle en apartados posteriores.

2.3.3.1 Calibración experimental

El método experimental de calibración en eficiencias utilizado se fundamenta en la obtención y medición de muestras patrones que reproduzcan fielmente tanto las condiciones geométricas como de matriz de las muestras medioambientales a medir.

a) Geometrías de trabajo

En cuanto a las condiciones geométricas, todas las muestras y patrones se van a situar a la misma distancia fuente-detector sobre un soporte, siendo envasadas en dos

geometrías bien diferenciadas: geometría petri y duquesa. En este sentido, procedemos a describir en detalle dichos contenedores.

Geometría Petri: Se trata de una geometría cilíndrica con una importante superficie de cara al detector y poco espesor, apenas un centímetro y medio, lo que hará que los efectos de autoabsorción en la muestra, si bien estén presentes, sean menos relevantes que para otras configuraciones de medida. Desde el punto de vista de la atenuación, las paredes del recipiente son de poliestireno, un plástico orgánico que no afectará de forma apreciable para las energías de estudio.

	Promedio (mm)
Espesor del plástico en las superficies superior e inferior	$0,97 \pm 0,04$
Diámetro exterior de la base ($\phi_{\text{base ext}}$)	$88,3 \pm 0,3$
Diámetro interior de la base ($\phi_{\text{base int}}$)	$86,5 \pm 0,4$
Altura exterior de la base ($h_{\text{base ext}}$)	$14,4 \pm 0,1$
Altura interior de la base ($h_{\text{base inf}}$)	$12,8 \pm 0,1$

Tabla 2.2 Medidas de una caja Petri, obtenidas sobre cinco repeticiones tomadas en distintos puntos de la caja con un calibre (o pie de rey). Se muestra el promedio.

Con estos datos nos queda que el volumen neto de esta geometría es la de un cilindro de diámetro $\phi_{\text{base int}}$ y altura $h_{\text{base inf}}$, resultando un valor de:

$$V_{\text{Petri}} = 75,2 \pm 0,6 \text{ cm}^3 \quad (2.32)$$

Este volumen será muy útil de cara a estimar la densidad aparente de cada muestra envasada en dicha geometría.

Geometría duquesa: Se trata de una geometría cilíndrica que nos permite trabajar fácilmente con matrices líquidas ya que posee un juego doble de cierres como tapaderas. Este envase está fabricado en Polietileno de alta densidad (HDPE) de densidad $0,941 \text{ g/cm}^3$ con lo que la atenuación en las paredes del recipiente serán despreciables (un cálculo en la XCOM para un espesor de capa de 1mm genera un cociente $I/I_0 = 0,982$ para el fotón de 46,5 keV del ^{210}Pb que sería el caso más desfavorable en cuanto a atenuación).

Se ha llevado a cabo una calibración en volumen de esta geometría en función de la altura de llenado. Para ello se ha enrasado una duquesa con agua destilada a distintas alturas (cada centímetro de altura, desde 1 hasta 8 cm) y se ha realizado en cada caso la correspondiente pesada, de donde deducimos el volumen. En este proceso, se ha supuesto que la densidad del agua destilada es exactamente de 1 g/cm^3 , estando en ese momento el agua a 19°C . Tras anotar tales datos, se procede a un ajuste lineal volumen-altura como se muestra en la Figura 2.11

Como resultado de la calibración nos queda que:

$$V(h) = (-10,00 \pm 0,78) + (33,75 \pm 0,15) \cdot h \quad (2.33)$$

Donde h es la altura en centímetros de la muestra y V resultará en cm^3 . En principio, cabría pensar que en esta calibración a $h=0$ le debería corresponder $V=0$. Sin embargo esto no es cierto porque, tal y como se observa en la Figura 2.11 (izquierda), el fondo de

la duquesa no es plano y además se deforma el envase también en anchura. Esto se traduce en que al primer centímetro de llenado le corresponde un 30% menos de volumen que al resto de intervalos de 1 cm.

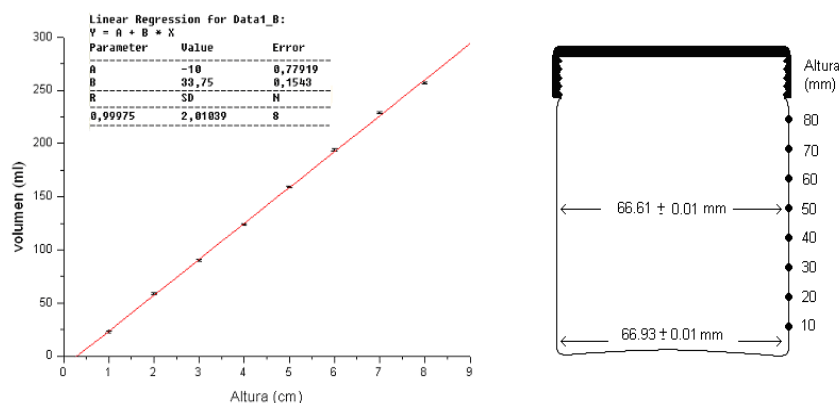


Figura 2.11 (Izquierda) Calibración volumen-altura de la geometría duquesa. (Derecha) corte transversal de una duquesa. Observar la forma curvada de la base de la duquesa.

b) Matrices utilizadas en la preparación de patrones

La selección del material con el que generar nuestros patrones debe ser representativo de las muestras que van a ser objeto de estudio en este trabajo. En este sentido, se procedió trazando muestras de agua destilada, sedimento y escoria de fundición en geometría Petri y agua destilada, H_2SO_4 e ilmenita en envase duquesa. Estas matrices serán trazadas con radionucleidos cuyas energías serán poco útiles, pues los trazadores usados, salvo alguna excepción, no emiten en las energías de los radionucleidos naturales que son objeto de estudio en este trabajo. No obstante, este problema se solucionará ajustando convenientemente los datos experimentales, a distintas curvas. Sin embargo, en ambas geometrías se han envasado y medido también otras dos matrices, se trata de minerales, uno rico en U y otro rico en Th que sí tendrán las energías que nos interesan y ambos han sido adquiridos como materiales de referencia de la IAEA [IAEA, 2013].

La densidades aparentes obtenidas tras el envasado en distintas geometrías se presenta en la Tabla 2.3. Veamos un poco más en detalle estas muestras:

La muestra de escoria se ha recogido en la fundición “Siderúrgica Sevillana”. Se trata de una industria que se dedica a fundir chatarra, extrayendo principalmente el Fe en el proceso y ha sido escogida porque, como se verá posteriormente, está relacionada con parte de la materia prima que se utiliza en la industria NORM objeto de este trabajo. Además su alta densidad aparente, nos brinda la posibilidad de trabajar con una muestra que presentará notables efectos de atenuación por autoabsorción a bajas energías. Este material refractario ha sido molido para que sea lo más homogéneo posible y posteriormente trazado. Adicionalmente esta muestra ha sido caracterizada mediante fluorescencia de rayos X (XRF) por método semi-cuantitativo [Mantero, 2007] y su composición se muestra en la Tabla 2.4. Dado que esta técnica es elemental (mayoritarios y elementos traza del orden de la parte por millón), se suponen que todos los elementos encontrados en la muestra se asocian con óxidos, pues en la naturaleza casi nunca se hallan de forma independiente. Por ejemplo, el Si encontrado en una muestra se expresará en la tabla como SiO_2 . Esta técnica ha sido aplicada en el Servicio

de Rayos X del CITIUS de la Universidad de Sevilla. Un laboratorio que cuenta con experiencia y una amplia base de patrones, estando acreditado mediante la certificación ISO 9001:2008 (Sistema de Gestión de la Calidad).

Geometría	Matriz (estado)	Altura envasada (cm)	Densidad (g/cm ³)
Petri	Agua (líquido)	1,3	1,02 ± 0,03
	Sedimento (sólido)	1,3	1,22 ± 0,05
	Escoria (sólido)	1,3	2,46 ± 0,06
	IAEA_U (sólido)	1,3	1,33 ± 0,01
	IAEA_Th (sólido)	1,3	1,32 ± 0,01
Duquesa	Agua (líquido)	1 - 8	1,04 ± 0,06
	H ₂ SO ₄ (líquido)	8	1,85 ± 0,03
	Ilmenita (sólido)	3	3,25 ± 0,29
	IAEA_U (sólido)	1,2,3,4 y 8	1,33 ± 0,03
	IAEA_Th (sólido)	1,2,3,4 y8	1,33 ± 0,03

Tabla 2.3 Densidades aparentes tras envasado de muestras en distintas geometrías.

El sedimento se corresponde con material del fondo de la ría de Huelva, que ha sido previamente secado y molido. Su composición se presenta también en la Tabla 2.4(I) (resultados mediante método cuantitativo, [Mantero, 2007]) donde se observa una pérdida del 10,82% por calcinación (materia orgánica y agua no estructural) y el Si como su componente principal. Los resultados de las Tablas 2.4(I) y 2.4(II) se utilizarán para la determinación del coeficiente de atenuación másico, fundamental para el cálculo del factor de corrección por autoabsorción mediante la vía “teórica” que se describe en el apartado 2.3.4.1.

Compuesto	Escoria (%)	Sedimento (%)
Fe ₂ O ₃	43,82	8,72
CaO	31,01	1,04
SiO ₂	8,43	51,71
MnO	5,40	0,04
Al ₂ O ₃	4,96	16,34
MgO	2,08	1,63
Cr ₂ O ₃	1,64	-
TiO ₂	0,57	0,82
SO ₃	0,45	0,17
BaO	0,43	-
P ₂ O ₅	0,21	0,63
ZnO	0,21	-
CuO	0,12	-

Compuesto	Escoria (%)	Sedimento (%)
Cl	0,12	-
V ₂ O ₅	0,11	-
SrO	0,10	-
Na ₂ O	0,09	2,70
NiO	0,08	-
K ₂ O	0,05	2,19
ZrO ₂	0,04	-
Nb ₂ O ₅	0,03	-
PbO	0,02	-
MoO ₃	0,01	-
As ₂ O ₃	0,01	-
PC	-	10,82
Total	100,00	96,80

Tabla 2.4 (I) Composición de escoria y sedimento. PC= pérdida por calcinación.

Teniendo presente que los trazadores con que contamos (certificados en actividades) se encuentran en estado líquido, el proceso de preparación de las muestras patrones para matrices sólidas sigue el siguiente proceso: se comienza depositando una primera capa de muestra de unos 3-4 mm de espesor en el fondo del recipiente. Se añade a continuación una fracción de trazador en pequeñas gotas intentando cubrir la máxima extensión posible, y se deposita de nuevo otra capa de material. Se repite el proceso de adición de trazador y de materia, hasta generar la altura de llenado deseada.

Inmediatamente después, se pone a secar en una estufa durante varios días, hasta comprobar que no varía de peso y entonces, con bastante precaución, se remueve el preparado homogeneizando así los radio-trazadores añadidos. Con las matrices líquidas (agua y H₂SO₄), este procedimiento es mucho más rápido y sencillo: simplemente se deposita algo de líquido en el recipiente (una capa de 2-3 mm de altura), se añade el trazador y se completa hasta la altura deseada, agitando después para que se homogenicen los trazadores. En todo momento se controla el peso en una balanza de 4 cifras decimales que minimiza los errores de pesada, generando incertidumbres en las actividades añadidas por debajo siempre del 0,1% (combinando error en la pesada con la incertidumbre de la actividad del trazador). La balanza de precisión se calibra periódicamente con un juego de pesas de hasta 100 g. Evitamos el uso de volúmenes dado que el tiempo requerido para calibrar las micropipetas en cada trazada es considerablemente superior al de calibración en peso.

Elemento	IAEA-U %	IAEA-Th %
Al	0,14	0,13
Ca	0,05	0,47
Si	50,29	50,80
O	47,96	46,78
U	0,05	-
Th	-	0,10
Fe	0,08	0,17
K	0,03	0,04
Na	0,02	0,02
P	0,01	0,18
Ti	0,02	0,02
S	0,01	0,01

Elemento	IAEA-U %	IAEA-Th %
Ni	0,01	-
Pb	0,02	-
Cl	-	0,03
Mg	-	0,04
Mn	-	0,02
Sr	-	0,03
Y	-	0,01
Nd	-	0,16
La	-	0,13
Ce	-	0,31
PC	1,31	0,54
Total	100,00	100,00

Tabla 2.4 (II) Composición elemental vía XRF de las muestras de mineral de la IAEA. PC= pérdida por calcinación.

En cuanto a las muestras de referencia IAEA_U e IAEA_Th comentar que proceden de minerales de U y Th respectivamente que han sido mezclados con un polvo de sílice de similar tamaño de grano. Esto las convierte en matrices que representan lo que se podría encontrar en suelos/sedimentos, pues como se ha mostrado en la Tablas 2.4(I) y 2.4(II), el O y el Si son los componentes mayoritarios tanto en muestras de suelos/sedimentos como en estas muestras de la IAEA. Por ejemplo, en [Pérez-Moreno et al, 2002] se muestra una composición típica en suelos que está compuesta por O (~62%), Si (~15%), Al (~8%), Fe (~5%), Ca (~2%), K (~2%), F(~3%). En el certificado de la muestra de

U, se corrobora la existencia de equilibrio radioactivo entre ^{226}Ra y ^{210}Pb mientras que en la de Th, la serie del ^{238}U y la del ^{232}Th lo están respectivamente con su descendencia. Y dado que esta tesis trata de radionucleidos de ambas series, estos dos materiales certificados en radionucleidos naturales, no necesitan ser trazados y además tampoco habrá que hacer ningún ajuste funcional para obtener la curva de calibración en eficiencia (salvo el cálculo a posteriori del factor de corrección por autoabsorción). Adicionalmente, existe la posibilidad de disminuir la incertidumbre de medida en algunos radionucleidos como el ^{230}Th con estos patrones tal y como se demostrará en el siguiente capítulo.

Para el cálculo de las eficiencias de fotopico vía experimental, simplemente hemos utilizado la ecuación 2.26 pero despejando la eficiencia como incógnita. Además, se ha añadido un término adicional para corregir por decaimiento de los trazadores entre la fecha de referencia y la de medida. Así pues, la expresión usada para el cálculo de eficiencias de fotopico experimentales ha sido la siguiente:

$$\varepsilon(E) = \frac{N(E)}{t \cdot I \cdot A(\tau)} = \frac{N(E)}{t \cdot I \cdot A(0) e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot \tau}} \quad (2.34)$$

donde los parámetros son los mismos que en la ecuación 2.26 y donde hemos añadido: $A(0)$ la actividad añadida según el volumen añadido de trazador corregido a fecha de referencia, $T_{1/2}$ es el periodo de semidesintegración del radionucleido emisor gamma y τ es el tiempo transcurrido entre la fecha de referencia del trazador y la fecha de medida del espectro.

Algunos de los radionucleidos usados en la preparación de estos patrones tienen cortos periodos de semidesintegración como el ^{57}Co (0,74 años), ^{113}Sn (0,32 a), ^{88}Y (0,29 a), ^{85}Sr (0,18 a), ^{139}Ce (0,38 a) o el ^{109}Cd (1,27 a), lo que conlleva una pérdida gradual de puntos de calibración, incrementando a su vez la incertidumbre asociada al punto experimental. Esta situación, unida a los costes económicos y de tiempo de preparación de los patrones nos ha llevado en este trabajo a buscar métodos alternativos para abordar esta problemática mediante un método de cálculo computacional como el código EFFTRAN.

2.3.3.2 Calibración vía semi-experimental con EFFTRAN

Como variante intermedia entre lo puramente experimental y lo puramente teórico, existen métodos que denominamos semi-empíricos para el cálculo de la curva de eficiencia de fotopico en una muestra cualquiera. En este grupo se encuentra un conjunto de aplicaciones denominadas como “transferencia de eficiencia” (TE) que consiste en generar datos experimentales de eficiencias de fotopico para un patrón y, mediante cálculos teóricos “transferir” esas eficiencias experimentales, re-obteniendo nuevos valores que se adaptarían a otras condiciones de medida. Se evitaría así el tener que preparar de nuevo patrones mediante trazadores con el consiguiente ahorro de tiempo de preparación, medida en los detectores y gastos económicos. No obstante, hay que destacar que estos resultados presentan incertidumbres del 5-10% en los valores generados [Lépy et. al., 2001] lo que los convierte en herramientas útiles cuando se trabaja en el ámbito de la espectrometría gamma medioambiental, pero no podrían ser usados en el ámbito de la metrología.

Una contribución importante al desarrollo de estos métodos semi-empíricos fue el trabajo de Moens [Moens et al.1981] donde se expresa la idea de “transferir la eficiencia” desde un valor experimental, obtenido para una geometría determinada, a otra geometría distinta (entenderemos aquí por geometría al grupo geometría-composición-densidad). Para eso, se basa en la hipótesis de que la probabilidad de ser detectado un fotón con toda su energía depende sólo de la propia energía del fotón, es decir, es independiente de factores geométricos. El cociente virtual pico-total (virtual peak-to-total ratio) se asume como algo intrínseco del volumen activo del cristal del detector. El término “virtual” significa aquí que será calculado numéricamente. Entonces para otras geometrías de muestras bien definidas (como muestras medioambientales), la eficiencia de fotopico (ε_r) se obtendrá a partir de resultados experimentales con una geometría patrón (ε_p) seguida del cálculo computacional de las eficiencias virtuales totales tanto en esas “muestras reales” (ε_{Tr}) como en patrones (ε_{Tp}) según indica la ecuación 2.35. Durante dicho cálculo computacional, los parámetros geométricos serán importantes. No obstante a diferencia de cómo ocurre en la simulación vía Monte Carlo donde hay que optimizar los parámetros de partida que suministra el fabricante del detector, aquí, al tratarse de un cociente entre magnitudes análogas, dichos factores geométricos no tienen tanta importancia. En este sentido, si existieran incertidumbres en el modelo de detector, éstas se espera que se cancelen entre sí, haciendo válido el trabajo con los datos suministrados por el fabricante del detector sin la necesidad de optimizarlos [Vidmar, 2010].

$$\varepsilon_r = \varepsilon_p \cdot \left(\frac{\varepsilon_{Tr}}{\varepsilon_{Tp}} \right) \quad (2.35)$$

En las eficiencias totales anteriores (ε_{Tr} y ε_{Tp}) no se incluye la contribución de la radiación dispersada fuera del volumen activo del detector y su cálculo se lleva a cabo mediante la integración de funciones analíticas que describen la probabilidad de interacción de cada fotón gamma en el volumen activo del detector cuya forma general viene dada por la ecuación 2.36.

$$\varepsilon_T = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\int_V \int_{\omega} [1 - e^{-\mu_d \cdot x_d(r', \omega')}] \cdot e^{-\sum \mu_i \cdot x_i(r', \omega')} \cdot d\omega' \cdot dV'}{\int_V dV'} \quad (2.36)$$

donde V es el volumen de la muestra/patrón (según el caso), ω el ángulo sólido entre un elemento de volumen dV' de la muestra/patrón (centrado en el punto r') y el cristal activo. μ_d el coeficiente lineal de atenuación (sin dispersión coherente) para el Ge del detector (que dependerá de la energía), $x_d(r', \omega')$ es la trayectoria rectilínea dentro del detector para un fotón que, originado en r' va en la dirección ω' , $x_i(r', \omega')$ la trayectoria dentro de la muestra que a su vez estará compuesta por distintos materiales (de coeficientes lineales μ_i).

La integral en la ecuación (2.36) puede ser resuelta mediante integración numérica [Aaltonen, et. al., 1994], [Wang, et. al. 1997] o mediante el método de Monte Carlo [Green, et. al., 1975], [Haase, et. al., 1995]. En este sentido, también un código desarrollado por el Dr. Tim Vidmar [Vidmar, 2005] que resuelve esta integral, genera

una aplicación denominada EFFTRAN y será usada en este trabajo. Adicionalmente, aplicaciones como ANGLE, GESPECOR, ETNA o DETEFF pueden ser usadas para esta misma tarea. Las cinco aplicaciones mencionadas en las líneas anteriores han sido intercomparadas en [Vidmar et al., 2010] concluyendo que todas ofrecen resultados compatibles entre sí.

El software creado por Tim Vidmar calcula la eficiencia total (virtual puesto que es calculada teóricamente), usando la base de datos XCOM [Berger et al, 1998] y generando una sencilla interfaz Excel. En esencia la hoja de cálculo presenta cuatro ventanas con las siguientes características (Versión 1.2 del programa):

-Detector (Figura 2.12): donde se configuran las medidas internas de los elementos característicos del detector y el material del que está compuesto.

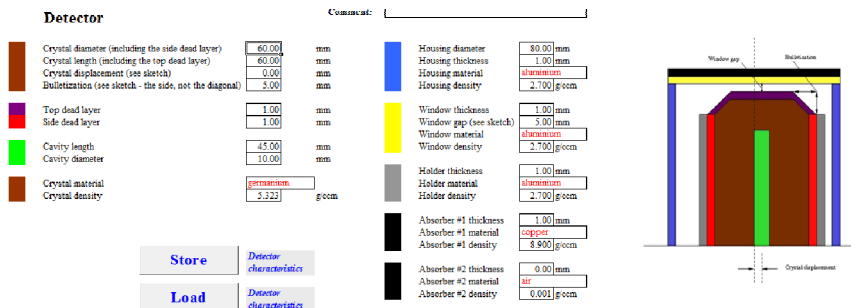


Figura 2.12. Aspecto de la ventana “detector” del EFFTRAN

-Source (Figura 2.13): donde se configuran los parámetros geométricos y composición tanto para el patrón, muestra real y para el contenedor.

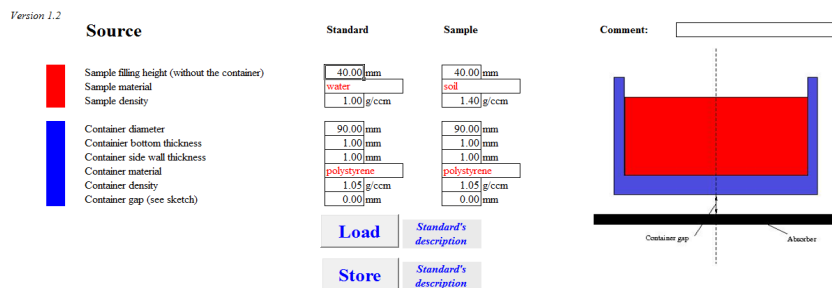


Figura 2.13 Aspecto de la ventana “source” del EFFTRAN

- Efficiency (Figura 2.14): Ventana en la que hay que introducir los valores experimentales obtenidos para la eficiencia de fotopico en la muestra patrón (columna “standard” en la Figura 2.14).

En ese momento se genera una curva con los datos experimentales en la parte derecha de la ventana. A continuación, una vez definidos todos los parámetros tanto de detector como de las muestras/patrón, se presiona el botón “Transfer Efficiency” y el programa empieza a ejecutar cálculos. Segundos después, se habrán calculado las correspondientes eficiencias totales del patrón y la muestra, y usando los datos de la eficiencia experimental del patrón, a través de la ecuación (2.35), se generarán en esta ventana, los correspondientes valores estimados en eficiencia de fotopico para la muestra en cuestión y se representará una segunda curva de eficiencia asociada a la muestra.

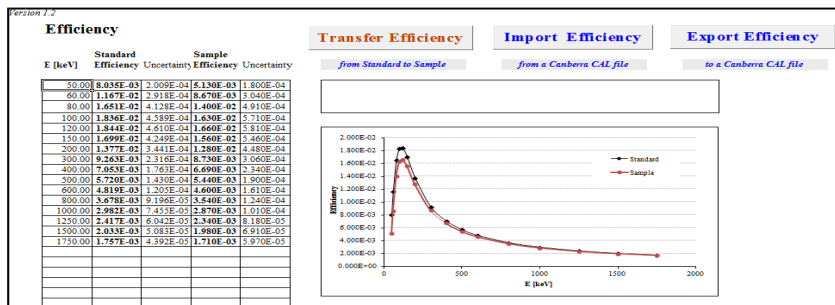


Figura 2.14. Aspecto de la ventana “efficiency” del EFTRAN

La cuarta y última ventana de esta interfaz se utiliza para obtener el cálculo del factor de corrección por suma en coincidencia y por ese motivo se comenta en el apartado 2.3.5.

2.3.4 Correcciones por autoabsorción

El fenómeno de la autoabsorción se origina cuando los fotones emitidos por la muestra quedan absorbidos en la propia muestra sin llegar al detector. Inicialmente, será en los años 80 cuando se realizan experimentos de transmisión en muestras para corregir este efecto. Cutshall [Cutshall et al., 1983] inicia estas experiencias cuando tratan de calcular el factor de atenuación para el ^{210}Pb en matrices de suelos.

Con el trabajo del apartado anterior se han generado curvas de eficiencias en función de la energía válida para varias geometrías, bien Petri, bien duquesa a distintas alturas, y para varias matrices en concreto. La cuestión que se plantea en este apartado trata de resolver las correcciones necesarias que deberían sufrir las curvas anteriores, si, trabajando exactamente en las mismas condiciones geométricas, cambiamos la matriz de calibración por una muestra real (en definitiva, los cambios serán en composición y densidad).

Básicamente, se trata de afectar a la eficiencia de fotopico obtenida experimentalmente con los patrones (ε_p), de un factor que la convierta en la eficiencia de la muestra real (ε_r) [Bolivar et al., 1996].

$$\varepsilon_r = f \cdot \varepsilon_p \quad (2.37)$$

En este apartado, vamos a tratar de calcular ese factor f mediante distintos métodos. Como se puede intuir, va a presentar una dependencia de la energía, pues la absorción de fotones a baja energía, para una composición determinada, es mayor que para fotones más energéticos. En el siguiente capítulo se presentan varias funciones de ajuste para este $f(E)$. Describimos a continuación, las diversas formas usadas en ese trabajo para evaluar dicho f .

2.3.4.1 Expresión teórica del factor de autoabsorción

Teóricamente podemos desarrollar una expresión que refleje el efecto de autoabsorción en la muestra y que permita, consecuentemente, determinar el factor f en función de la energía. Partimos para ello de una muestra centrada coaxialmente con el detector, en geometría cilíndrica y de espesor t , con una distribución homogénea tanto en el material atenuante como en la actividad. Supongamos también que los fotones emitidos llegan perpendiculares y colimados al detector.

La expresión de transmisión de un haz inicial con N_0 fotones es:

$$N = N_0 e^{-\mu t} = N_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho t} \quad (2.38)$$

donde μ/ρ es el coeficiente de atenuación másico y se expresará en cm^2g^{-1} .

Si la capa t la subdividimos en pequeñas capas de intervalo de espesor dx , la expresión 2.38 puede expresarse en modo integral [Debertin y Helmer, 1988]:

$$N = \int_0^t N_0 e^{-\mu x} \frac{dx}{t} \quad (2.39)$$

Con N el número de fotones que son emitidos en un ángulo sólido de la muestra tras haber sido atenuados por ella. Por otro lado, el factor de atenuación (f) lo definimos como la fracción N/N_0 . Si integramos la expresión 2.39 y nos quedamos con el cociente N/N_0 queda:

$$f = \frac{N}{N_0} = \int_0^t e^{-\mu x} \frac{dx}{t} = \frac{1 - e^{-\mu t}}{\mu t} \quad (2.40)$$

2.3.4.2 Método de transmisión directa para obtener f

Otra posibilidad para calcular el factor de corrección por autoabsorción se basa en la transmisión directa. Este método consiste en colocar una serie fuentes puntuales sobre la muestra real (Figura 2.15), y obtener el espectro de transmisión sobre ella. En este caso tendremos:

$$R = I \cdot e^{-\mu_R t} \quad (2.41)$$

donde R es la tasa de cuentas netas en el fotopico de energía E obtenido en el espectro de transmisión. I es la tasa de cuentas emitidas por la fuente puntual a la energía E , μ_R es el coeficiente de atenuación lineal de la muestra real y t es el espesor de dicha muestra. Si repetimos esta experiencia para una muestra de referencia, en nuestro caso, agua, tendríamos que:

$$A = I \cdot e^{-\mu_p t} \quad (2.42)$$

donde A es la tasa de cuentas netas en el fotopico de energía E obtenido en el espectro de transmisión del agua. I es la tasa de cuentas emitidas por la fuente puntual a la

energía E , μ_p es el coeficiente de atenuación lineal de la muestra patrón (agua) y t es el espesor de dicha muestra.

Si analizamos el cociente de las dos ecuaciones anteriores:

$$\frac{R}{A} = \frac{I \cdot e^{-\mu_R t}}{I \cdot e^{-\mu_p t}} = e^{-(\mu_R - \mu_p)t} \quad (2.43)$$

donde la I y la t son las mismas en ambas medidas, y si despejamos los coeficientes de atenuación, tendremos que:

$$-(\mu_R - \mu_p)t = \text{Ln}\left(\frac{R}{A}\right) \quad (2.44)$$

Así que, mediante transmisión (tras tener R y A), seremos capaces de obtener información sobre los coeficientes de atenuación de los dos medios puestos en juego.

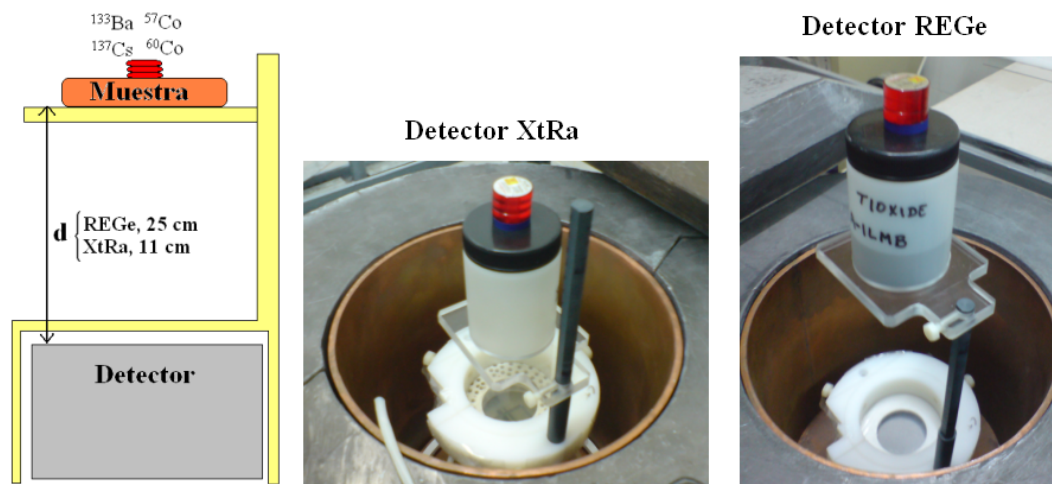


Figura 2.15. Disposición geométrica optimizada para cada detector durante los experimentos de transmisión.

Ahora vamos realizar un ejercicio paralelo a este anterior, pero cuya finalidad es derivar la expresión que resume este método de transmisión. Consideremos una muestra real y otra de referencia realizando transmisión sobre ellas. La tasa de cuentas atenuada por una capa de espesor x (que consta de varias subcapas dx) en la muestra real la denotaremos por R y la obtenida en el patrón, A . Así, la expresión 2.44 quedaría, tras despejar:

$$\frac{R}{A} = e^{-(\mu_R - \mu_p)x} \quad (2.45)$$

El factor de corrección f vendrá dado por el valor medio de la ecuación 2.45 a lo largo de todas las subcapas de espesor dx que componen la muestra, de forma que:

$$f = \left\langle \frac{R}{A} \right\rangle = \frac{\int_0^t e^{-(\mu_R - \mu_p)x} dx}{\int_0^t dx} = \frac{1 - e^{-(\mu_R - \mu_p)t}}{(\mu_R - \mu_p)t} \quad (2.46)$$

La expresión 2.40 es análoga a la 2.46 solo que esta última representa el valor relativo entre la muestra real y el patrón. Si introducimos aquí la expresión 2.44 obtenida del ejercicio de transmisión previo, se obtiene que:

$$f = \frac{1 - \left(\frac{R}{A}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{A}{R}\right)} \quad (2.47)$$

Esta ecuación muestra cómo, mediante transmisión, obtendremos el factor de corrección correspondiente a una muestra real que ha sido medido en las mismas condiciones geométricas que una muestra de calibración.

En nuestro caso los ejercicios de transmisión se han llevado a cabo mediante fuentes puntuales (Tabla A2.3) con emisiones en el rango energético que nos interesa. Es necesario que sean relativamente activas de manera que los tiempos de ejecución en el proceso de transmisión no sean elevados. La distancia a la que se han situado las fuentes no ha sido aleatoria pues se ha buscado un compromiso entre el tiempo muerto que presentaba el detector y el tener una estadística aceptable en los picos de interés en tiempos de medida razonables. Este equilibrio se ha encontrado en los dos detectores en situaciones geométricas distintas (Figura 2.15), con tiempos muertos en sendos detectores siempre inferiores al 2% y tiempos de medida por cada transmisión que oscilan entre los 10 minutos y 3 horas según la matriz interpuesta. Las áreas de los fotopicos en la transmisión presentan incertidumbres de medida inferiores al 3%.

Normalmente, en medidas gamma ambientales, las muestras suelen tener tiempos de recuento que oscilan en torno a los 100000s (30-36 horas aproximadamente), de forma que si queremos hacerles transmisión, no tendría mucho sentido que tuviesen que estar midiéndose tiempos del mismo orden. No obstante, sí consideramos adecuado dedicar una medida adicional de una hora mediante transmisión por cada muestra si eso nos permite tener una curva de eficiencia “personalizada” para dicha muestra.

Reuniendo toda la información de los apartados 2.3.3 y lo expresado hasta ahora del 2.3.4 se han expuesto distintas formas de abordar el cálculo de eficiencias y de forma indirecta, se puede abordar el cálculo de este factor f . Procedemos a continuación con la enumeración de todas ellas.

a) Factor de transmisión “experimental”, f_{exp}

Si atendemos a la ecuación 2.37, y usamos los patrones de agua como patrones (ϵ_p) y el resto de matrices que se trazaron para calcular la eficiencia experimentalmente como

muestras reales (ε_r), dado que ambos valores son conocidos, podríamos obtener en estas muestras, los valores del coeficiente de atenuación sin más que aplicar el cociente:

$$f_{exp} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_p} \quad (2.48)$$

b) Factor de transmisión derivado teóricamente, f_μ

Podemos obtener f mediante la ecuación 2.40 sabiendo el μ . Como en realidad se trata del coeficiente de autoabsorción relativo entre el patrón y la muestra, aplicamos la ecuación 2.46 definiendo así:

$$f_\mu = \frac{1 - e^{-(\mu_R - \mu_p)t}}{(\mu_R - \mu_p)t} \quad (2.49)$$

Donde será necesario conocer el espesor de la muestra, t , además del coeficiente de atenuación de la misma. Es en este punto donde hemos analizado vía XRF algunas de las muestras que hemos usado para preparar los patrones en geometría Petri, obteniendo su composición elemental, y pudiendo determinar teóricamente f . En cuanto a la geometría de duquesa, partimos de patrones realizados en H_2SO_4 e Ilmenita de quien también conocemos su composición. Con las composiciones hemos obtenido los coeficientes de atenuación $\mu(E)$ mediante el uso de la base de datos de la XCOM [Berger et al, 1998].

c) Factor de transmisión mediante método de transmisión directa

En este tercer método propuesto para el cálculo del factor de transmisión, hacemos uso de la expresión 2.47 y lo denominamos como f de Cutshall o

$$f_{Cut} = \frac{1 - (R/A)}{\ln(A/R)} \quad (2.50)$$

ya que se obtiene mediante la realización de transmisión directa con fuentes puntuales siguiendo el método propuesto por este autor [Cutshall et al., 1983].

Dentro de este apartado experimental de transmisión, existen correcciones al modelo planteado por Cutshall cuando los espesores de las muestras presentan cierto grosor [Galloway, 1991] (Figura 2.16) y se hace necesaria una corrección de tipo geométrico subdividiendo el grosor total de la muestra (h) en N subcapas de espesor Δx , mientras se corrige cada una de estas subcapas por factores geométricos en la posición que ocupan respecto al detector, que está situado a una distancia “ d ” de la parte inferior de la muestra. La expresión que resulta para dicho factor de corrección [Galloway, 1991] es la siguiente:

$$f_{gall} = \frac{\sum_{n=1}^N \frac{k^n}{(n \cdot \Delta x + d)^2}}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{(n \cdot \Delta x + d)^2}} \text{ donde } k^N = \frac{R}{A} \quad (2.51)$$

Para $n=1, 2, \dots, N$ indicando el lugar de la capa n -ésima. Generamos así la cuarta forma de evaluar f y la segunda forma de obtenerlo mediante ejercicios de transmisión directa con fuentes puntuales.

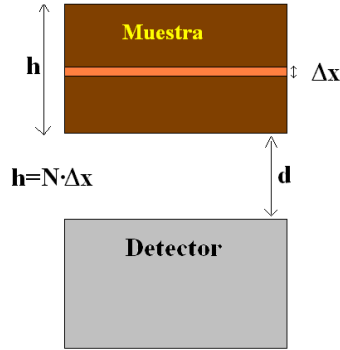


Figura 2.16. Esquema geométrico usado en el modelo de Galloway.

d) Factor de transmisión mediante métodos de computación

Análogamente a la ecuación 2.48, del cociente entre eficiencias de fotopico, si observamos la ecuación 2.35 y agrupamos según se muestra más adelante en la ecuación 2.52, se puede hacer una interpretación del coeficiente de autoabsorción relativo muestra/patrón como el cociente entre eficiencias totales. Así podremos usar los resultados generados por el programa EFFTRAN y obtener una vía adicional de evaluar este factor de autoabsorción relativo que denotaremos como $f_{EFFTRAN}$:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_p \left(\frac{\varepsilon_{Tr}}{\varepsilon_{Tp}} \right) \Rightarrow \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_p} = f = \left(\frac{\varepsilon_{Tr}}{\varepsilon_{Tp}} \right) \Rightarrow f_{EFFTRAN} = \frac{\varepsilon_{Tr}}{\varepsilon_{Tp}} \Big|_{VIAEFFTRAN} \quad (2.52)$$

Añadimos entonces otra vía más para evaluar el f , teniendo un total de 5 modos de evaluarlo que serían: f_{exp} , f_{μ} , f_{cut} , f_{gall} y $f_{EFFTRAN}$.

2.3.5 Correcciones por suma en coincidencia

Siempre que dos o más fotones interactúen con el detector en un intervalo de tiempo inferior al tiempo que necesita la cadena electrónica para procesar la información desde la llegada del primero de ellos (del orden de los μs como se indica en el Apéndice 1 sobre electrónica), se producirá una señal que no es fiel a ninguno de los fotones y por tanto se perderá información en el espectro obtenido. Hablamos entonces del efecto de suma en coincidencia del que hay dos tipos: suma por coincidencia aleatoria (random coincidence summing) y suma por coincidencia en cascada (cascade coincidence summing).

La suma por coincidencia aleatoria se produce cuando tenemos fuentes con altas tasas de emisión de fotones aumentando así la probabilidad de que dos (o más) de los fotones emitidos lleguen al detector “cuasi-simultáneamente” interpretando éste un pulso cuya energía será la suma de los dos (o más) fotones detectados. En cierto sentido, una vez la electrónica está optimizada, el tiempo muerto que presenta una medida nos informa de cuan activa es la muestra. Y el alejar una fuente del detector, ayudará siempre en la reducción de este tiempo muerto. Las muestras medioambientales no suelen presentar niveles muy altos de actividad (con tiempos muertos en los detectores casi siempre inferiores al 0,1%) por lo que este tipo de correcciones no afectarán a la gran mayoría de las muestras en este trabajo.

Por otro lado, independientemente de la actividad de una muestra, se puede tener el efecto de suma por coincidencia en cascada. Supongamos que un radionucleido A decae en uno B según un esquema de niveles energéticos tal y como muestra la Figura 2.17. Si tras emitir el fotón γ_1 , se emite el γ_2 inmediatamente, dentro del tiempo de resolución del detector y ambos son recogidos simultáneamente por el sistema, ocurrirá que la respuesta del mismo será una cuenta en el fotopico del γ_3 (ya que $E_1+E_2=E_3$), perdiéndose una cuenta del fotopico asociado a E_1 y otra cuenta asociado al fotopico de E_2 . Esta situación, repetida “n” veces durante la medida de esta muestra, dará lugar a la pérdida de “n” cuentas en sendos fotopicos de E_1 y E_2 (efecto de summing-out) y generará “n” cuentas adicionales en el fotopico de E_3 (efecto de summing-in). La corrección por suma en coincidencias en cascada, devolverá estas “n” cuentas a sus fotopicos correspondientes teniendo así una correcta evaluación de la actividad de las distintas líneas de emisión de este radionucleido. El factor de corrección sería mayor que la unidad para los picos afectados de “summing-out” y menor que la unidad para los picos que reciben la contribución de impulsos por la coincidencia de fotones de menor energía vía “summing-in”.

Las coincidencias de los fotones gamma pueden ser: con otros fotones gamma, con fotones de rayos X característicos que siguen a la captura electrónica o a los procesos de conversión interna, con fotones de aniquilación originados durante las desintegraciones β^+ , y con partículas cargadas como electrones Auger, de conversión y partículas β . Las coincidencias de los fotones gamma con rayos X de bajas energías o con partículas cargadas suelen ser despreciables en el caso de los detectores de semiconductor de tipo p, debido al espesor de la capa inactiva o contacto n+; sin embargo, esta afirmación no es válida para detectores de tipo n.

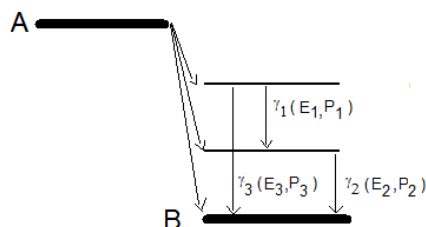


Figura 2.17. Esquema de decaimiento simple para ilustrar la necesidad de corregir por suma en coincidencia de cascada.

Bajo una serie de simplificaciones (suponiendo fuente puntual, cuyas posibles emisiones β son absorbidas en la ventana del detector, despreciando bremsstrahlung, sin correlación angular entre γ_1 y γ_2 que son emitidos dentro del tiempo de resolución del detector, considerando transiciones sin conversión interna) y partiendo del esquema de desintegración mostrado, se calculan los coeficientes de corrección [Debertin y Helmer, 1988]:

$$C_1 = \frac{n_{10}}{n_1} = \frac{1}{1-\varepsilon_{T2}} \quad C_2 = \frac{n_{20}}{n_2} = \frac{1}{1-\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\varepsilon_{T1}} \quad C_3 = \frac{n_{30}}{n_3} = \frac{1}{1+\left(\frac{P_1}{P_3}\right)\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_3}} \quad (2.53)$$

Donde C_i es el coeficiente de corrección para el fotón γ_i , n_{i0} la tasa de cuentas en el fotopico de energía E_i si no existiera ese efecto y n_i la tasa de cuentas medidas realmente estando afectadas de suma en coincidencia. P_i es la probabilidad de emisión del fotón γ_i , ε_i su eficiencia de fotopico y ε_{Ti} la eficiencia total.

También en [Debertin y Helmer, 1988] se calcula la expresión del factor de corrección para la línea de 356 keV del ^{133}Ba teniendo en cuenta conversión interna y coincidencia con rayos X (de la capa K). De igual forma en Schima [Schima et al. 1983] se derivan expresiones analíticas de corrección para las emisiones gamma de 17 radionucleidos frecuentemente usados en la calibración en eficiencias. Para esquemas de desintegración más complejos se han publicado métodos elaborados como en [Semkow et. al., 1990], donde las ecuaciones para las correcciones a las coincidencias $\gamma - \gamma$ están dadas en notación matricial, de forma que es posible extraer correcciones de primer orden (cuando hay sólo dos fotones gamma en coincidencia) o de orden ilimitado. Esta metodología se amplía en [Korun y Martinčič, 1993] para considerar las coincidencias de los cuantos gamma con los fotones de rayos X característicos, mediante la introducción de niveles virtuales en los esquemas de desintegración.

Sin embargo, en la mayoría de las situaciones se necesita conocer el factor de corrección al efecto suma en fuentes extensas no calibradas. En estos casos no siempre es posible utilizar las fórmulas aplicables a fuentes puntuales, como las indicadas en las ecuaciones 2.53. Ello es debido a que la ε y la ε_T de cada elemento de volumen de la fuente extensa varían en dependencia de la ubicación de dicho elemento de volumen dentro de la fuente. En la bibliografía se encuentran algunos métodos experimentales, como en [Blaauw y Gelsema, 2003], o mediante cálculo como en [Wang et. al., 1996] y más recientemente en [Vidmar y Korun, 2006] que aplican factores de corrección a la dependencia espacial de las eficiencias.

Indicar también que este tipo de correcciones pueden ser omitidas en el caso particular de que la muestra relativa al patrón, sea medida en las mismas condiciones geométricas y se tenga en el patrón, exactamente el mismo radionucleido de interés que en la muestra.

Se llevarán a cabo dos formas distintas de evaluar estos coeficientes, por un lado, usando resultados experimentales y por otro, mediante el módulo adicional que incorpora EFFTRAN.

a) Correcciones de tipo experimental mediante el uso de patrones

Dado que poseemos varios trazadores que por ser emisores monoenergéticos no necesitan de este tipo de correcciones (estrictamente hablando esto no es cierto pues

cabe siempre la posibilidad de coincidencias por ejemplo γ -rayos X), podemos obtener curvas experimentales de eficiencia de fotopico sin este efecto y en ellas, interpolar valores experimentales de eficiencias de fotopico de otros emisores multigamma que sí requieren de corrección. Tendríamos así una primera vía de evaluar, en fuentes extensas y distintas matrices, los valores de estos coeficientes de corrección.

b) Corrección de tipo computacional

En este punto, nos planteamos el uso de EFFTRAN para obtener estos factores de corrección en fuentes extensas [Vidmar y Korun, 2006]. Adicionalmente a las figuras 2.12, 2.13 y 2.14, este programa presenta una cuarta ventana dedicada a la corrección por suma de coincidencias en cascada tal y como muestra la Figura 2.18. Usando los parámetros de ventanas anteriores, esta aplicación permite obtener los factores de corrección para una amplia biblioteca de radionucleidos, tanto artificiales como naturales, tras calcular las eficiencias totales implicadas en el cálculo de los coeficientes de corrección.

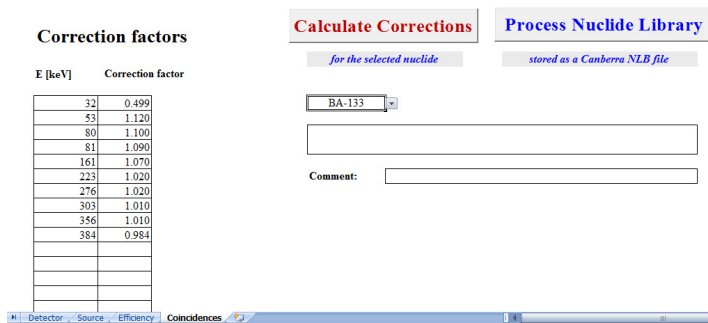


Figura 2.18. Aspecto de la ventana “coincidencias” del EFFTRAN

Ambas metodologías serán intercomparadas y se verán las ventajas y desventajas de cada una con la intención de optimizar la vía más adecuada para llevar a cabo este tipo de corrección según las posibilidades de nuestro laboratorio.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EN ESPECTROMETRÍA GAMMA

- 3.1 Descripción de los detectores sistemas de medida gamma
 - 3.1.1 ReGe
 - 3.1.2 XtRa
- 3.2 Software de análisis de espectros: Genie 2000
- 3.3 Calibraciones en energía y resolución
- 3.4 Estudio del fondo de los detectores
 - 3.4.1 Estudio de la variación temporal del fondo de los detectores
 - 3.4.2 Cálculo de la Actividad Mínima Detectable
- 3.5 Calibración en eficiencia
 - 3.5.1 Experimental. Geometrías de recuento
 - 3.5.1.1 Geometría duquesa
 - 3.5.1.2 Geometría Petri
 - 3.5.2 Semi-experimental con EFFTRAN
- 3.6 Correcciones por suma en coincidencia:
 - 3.6.1 Correcciones experimentales
 - 3.6.2 Correcciones computacionales con EFFTRAN
 - 3.6.3 Correcciones en isótopos naturales de las series del ^{238}U y ^{232}Th
- 3.7 Correcciones por autoabsorción:
 - 3.7.1 Correcciones experimentales
 - 3.7.1.1 Cálculo de f_{exp}
 - 3.7.1.2 Cálculo mediante transmisión directa:
 - a) Cálculo de f_{Cutshall}
 - b) Cálculo de f_{Galloway}
 - 3.7.2 Correcciones semi-teóricas
 - a) Cálculo de f_{li} (a través de composición vía XRF)
 - b) Cálculo de f_{efftran}
 - 3.7.3 Comparativa de métodos de corrección por autoabsorción
- 3.8 Verificación de resultados
 - 3.8.1 Muestras de referencia
 - 3.8.2 Participación en ejercicios de intercomparación

En este capítulo se procede con la puesta a punto de todos los procesos de calibración aplicados en los sistemas de medida gamma, cuyo fin último es conseguir resultados, especialmente en el rango de las bajas energías, lo más cercanos posibles a los valores reales. Para ello se ha trabajado con un amplio abanico de patrones y geometrías y se han contrastado métodos experimentales con metodología computacional mostrando las ventajas e inconvenientes de cada vía estudiada.

Adicionalmente se añade un apartado detallando la metodología seguida en la medida de radionucleidos naturales vía gamma y se cierra este capítulo con la verificación de resultados sobre muestras de referencia y la participación en ejercicios de intercomparación.

3.1 Descripción de los detectores XtRa y REGe

Los detectores HPGe están fabricados de cristales de Ge hiperpuro con contactos metálicos como electrodos. Cada uno de los dos sistemas usados en esta tesis tiene sus propias características que pasamos a describir a continuación. La nomenclatura usada se comenta más extensivamente en el Apéndice 1 sobre detectores y cadena electrónica.

3.1.1 REGe (Reverse-Electrode Germanium).

Este detector se incorpora a nuestro grupo de investigación a finales de 1991, se trata del modelo GR3020 con criostato 7500SL, siendo fabricado por Canberra Semiconductor N.V. en Bélgica. Presenta la geometría típica de un detector coaxial pero con una importante diferencia, los electrodos están dispuestos de forma contraria a un detector coaxial convencional. El electrodo positivo (p^+ de B implantado) está en el exterior del cristal de Ge (t_f en la Figura 3.1) y el negativo (n^+ de Li difundido) en el interior (t_h), lo que le confiere una clasificación como detector de tipo n y un par de ventajas sobre otras configuraciones en cuanto a la disposición de los electrodos: por un lado el que el contacto externo sea el de B, permite que sea más delgado que el de Li, por lo que la ventana del detector será más sensible a fotones de baja energía que si la configuración de los electrodos fuese a la inversa. Además presenta más resistencia al daño por radiación. Para minimizar la deposición de contaminación y aislarlo térmicamente, es necesario realizar un alto vacío en el interior de la carcasa del detector.

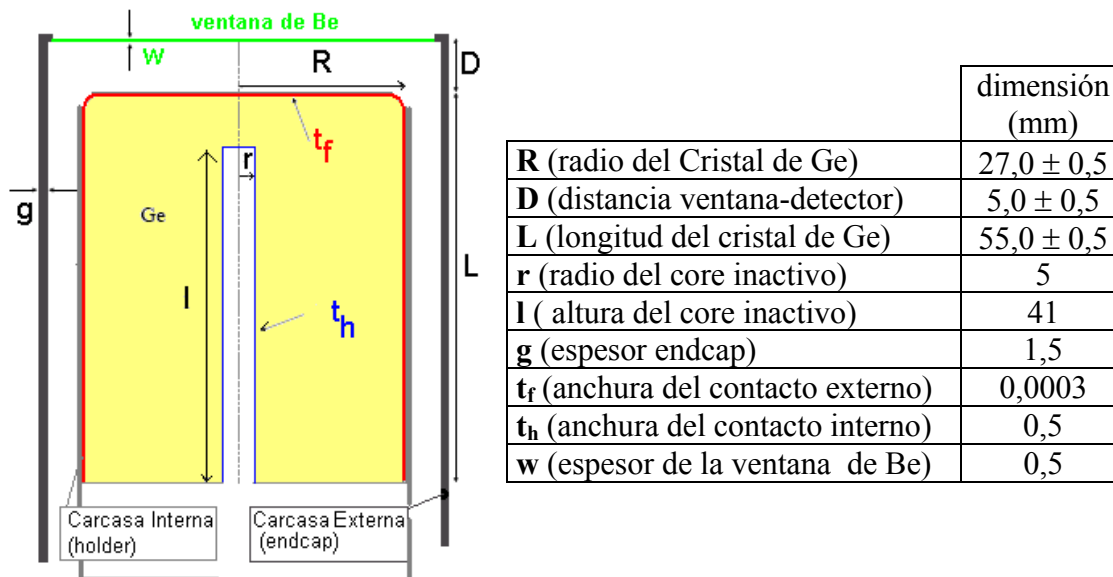


Figura 3.1 Esquema del detector REGe con los parámetros geométricos que lo caracterizan suministrados por el fabricante [Hurtado, 2004].

Una característica importante desde el punto de vista de la eficiencia de este detector a emisiones gamma de baja energía es la ventana (**W**). Esta ventana está fabricada en Be ($Z=4$), y posee un espesor muy pequeño (0,5 mm) lo que añadido al espesor del contacto externo hace que este sistema pueda extender su respuesta hasta los 3 keV según el fabricante, con un límite superior de hasta 10 MeV.

Las carcasas del detector, tanto interna como externa, están fabricadas en aluminio de forma que afectarán a la atenuación de la radiación que penetre por el lateral (además de contribuir al fondo del detector con radioimpurezas).

	Detector REGe
Eficiencia relativa	31,4%
FWHM en keV (122 keV de ^{57}Co)	0,98
FWHM en keV (1332 keV de ^{60}Co)	1,98
Volumen del cristal de Ge(cm^3)	130
Rango energético (keV)	3-10000
Voltaje de Polarización (V)	-5000

Tabla 3.1. Valores de fábrica que caracterizan al REGe (la resolución mostrada se obtiene con un shaping time de 4 μs).

El detector se encuentra dispuesto en el interior de un blindaje de plomo con el objeto de reducir el fondo (señales no producidas por la muestra analizada). Existen distintas contribuciones a ese fondo que tratan de ser minimizadas con el mencionado blindaje. Entre las más importantes caben citar las posibles impurezas radiactivas en los componentes de la propia cadena electrónica del sistema espectrométrico (esto provoca que el preamplificador tienda a situarse fuera del blindaje cuando sea posible), también la radioactividad en las paredes y sala donde se encuentra instalado el sistema de detección, así como el gas Rn y su progenie presente en el aire del interior de la sala, la contribución de muones cósmicos (lo cual hace muy atractivos laboratorios instalados bajo tierra para su minimización).

El blindaje de plomo presenta cierta contaminación por ^{210}Pb , concretamente en una concentración que ha sido evaluada en 60 Bq/kg, a través de determinaciones realizadas aplicando dos técnicas radiométricas independientes [Hurtado et al, 2003]. Ello supone una contribución no deseada al fondo que podría ser evitable utilizando plomos antiguos ya que en ese caso el ^{210}Pb , de 22 años de período de semidesintegración, apenas se encontraría presente.

El detector REGe dispone también de un blindaje de Cu (de 5 mm de espesor y purificado electrolíticamente) que cubre las paredes internas del blindaje de plomo, y cuya misión es la de tratar de absorber la posible contribución al fondo del Pb del blindaje (quien por un lado contribuye con un gamma de 46,5 keV del ^{210}Pb , también con emisiones beta de alta energía de 1,2 MeV generada por su descendiente el ^{210}Bi que produce radiación de frenado, y además con los rayos X característicos de las líneas K del Pb a 72, 74, 84 y 87 keV). No obstante, la presencia de esta lámina de Cu generará la emisión de sus rayos X característicos que llegarán al detector, pero con una energía mucho menor que la de los rayos X del Pb.

El sistema de detección se completa con un Dewar de 30 litros que mantiene al detector a la temperatura del nitrógeno líquido y le sirve a su vez de soporte. Este Dewar, se encuentra situado sobre una superficie de goma que ayuda en el aislamiento de vibraciones mecánicas del sistema, vibraciones que podrían introducir ruido microfónico en la señal. En la Figura 3.2 se observa un esquema de la electrónica

asociada a este detector (consultar Apéndice 1 sobre componentes genéricos de una cadena electrónica).

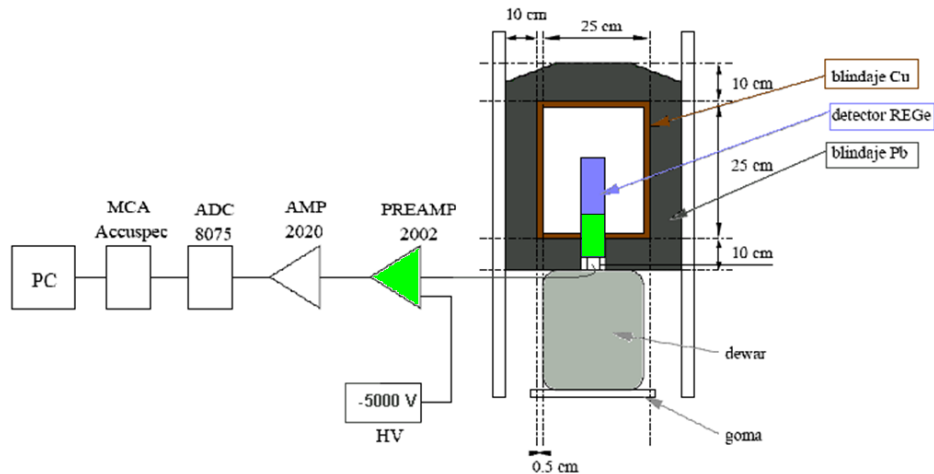


Figura 3.2 Descripción del blindaje y módulos electrónicos asociados al REGe.

3.1.2 XtRa (eXtended Range)

El Segundo sistema de espectrometría gamma usado en esta tesis se trata de un detector de germanio hiperpuro tipo XtRa. Este sistema llega en 1997 a nuestro laboratorio. Se trata del modelo GX4020 con un criostato modelo 7915-30-ULB (Ultra Low Background) y a diferencia del anterior, es un detector de tipo p pero con la ventaja de presentar un contacto muy delgado en la parte frontal lo que, unido a la ventana de carbón-epoxy de 0,5 mm de espesor, hace que el límite inferior de energía susceptible de ser detectado y analizado para este detector sea similar al alcanzado con el detector REGe, pero con la ventaja de extender la respuesta espectrométrica por encima de los 10 MeV. Los datos nominales de fábrica que caracterizan a este detector se encuentran recogidos en la Tabla 3.2

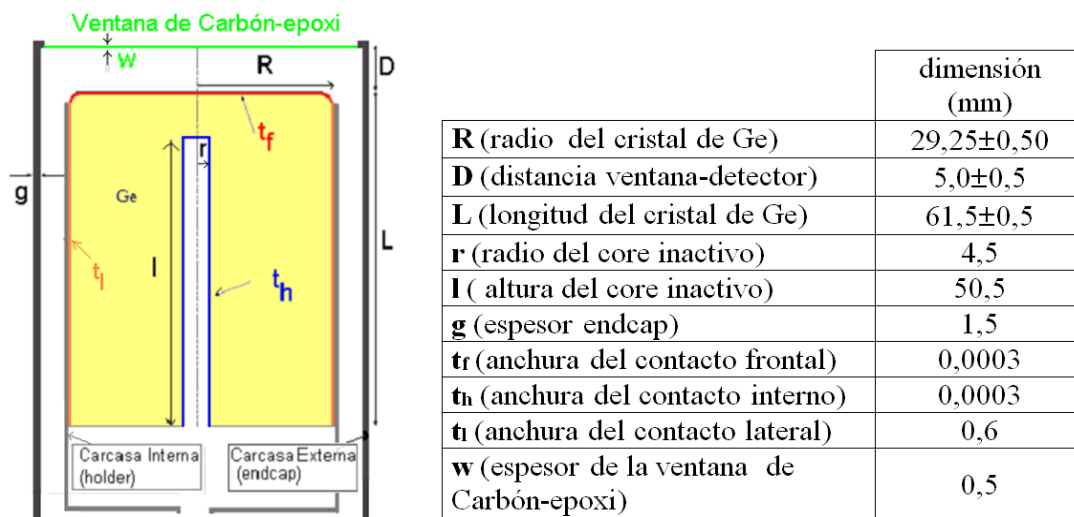


Figura 3.3 Esquema del detector XtRa con los parámetros geométricos que lo caracterizan suministrados por el fabricante y optimizados en [Hurtado, 2004].

Este sistema espectrométrico incorpora además un dispositivo que introduce el nitrógeno evaporado del Dewar al interior del blindaje, desplazando así al aire contenido inicialmente y consecuentemente al radón presente en él (componente de

fondo que se comenta en el apartado 3.1.3). Ello contribuirá a disminuir el fondo en las medidas de ese sistema. Además del “blindaje pasivo” (entendamos bajo ese término, elementos fijos y estáticos), este sistema de detección está también provisto de un “blindaje activo” refiriéndonos con ello al uso de un segundo detector sensible a radiaciones energéticas que será usado en modo de anticoincidencia ayudando a disminuir la componente cósmica.

	XtRa
Eficiencia relativa	37,1 %
FWHM en keV (122 keV de ^{57}Co)	0,97
FWHM en keV (1332 keV de ^{60}Co)	1,79
Volumen del cristal de Ge(cm^3)	160
Rango energético	10keV hasta >10MeV
Voltaje de Polarización (V)	+3000

Tabla 3.2. Valores de fábrica que caracterizan al XtRa (la resolución mostrada se obtiene con un shaping time de 4 μs).

Este segundo detector, se trata de un centellador plástico modelo Bicron BC-418 acoplado a un fotomultiplicador (PMT) Bicron EMI 9266. El material centelleador es poliviniltolueno con densidad $1,03 \text{ g/cm}^3$ e índice de refracción 1,58. El tamaño del detector es de 50 cm por 50 cm de superficie y 5 cm de grosor, situándose encima del blindaje de Pb, ya que según algunos estudios [Heuser, 1993], si se rodea un sistema de recuento con varios vetos con idea de suprimir el fondo originado por los rayos cósmicos, el situado en la parte superior aporta el 75% de la reducción total del fondo. Al paso de la radiación el detector centelleador emite luz, con un máximo en una longitud de onda de 391 nm, presentando una respuesta muy rápida en tiempo. De hecho, el pulso con la información de la radiación tiene en este sistema centelleador un tiempo de subida (rise time) de 0,5 ns y de bajada (decay time) de 1,4 ns. Esto, unido a un fotomultiplicador, generará una señal lineal muy rápida.

La idea que se encierra tras un experimento de anticoincidencia es sencilla. Cuando una radiación o partícula atraviesa el detector centelleador (denominado veto), puede original una señal, y esa misma radiación o partícula o bien las partículas o emisiones secundarias que cree en su trayectoria, pueden también generar una señal en el detector de Ge. Si ambos detectores están en anticoincidencia, se suprime la señal en el detector de germanio, reduciendo de esta forma la señal que el fondo cósmico dejaría en el detector. Con el detector veto, no solo se disminuye la componente muónica de los rayos cósmicos en el fondo de nuestro sistema espectrométrico, sino también la influencia de los neutrones que contribuyen a la aparición de picos y al aumento del continuo en el fondo. Los detectores centelleadores poseen además una buena eficiencia para la radiación gamma externa, por lo que se puede minimizar la contribución al fondo de la radiactividad presente en las paredes e interior de la sala.

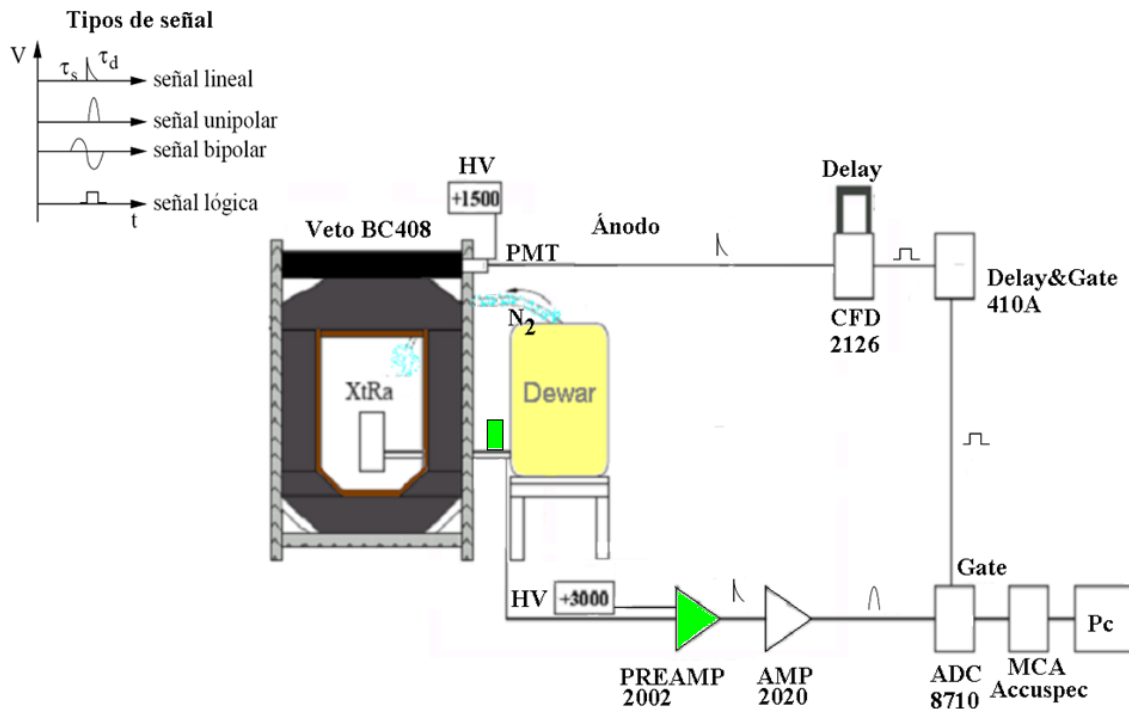


Figura 3.4 Esquema del sistema experimental y la electrónica en antocoincidencia del detector XtRa (puesto a punto en [Hurtado, 2004]).

Un esquema del sistema experimental y de la electrónica asociada se muestra en la Figura 3.4. Del veto, lo que interesa es la señal temporal así que se utiliza la salida negativa (ánodo) del fotomultiplicador (PMT). La señal positiva, suministrada por el dínodo contiene información sobre la energía, que no es necesaria para la antocoincidencia. La señal del ánodo del fotomultiplicador se manda directamente a un Constant Fraction Discriminator (CFD), un módulo temporal que dará una *señal lógica* rectangular en el instante de llegada de la señal del veto. Dicha señal lógica será enviada a una puerta generadora de retrasos (Delay gate generator) que incluirá un retraso en torno a los 10 μ s en esta señal, para que coincida con la señal proveniente del detector de Ge.

Este mismo proceso en el caso del XtRa es distinto pues las señales lineales que produce el preamplificador tienen amplitudes pequeñas, están distorsionadas por el ruido y presenta unos tiempos de subida erráticos. Así que la salida del preamplificador del detector de Ge se manda hacia un amplificador que la amplificará y modelará con forma semi-gausiana (puede ser con forma *unipolar* o *bipolar*) y de aquí se manda la señal al ADC.

Finalmente ambas señales llegan al ADC que comparará los tiempos y decidirá si ha habido o no coincidencia eliminando (en caso de coincidencia temporal) o dejando pasar la señal del detector de Ge al analizador multicanal para que aumente el contador en el canal correspondiente.

3.2. Software de análisis de espectros: Genie 2000

El programa de análisis de espectros Genie 2000 recoge la información suministrada por el analizador multicanal y visualiza la información contenida en un archivo de datos que, en nuestro caso, se corresponde con 8192 canales en los que se han contabilizado el número de eventos registrados en cada uno de ellos, siendo ordenados en orden creciente de energías. Se trata del software desarrollado por Canberra y que acompaña normalmente a los detectores de este fabricante.

Realmente bajo la denominación Genie 2000 se encierran una familia de programas que permiten llevar a cabo multitud de tareas relacionadas no sólo con espectrometría gamma, sino también con espectrometría alfa:

- Genie 2000 Basic Spectroscopy software: permite la adquisición de datos y análisis básicos de espectros tanto alfa como gamma. Una imagen de esta interfaz se muestra en la Figura 3.5
- Genie 2000 Gamma Analysis software: incluye un conjunto de algoritmos para analizar en detalle los espectros y permite programar secuencias de análisis con la información que se desee obtener como: localización de picos, cálculo de áreas, correcciones de eficiencia, por decaimiento padre-hijo, cálculo de AMD, etc...
- Genie 2000 Interactive Peak Fit (IPF): se trata de un paquete que permite el cálculo “manual” e individualizado de cada fotopico del espectro donde el usuario puede manipular parámetros específicos. Muy útil a la hora de hacer deconvoluciones de multipletes cuando el software, operando de forma automática, no resuelve satisfactoriamente algún ROI que nos interese. Como ejemplo se muestra la Figura 3.6
- Genie 2000 NuChart Nuclide Table Software: es una carta de Segre basada en la base de datos nucleares del Brookhaven National Laboratory
- LabSOCS (Laboratory Sourceless Calibration Software): como su propio nombre indica, se trata de una aplicación que implementa simulación y permite calcular las eficiencias combinando la caracterización del detector, con código Monte Carlo, plantillas de modelos geométricos y algunos parámetros físicos.

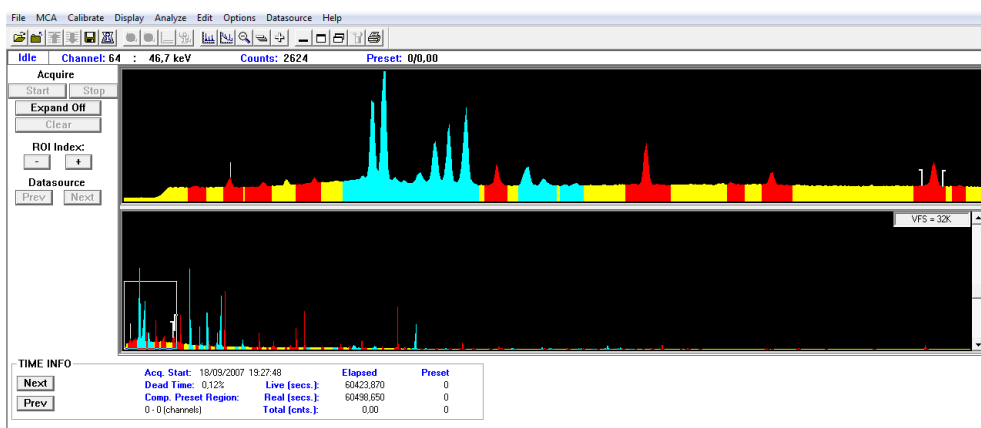


Figura 3.5 Captura de pantalla del Genie2000. En rojo fotopicos aislados (singletes) y en azul grupos de emisiones que se solapan (multipletes).

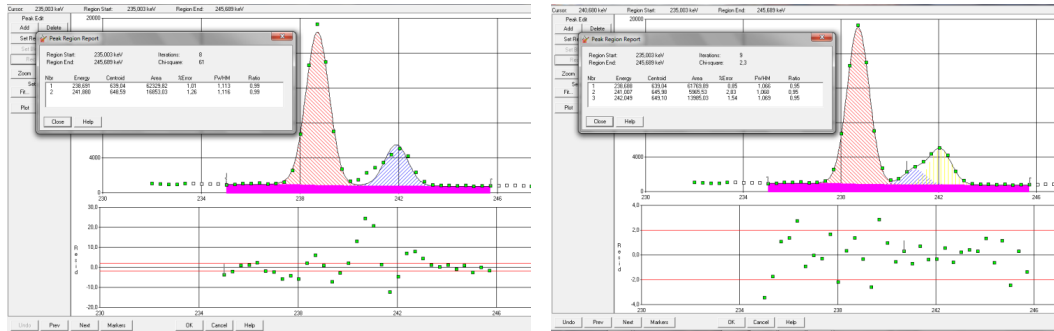


Figura 3.6. Captura de imágenes del Interactive Peak Fit. Izquierda, cálculo automático suministrado por el programa en la zona de los 240 keV. Derecha, resultado de añadir manualmente una emisión que mejora el proceso de ajuste de áreas (deconvolución del ^{212}Pb a 238,6 keV más ^{224}Ra a 241,0 keV y ^{214}Pb en 242,0 keV). Obsérvense los residuos en uno y otro ajuste.

Multitud de parámetros deben ser tenidos en cuenta [Genie 2000, 2004] para realizar un correcto análisis de un espectro. Si bien el software Genie2000 dispone de un conjunto de algoritmos que permiten generar como resultado final la concentración de actividad asociada a cualquier espectro, en esta tesis se va a utilizar este software sólo para obtener las áreas netas de cada fotopico que nos interese. En ese sentido:

- localizaremos los fotopicos según determinados métodos,
- se les asignará los centroides correspondientes a cada uno de ellos, y,
- se trazará una línea base de fondo (bien lineal, bien función tipo escalón) que permita obtener las áreas netas de cada fotopico.

Los fotopicos localizados serán ajustados a una curva gaussiana aproximando su cola de baja energía a una exponencial, de tal forma que se minimice la función estadística χ^2 según se indicó en el apartado 2.3.2.

Una vez conseguida el área que minimice los residuos, se tienen implementadas diferentes hojas de cálculo en Excel para asociar las eficiencias así como distintos factores de corrección que se aplicarán a cada medida y que no es posible implementar en este software.

3.3. Calibración en energía y en resolución

El primer paso en lo que sería una secuencia de análisis viene dado por la calibración del espectro en energías. Los datos sobre los pulsos detectados que nos facilita el multicanal se encuentran agrupados en canales, correspondiendo a cada uno de ellos un intervalo de energía del orden de 0,2-0,3 keV por canal para nuestra configuración de trabajo (de 0-2000 keV repartidos en 8192 canales). Para determinar por primera vez las energías asociadas a los fotopicos presentes en nuestro espectro usaremos fuentes puntuales de calibración con energías conocidas y que cubran el rango energético en el que vamos a trabajar (Tabla A2.3).

En principio cabría esperar que el proceso de amplificación de la señal fuese lineal, aunque debido al amplificador y al ADC de la cadena electrónica se presentan efectos no lineales [Debertin y Helmer, 1988] y la calibración en energías suele ser de tipo cuadrático.

El ajuste de los pares de datos canal-energía se realiza por mínimos cuadrados, despreciando en principio el error en las energías ya que es un orden de magnitud inferior al observado en el canal. Un análisis teniendo en cuenta también esos errores en la variable dependiente (E) y optimizando el método de ajuste no por mínimos cuadrados, sino por el método de regresión de distancias ortogonales es llevado a cabo en [Hurtado, 2004]. En nuestro caso no consideramos necesario recurrir a dicho ajuste porque las diferencias que se obtienen, si bien es cierto que mejoran los resultados, no aportan un cambio que sea relevante en los datos, sin perder de vista que estamos realizando un ejercicio de medida en muestras ambientales, y no aplicando nuestro sistema de medida en metrología de radiaciones. Los ajustes obtenidos por mínimos cuadrados para ambos detectores se indican en la Tabla 3.3.

Detector	Ajustes: Lineal ($E = a + b \cdot \text{Canal}$) Cuadrático ($E = \alpha + \beta \cdot \text{Canal} + \gamma \cdot \text{Canal}^2$)	
	REGe	Lineal
Cuadrático		$\alpha = 11,922 \pm 0,013$ $\beta = 0,22697 \pm 0,00001$ $\gamma = 1,32E-7 \pm 0,02E-7$
XtRa	Lineal	$a = 25,15 \pm 0,01$ $b = 0,33396 \pm 0,00001$
	Cuadrático	$\alpha = 25,17 \pm 0,01$ $\beta = 0,33393 \pm 0,00002$ $\gamma = 6,4E-9 \pm 4,3E-9$

Tabla 3.3. Resultados del ajuste canal-energía para una función lineal y otra cuadrática con fuentes puntuales en los dos detectores usados en este trabajo.

Una vez llevada a cabo la calibración en energía, calculamos los residuos del ajuste y los representamos gráficamente en la Figura 3.7 donde se ve que el ajuste cuadrático es más preciso que el lineal tanto en el detector XtRa como en el detector REGe, si bien la electrónica de este último responde peor que la del primero (posiblemente debido a que la electrónica del detector ReGe es más antigua que la del detector Xtra). No obstante, el detector ReGe presenta una buena calibración en energías pues en el peor de los casos, el resultado del ajuste difiere menos del 1% del resultado teórico (ReGe a bajas energías). En el caso del XtRa se podría decir que es excelente, pues no supera el 0,04% en ningún caso.

Quedándonos con el ajuste cuadrático, a partir de los coeficientes β obtenidos para el REGe y el XtRa es posible deducir que para 8192 canales en ambos sistemas, la ganancia aplicada en cada detector hace que el REGe llegue hasta los 1860 keV, mientras que el XtRa extiende su respuesta espectrométrica hasta los 2735 keV. Por otra parte, a bajas energías, los límites son de 12 keV para el detector ReGe y 25 keV para el

Xtra. El hecho de que los coeficientes γ en la Tabla 3.3 sean tan pequeños, nos indican una vez más que el ajuste lineal es también válido.

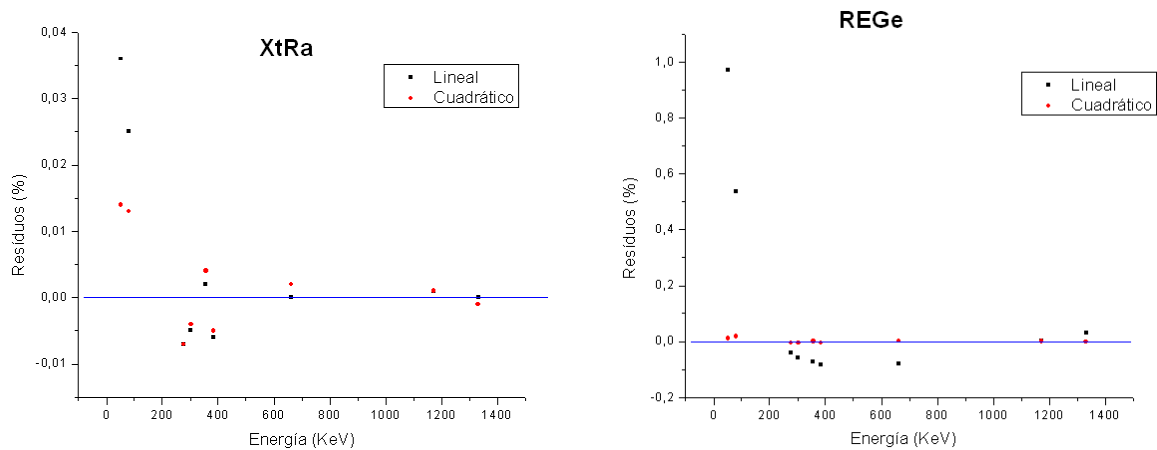


Figura 3.7 Representación de los residuos, definidos como $\left(\frac{E_{teórica} - E_{ajuste}}{E_{teórica}}\right) \cdot 100$ para los dos detectores y en ambos ajustes (lineal y cuadrático).

Una vez calibrado en energías ambos sistemas espectrométricos gamma, el siguiente paso en la secuencia de análisis de espectros sería la calibración en resolución. Partiendo de que un fotopico se ajusta a una gaussiana (ver apartado 2.3.29), el valor que tomará este parámetro será de $FWHM=2,35\sigma$ siendo σ la desviación estándar asignada por el software a la distribución gaussiana.

La resolución de los detectores de Ge suele venir especificada en origen porque aporta información sobre la capacidad de separación entre fotopicos que presenta un sistema en concreto. En general se suelen indicar las resoluciones nominales a las siguientes energías: 5,9 keV del ^{55}Fe , 122 keV del ^{57}Co y 1333 keV del ^{60}Co para cubrir diferentes intervalos energéticos.

Los resultados obtenidos mediante la medida de diversas fuentes puntuales se presentan en la siguiente tabla, para los dos sistemas presentes en nuestro laboratorio.

Fuente puntual	Energía de emisión (keV)	FWHM (keV) en Xtra	FWHM (keV) en REGe
^{133}Ba	53,161 1	0,94± 0,01	1,29± 0,03
^{133}Ba	80,9971 14	0,97± 0,04	1,37± 0,03
^{133}Ba	276,398 2	1,16± 0,01	1,46± 0,02
^{133}Ba	302,853 1	1,18± 0,01	1,52± 0,02
^{133}Ba	356,017 2	1,219± 0,003	1,56± 0,02
^{133}Ba	383,851 3	1,16± 0,03	1,59± 0,02
^{137}Cs ($^{137\text{m}}\text{Ba}$)	661,657 3	1,43± 0,01	1,86± 0,02
^{60}Co	1173,237 4	1,74± 0,01	2,32± 0,01
^{60}Co	1332,501 5	1,82± 0,01	2,47± 0,01

Tabla 3.4 Resultados obtenidos en la calibración resolución-energía de los detectores REGe y Xtra.

Ajustando los resultados de la tabla anterior a la función dada por la ecuación 2.29, $FWHM = \sqrt{a + bE + cE^2}$ mediante mínimos cuadrados, obtenemos directamente los valores de estos parámetros para los detectores REGe y XtRa, según se expresan en la siguiente tabla donde se observa que la resolución es mejor (más pequeña) en el XtRa que en el REGe, en principio, debido a la asociación del detector Xtra a una cadena electrónica más estable.

Detector	Parámetros del ajuste	Coefficiente de ajuste r^2
REGe	$a = 1,606 \pm 0,057$	0,9974
	$b = 1,99E-3 \pm 2,6E-4$	
	$c = 1,1E-6 \pm 1,95E-7$	
XtRa	$a = 0,797 \pm 0,050$	0,9933
	$b = 1,79E-3 \pm 2,3E-4$	
	$c = 8,1E-6 \pm 1,75E-7$	

Tabla 3.5. Resultados de los ajustes FWHM-Energía para los detectores gamma usados en este trabajo.

La importancia del proceso de ajuste en resolución se debe a que el software usará dicho parámetro para delimitar la región de interés (ROI) de los fotopicos y por lo tanto para calcular su área. Hay que puntualizar que se supone restada la contribución del fondo del propio espectro, debido esencialmente al Compton tal y como se comentó en el capítulo anterior al final del apartado 2.3.2.

3.4 Estudio del fondo en los detectores

Una vez calibrado en energía y en resolución, ya podemos empezar identificando los elementos presentes en la medida de fondo de nuestros sistemas de detección. Un estudio exhaustivo sobre el fondo de cada uno de los detectores usados en este trabajo se hace en [Hurtado, 2004], donde se muestran las distintas vías (mostradas de mayor a menor grado de contribución) que originan el espectro de fondo:

a) Radiactividad γ externa, b) radiactividad en los materiales de construcción del detector, c) radioimpurezas en los materiales del blindaje, d) radiación cósmica (nucleones, muones y activación neutrónica), e) Radón (y su progenie) y también f) interferencias eléctricas o acústicas.

a) La radiactividad externa presentaría un serio problema a la hora de medir elementos naturales en nuestro sistema pues esta componente está formada precisamente de las mismas emisiones (elementos de las series del ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K) que queremos medir en nuestras muestras. Esta contribución sin embargo, se reduce bastante rodeando nuestro sistema de un blindaje de Pb, en concreto hay un factor de reducción 120 para el XtRa en el número de cuentas totales del espectro al hacer una medida de fondo descubierto, y otra medida en su blindaje de Pb+Cu [Hurtado, 2004].

b) Los materiales de construcción del detector, ordenados crecientemente en distancia al volumen activo de detección serían: el propio Ge del cristal, contactos eléctricos,

material aislante, carcasa interna, ventana del detector, carcasa externa, preamplificador y dedo frío. Un cuidado especial hay que tener en que los materiales usados para construir todos estos elementos estén libres de impurezas radiactivas (siempre presentes, en torno a las decenas de mBq/kg) [Heusser, 1993], pues estarán en contacto íntimo con el volumen activo de detección. En este punto, configuraciones que alejen el preamplificador y lo sitúen fuera del blindaje externo, harán que el fondo del sistema de medida sea más bajo. Este es el caso por ejemplo del XtRa, mientras que en el detector ReGe, el preamplificador se sitúa a continuación de la carcasa externa del detector y lo rodea la cámara blindada que aloja al detector.

c) En cuanto al blindaje, por su coste razonable, por sus propiedades mecánicas, alto número atómico, baja sección eficaz para neutrones y baja probabilidad de interacción con rayos cósmicos, el Pb es el material elegido. Es deseable que contenga baja contaminación intrínseca (generada principalmente por ^{210}Pb y su descendencia: ^{210}Bi y ^{210}Po). En ese sentido, de cara al ^{210}Pb , en el ReGe se han medido entorno a 60 Bq/kg y 10 veces menos en el Pb del XtRa [Hurtado, 2004]. Estas emisiones generarán sendas emisiones de 46,5 keV en los espectros de fondo, además de rayos-X del Pb. Adicionalmente una componente continua de Bremsstrahlung producido por el ^{210}Bi . En este punto, toma relevancia el blindaje adicional de Cu electrolítico (libre de contaminación intrínseca) que se interpone entre el detector y el blindaje de Pb, atenuando las emisiones procedentes del Pb. Este blindaje interno, si bien reduce la emisión del fotón de 46,5 keV y atenúa sustancialmente los rayos-X característicos del Pb, genera un aumento del continuo en torno a 150 keV debido a la interacción de los muones de origen cósmico con él, por lo que hay que llegar a un compromiso entre ambas situaciones [Hurtado, 2004].

d) La radiación cósmica que llega a la tierra tiene una distribución que se puede considerar isotrópica y está compuesta por núcleos ligeros a altas energías: 86% protones, 12,7% partículas α y 1,3 % núcleos más pesados [Mrigakshi et al., 2013], que interactúan al llegar a la atmósfera y generan componentes secundarios que llegan al nivel del mar y que son: muones, electrones, protones, piones y neutrones. De todos éstos, los que más contribuyen son los neutrones que interactuarán con el Cu del blindaje interno y el propio Ge del cristal [Heusser, 1996]. En el caso del blindaje de Cu se produce por dispersión inelástica $^{63}\text{Cu}(n, n')^{63}\text{Cu}$ generando señales a 669,6; 962,1; 1327; 1412,1 y 1547 keV (en estos casos habrá un ensanchamiento asimétrico debido a la energía de retroceso). Y en el caso del cristal de Ge, por las siguientes capturas neutrónicas: $^{72}\text{Ge}(n, \gamma)^{73\text{m}}\text{Ge}$ con emisiones a 53,4 y 66,7 keV, $^{74}\text{Ge}(n, \gamma)^{75\text{m}}\text{Ge}$ con emisión a 139,5 keV y $^{70}\text{Ge}(n, \gamma)^{71\text{m}}\text{Ge}$ con emisión a 198,3 keV. Dependiendo de la composición isotópica del cristal de Ge [Böhlke et al, 2001] (el Ge es 20,38% de ^{70}Ge , 27,31% de ^{72}Ge , 36,72% de ^{74}Ge , 7,76% de ^{73}Ge y 7.83% del ^{76}Ge), estas reacciones estarán o no presentes en el fondo del sistema de detección. También por dispersión inelástica en Ge: $^{74}\text{Ge}(n, n')^{74}\text{Ge}$ a 595,8 keV, $^{72}\text{Ge}(n, n')^{72}\text{Ge}$ a 691,0 y 834,0 keV o una emisión a 1000,8 keV que interfiere con el $^{234\text{m}}\text{Pa}$ [Haines et al, 2011]. Otras posibilidades se podrán dar mediante dispersión inelástica con el Pb estable del blindaje $^{207}\text{Pb}(n, n')^{207}\text{Pb}$ a 569,7 keV y $^{206}\text{Pb}(n, n')^{206}\text{Pb}$ a 803,1 keV [Heusser, 1996] o $^{208}\text{Pb}(n, n')^{208}\text{Pb}$ a 2613, 3 keV [Haines et al, 2011], interfiriendo esta última con una emisión natural del ^{208}Tl . Adicionalmente a la interacción con neutrones, también los muones interactuarán con el detector y los materiales que lo rodean creando cascadas de electrones y fotones a lo largo del recorrido del muón. Estos electrones generarán a su vez fotones por bremsstrahlung por lo que se emitirán rayos-X característicos del

material que se esté atravesando. También ocurrirá la creación de pares e^+e^- contribuyendo así al pico de aniquilación de 511 keV. Otra contribución no evaluada pero posible debido a esta componente cosmogénica es la activación de los materiales del detector. En los laboratorios cercanos a la superficie del mar, la activación del blindaje o cristal de Ge puede producir radionucleidos como $^{56,57,58,60}\text{Co}$ o ^{54}Mn entre otros pero es una componente mucho más débil que las comentadas hasta ahora quedando entonces enmascarada por las anteriores.

e) La contribución del Rn, (en mayor parte el ^{222}Rn que el ^{220}Rn) se debe a que es elemento presente en las dos series radiactivas naturales más importantes, la del ^{238}U y la del ^{232}Th y como gaseoso que es, se trata de la fuente más importante de radioactividad que podemos encontrar en el aire. En este sentido, una adecuada ventilación del laboratorio hará que disminuya esta contribución y se evite así su descendencia que conlleva la emisión de γ (y β) por parte de la mitad inferior de ambas series radiactivas.

f) Las interferencias electroacústicas son las menos relevantes de las mostradas hasta aquí, pero no por ello hay que despreciarlas. La cadena electrónica que procesa la señal puede verse así afectada introduciendo señales falsas que no provienen del detector pero que generarían un ruido no deseado en la zona de bajas energías del espectro. Esta contribución provendría de emisiones de radiofrecuencia, transformadores, ruido acústico y efectos microfónicos debido a vibraciones de las paredes y suelo. Estas últimas contribuciones se pueden reducir situando al sistema de detección sobre plataformas que absorban esas vibraciones y los efectos de radiofrecuencia se minimizarán usando cableado blindado.

Un compendio de estas seis fuentes de señales, más la configuración en la electrónica asociada a cada sistema de medida, serán las que den forma al espectro de fondo medido en cada uno de los dos detectores, que pasamos a analizar en detalle. Los tiempos de medida de fondo deben ser como mínimo, el mismo tiempo de medida de las muestras, aunque generalmente, dado que hay poca actividad en el fondo, se suelen dejar varios días midiendo (entre 2-4) para que haya fotopicos bien formados y se tenga una estadística aceptable a la hora de sustraer áreas en medidas posteriores de muestras.

La Figura 3.8 muestra en escala logarítmica el espectro de fondo del XtRa en amarillo y punteado en verde el del ReGe. Dado que se han establecido distintos rangos energéticos, el ReGe llega hasta los 1900 keV mientras el XtRa se extiende hasta los 2800 keV (como se ha visto en el apartado anterior de calibración en energía). La primera diferencia notable es que hay mucho menor fondo continuo en el XtRa que en el ReGe y a continuación se aprecia que también hay menos emisiones en este último que en el primero.

Para ver en detalle qué emisiones nos encontramos en el fondo de los sistemas de medida se muestran en la Figura 3.9 los resultados tras ejecutar el algoritmo de búsqueda y localización de picos seguido del cálculo de áreas sobre sendos espectros de fondo. Como criterio de búsqueda se ha establecido un umbral de significancia del 3% para la localización de picos (llevada a cabo entre los canales 30-8192), con un continuo para cada ROI de 4 canales a izquierda y derecha (el parámetro n que aparecía en la Figura 2.10) y usando funciones de tipo escalón para sustraer el fondo Compton del área neta del fotopico.

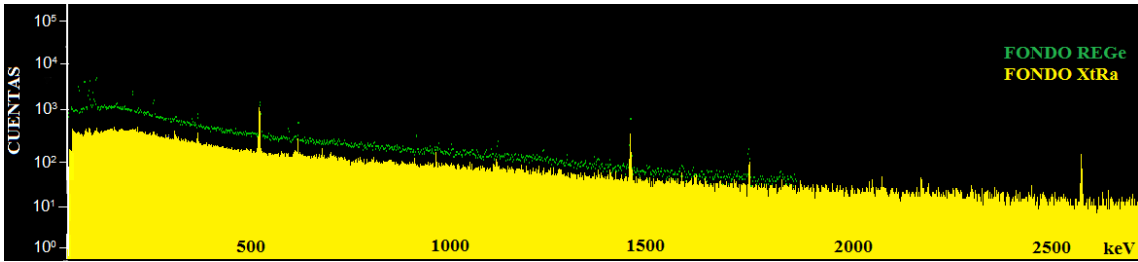


Figura 3.8 Comparativa de espectros de fondo del Xtra y ReGe medidos el mismo tiempo (254000 s).

De entrada el fondo del ReGe genera 24 emisiones frente a las 10 del Xtra. Eso nos da una idea de lo eficiente que ha sido el sistema de reducción de fondo y los materiales elegidos en el montaje del detector Xtra. Procedemos con la identificación de cada una de esas emisiones encontradas en ambos detectores.

Peak Analysis From Channel: 30 Peak Analysis To Channel: 8192									
Peak No.	ROI start	ROI end	Peak centroid (keV)	Energy (keV)	FWHM (keV)	Net Peak Area	Net Area Uncert.	Continuum Counts	
F 1	130-	146	137.98	46.24	1.58	3.12E+003	81.03	4.69E+003	
F 2	197-	216	206.03	63.02	1.65	4.79E+003	93.42	6.40E+003	
M 3	233-	268	244.68	72.54	2.10	2.81E+003	117.03	8.02E+003	
m 4	233-	268	253.88	74.81	2.11	6.32E+003	122.59	1.06E+004	
F 5	282-	309	292.76	84.39	1.75	2.43E+003	81.46	7.34E+003	
m 6	282-	309	303.74	87.10	1.75	7.35E+002	68.28	7.03E+003	
F 7	312-	340	323.56	92.47	1.73	6.62E+003	102.43	9.46E+003	
F 8	527-	542	533.56	143.71	1.54	5.88E+002	69.44	5.14E+003	
F 9	692-	713	704.51	185.90	1.73	2.74E+003	285.56	6.34E+003	
F 10	909-	942	916.33	238.60	1.77	1.74E+003	68.37	7.28E+003	
F 11	1140-	1161	1149.89	295.63	1.34	2.61E+002	200.46	3.63E+003	
F 12	1314-	1330	1322.70	338.29	1.54	2.84E+002	115.86	2.50E+003	
F 13	1370-	1390	1379.05	352.18	1.59	6.57E+002	49.27	2.77E+003	
F 14	2006-	2047	2024.82	511.37	2.88	4.10E+003	238.67	3.38E+003	
F 15	2302-	2325	2317.34	583.48	1.98	4.51E+002	129.25	1.54E+003	
F 16	2415-	2438	2423.46	609.64	2.06	6.99E+002	40.74	1.60E+003	
F 17	2896-	2913	2902.90	727.83	1.30	1.14E+002	27.78	9.09E+002	
F 18	3639-	3660	3648.35	911.59	1.93	4.18E+002	96.93	8.03E+002	
F 19	3875-	3893	3883.66	969.60	2.15	2.16E+002	26.66	6.03E+002	
F 20	4002-	4023	4013.01	1001.48	1.74	2.04E+002	166.98	7.18E+002	
F 21	4486-	4509	4497.08	1120.81	1.97	2.02E+002	95.63	6.75E+002	
F 22	5856-	5892	5875.45	1460.60	2.44	1.87E+003	115.44	5.50E+002	
F 23	6403-	6422	6412.57	1593.01	1.72	6.98E+001	58.87	2.05E+002	
F 24	7093-	7116	7104.74	1764.04	2.42	3.49E+002	22.17	2.35E+002	

Peak Analysis From Channel: 30 Peak Analysis To Channel: 8192									
Peak No.	ROI start	ROI end	Peak centroid (keV)	Energy (keV)	FWHM (keV)	Net Peak Area	Net Area Uncert.	Continuum Counts	
F 1	117-	128	123.05	66.70	1.26	1.71E+002	35.49	1.32E+003	
F 2	511-	522	518.33	198.64	0.90	1.38E+002	30.71	1.36E+003	
F 3	632-	644	639.77	239.18	0.76	1.06E+002	26.83	1.36E+003	
F 4	969-	983	978.34	352.19	1.31	1.64E+002	29.04	9.62E+002	
F 5	1436-	1472	1454.61	511.17	2.80	3.00E+003	63.69	1.67E+003	
F 6	1742-	1756	1749.21	609.51	1.38	1.07E+002	24.58	6.85E+002	
F 7	4291-	4310	4299.56	1460.80	1.74	5.37E+002	24.82	2.19E+002	
F 8	5200-	5218	5209.49	1764.54	1.81	1.44E+002	56.32	1.16E+002	
F 9	6521-	6535	6527.13	2204.36	1.41	4.35E+001	8.30	8.71E+001	
F 10	7748-	7770	7758.68	2615.05	2.02	2.77E+002	14.21	6.90E+001	

M = First peak in a multiplet region
m = Other peak in a multiplet region
F = Fitted singlet

Errors quoted at 1.000 sigma

Figura 3.9 Listado de los picos encontrados en el fondo del detector ReGe (izquierda) y Xtra (derecha).

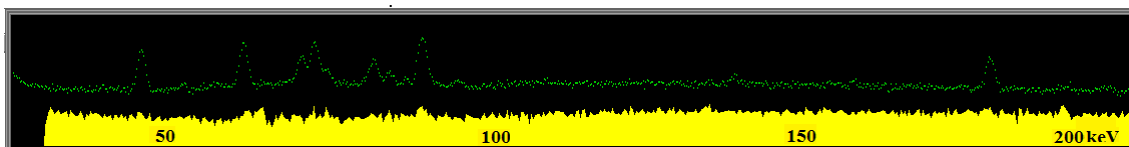


Figura 3.10 Espectros de fondo del Xtra (amarillo) y ReGe (verde) en el rango energético 30-200 keV (los dos espectros superpuestos están en la misma escala).

Detector ReGe

En su espectro de fondo encontramos (ordenados en energías según van apareciendo): ^{210}Pb (46,5 KeV), ^{234}Th (63,3 keV), $\text{Bi-K}_{\alpha 2}$ (72,8 keV), $\text{Bi-K}_{\alpha 1}$ (75,0 keV), $\text{Bi-K}_{\beta 1}$ (84,8 keV), $\text{Bi-K}_{\beta 2}$ (87,4 keV), ^{234}Th (92,4 keV), $^{235}\text{U}+^{223}\text{Ra}$ (143,7 keV), $^{235}\text{U}+^{226}\text{Ra}$ (185,9 keV), ^{212}Pb (238,6 keV), ^{214}Pb (295,2 keV), ^{228}Ac (338,3 keV), ^{214}Pb (351,9 keV), pico de aniquilación (511,2 keV), ^{208}Tl (583,2 keV), ^{214}Bi (609,3 keV), ^{212}Bi

(727,3 keV), ^{228}Ac (911,2 keV), ^{228}Ac (969,0 keV), $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001,0 keV), ^{214}Bi (1120,3 keV), ^{40}K (1460,8 keV) y ^{214}Bi (1764,5 keV).

La primera conclusión que se obtiene para el ReGe es que tanto el Pb del blindaje como el hecho de que el preamplificador esté muy cercano al cristal contribuyen con una fracción considerable de radionucleidos naturales de la serie del ^{238}U principalmente y también elementos de la serie del ^{232}Th .

Detector XtRa

En su espectro de fondo encontramos (ordenados en energías según van apareciendo): $^{72}\text{Ge}(n,\gamma)^{73\text{m}}\text{Ge}$ (66,7 keV), $^{70}\text{Ge}(n,\gamma)^{71\text{m}}\text{Ge}$ 198,3 keV, ^{212}Pb (238,6 keV), ^{214}Pb (351,9 keV), pico de aniquilación (511,2 keV), ^{214}Bi (609,3 keV), ^{40}K (1460,8 keV), ^{214}Bi (1764,5 keV), ^{214}Bi (2204,2 keV) y ^{208}Tl (2614,5 keV). Lo primero que destaca es la ausencia del ^{210}Pb a 46,5 keV, sin embargo, una búsqueda manual sí que nos permite evaluar la tasa de cuentas en ese ROI según nos muestra la Figura 3.11 donde se muestra que inicialmente (imagen izquierda) el software no ha localizado un fotopico, pero nosotros sabemos que algo debe existir a esa energía, e imponemos que evalúe una posible emisión en 46,5 keV y el resultado de esa imposición, se obtiene en la parte derecha de la figura.

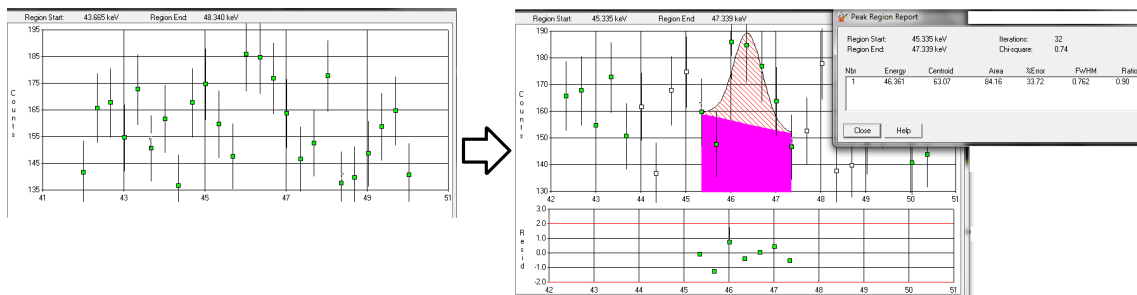


Figura 3.11 Ajuste manual en el Interactive Peak fit del Genie 2000 para evaluar la presencia de ^{210}Pb en la medida de fondo del sistema XtRa.

Si seguimos con las comparaciones visuales entre ambos fondos de detección en el rango de energías intermedias 500-700 keV (Figura 3.12) se puede observar cómo el XtRa carece de la emisión de fondo del ^{208}Tl en 583 keV.

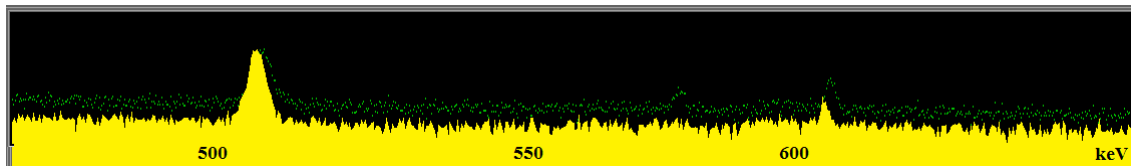


Figura 3.12 Espectros de fondo del XtRa (amarillo) y ReGe (verde) en el rango energético 500-700 keV (fotopicos de aniquilación y algunos naturales).

Medida del U, Th y Po en el Pb de los detectores

Se ha querido comprobar, mediante el uso del sistema digestor microondas descrito en el capítulo siguiente, la composición isotópica de estos tres elementos presentes en dichos blindajes. El protocolo de digestión aplicado a dos alícuotas de Pb de cada

detector se encuentra descrito en la Tabla A6.5 y la separación radioquímica será la del TBP para U/Th/Po.

Ya en [Hurtado, 2004] se hace un estudio sobre el ^{210}Pb en estos blindajes por dos métodos independientes: vía centelleo líquido a través del ^{210}Bi y vía alfa a través del ^{210}Po . El resultado es de 60 Bq/kg para el ReGe y 6,5 Bq/kg para el XtRa (ambas con un 5% de incertidumbre aproximadamente). Los resultados de ^{210}Po que hemos obtenido y que se muestran en la Tabla 3.6 son plenamente coincidentes con el estudio anteriormente citado. Adicionalmente, se puede observar cómo el U no está apenas presente en el Pb del blindaje (alguna impureza se observa de ^{234}U en el XtRa) y en cuanto al Th, de nuevo por debajo del AMD en el Pb del REGe y con algunas trazas en el blindaje del XtRa. Así por ejemplo, la emisión de 63,3 keV asociada al ^{234}Th del fondo del REGe queda descartada que pudiera provenir del blindaje, se asociaría más a materiales de construcción del sistema de detección como el preamplificador, en íntimo contacto con el endcap del detector.

	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	Rend. U (%)	^{210}Po (Bq/kg)	Rend. Po (%)	^{230}Th (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	Rend. Th (%)
XtRa	0,2<	0,7±0,2	55	8,0±0,8	35	7,4±0,6	0,8±0,2	53
ReGe	0,2<	0,2<	74	65,2±2,6	39	0,1<	0,1<	69

Tabla 3.6 Resultados del análisis de U, Th y Po en el Pb de los blindajes de los detectores.

3.4.1 Estudio de la variación temporal del fondo de los detectores

Se han analizado varios espectros de fondo (entre 3 y 4) por cada año desde 2006 hasta 2012 en los dos sistemas de medida y se presentan los resultados obtenidos en cada uno de ellos centrándonos en las emisiones de fondo de los elementos naturales presentes en cada sistema de medida (en cuentas por minuto c.p.m.).

a) XtRa

En dicho detector (Figura 3.10) se ha encontrado que la presencia de naturales, experimenta fluctuaciones donde las incertidumbres asociadas a las medidas de las áreas netas, suelen oscilar entre el 3% de las que tienen mejor estadística como el ^{40}K y el 50% de las de peor contaje como el ^{210}Pb . En cuanto a este último radionucleido, se observa una tendencia descendente con el paso del tiempo, lógico por otra parte cuando el periodo representado es de 7 años teniendo un periodo de semidesintegración de 22, de hecho, unos cálculos simples nos permiten evaluar el periodo de semidesintegración de este radionucleido en $30,3\pm 13,6$ años con un nivel de incertidumbre muy elevado (compatible con el valor tabulado), debido a la poca estadística en las áreas netas del fondo de este emisor si usamos los datos mostrados en esta figura.

Aparte de fijarnos en los radionucleidos naturales, hemos querido correlacionar la variación en el tiempo de la integral del espectro completo con la componente de radiación cósmica. Para ello sabemos que el sol presenta ciclos en la emisión de manchas solares de 11 años y que las épocas de máximos de actividad solar, se corresponde con mínimos de radiación cósmica que llega a la tierra [Mrigakshi et al., 2013]. Esto es debido a que nuestro campo magnético terrestre desvía una fracción de las partículas solares que nos llegan desde nuestro astro y que interactúan con esa radiación cósmica haciendo que disminuya el flujo de neutrones en esos periodos, tal y como [Mrigakshi et al., 2013] muestran en la Figura 3.14.

La cuestión que nos planteamos es si podemos ver esa variación en el flujo de la componente cósmica en la integral total del espectro en el XtRa. Con ese objetivo se ha hecho un promedio calculando las c.p.m. entre los canales 30-8150 de todos los espectros de fondo agrupados por cada año y asociando como incertidumbre su desviación estándar. La Figura 3.15 (izquierda) presenta esos resultados y si la comparamos con la tendencia que muestra el flujo de neutrones cósmicos que llegan a la superficie terrestre (Figura 3.14 derecha), se puede verificar que hay un comportamiento análogo en ese mismo periodo 2006-2012.

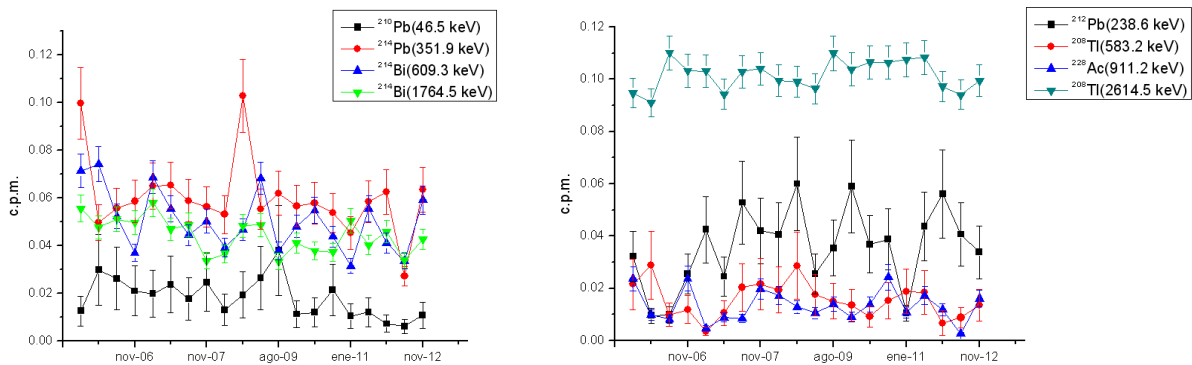


Figura 3.13 Variación de las cuentas por minuto (cpm) para emisiones en radionucleidos de la serie del ^{238}U (izquierda) y del ^{232}Th (derecha) en el XtRa desde 2006 a 2012.

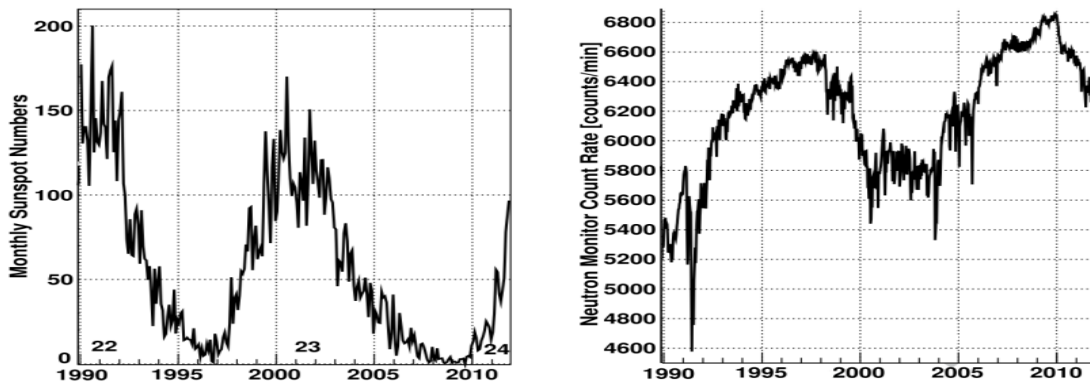


Figura 3.14 (Imagen izquierda) Variación de la actividad solar en el ciclo solar 23 y su relación inversa con el flujo de neutrones (imagen derecha) detectado en un laboratorio en Alemania [Mrigakshi et al., 2013].

Si bien el comportamiento observado en la tasa en c.p.m. de la integral total es similar al de la tasa de neutrones, el máximo para la primera se tiene en 2009 mientras que en la segunda se da en 2009 pero hay un repunte en 2010. Se plantea una segunda vía de corroboración del resultado anterior teniendo en cuenta que una de las emisiones en el fondo generada por la presencia de neutrones térmicos y su interacción con el cristal de Ge es la emisión de 66,7 keV de $^{72}\text{Ge}(n,\gamma)^{73\text{m}}\text{Ge}$. Esta energía está cercana a la del ^{230}Th (0,9 keV por encima) pero a una distancia suficiente como para que si bien el detector no pudiera resolverla correctamente de forma automática, sí se observaría un pico deformado en el que habría que hacer deconvolución manual con una herramienta como

el IPF del Genie2000. No se ha observado esta contribución en los espectros analizados de fondo del XtRa.

Así pues, haciendo un promedio anual en cpm para esa emisión y representando el periodo 2006-2012 se genera la Figura 3.15 (derecha) donde el máximo se obtiene en 2010, coincidiendo bastante bien con el comportamiento de la radiación cósmica en ese mismo periodo.

Indicar que otras emisiones asociadas a captura de neutrones térmicos por parte del Ge del detector han sido medidas en estos fondos, pero no estaban presentes en todas las medidas realizadas, como por ejemplo a 669,6 keV y 962,1 keV con el Cu del blindaje interno u otras con isótopos de Ge a 139,5 keV y 198,3 keV.

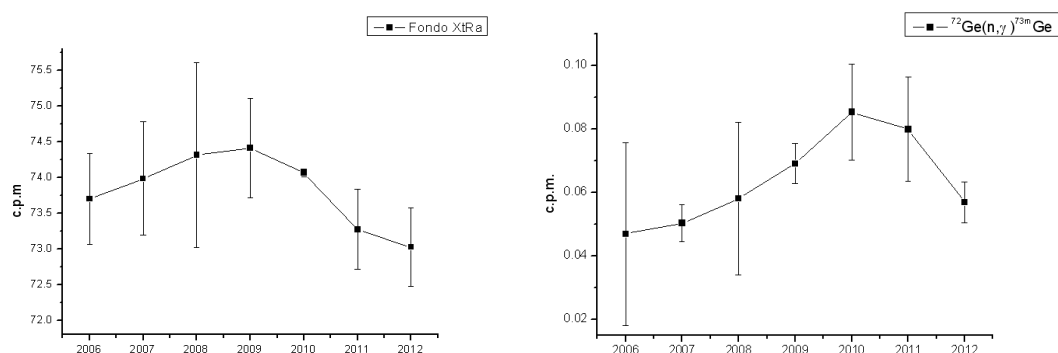


Figura 3.15 (izquierda) Variación de la tasa de cuentas en la integral total para espectros de fondo en el XtRa en el periodo 2006-2012. (derecha) Ídem para la emisión del ^{73m}Ge a 66,7 keV.

b) REGe

Un tratamiento de datos análogo al realizado en el XtRa se ha llevado a cabo en el REGe, encontrando un fondo mucho más elevado que en el primer sistema de medida. La Figura 3.13 recoge la variación de la tasa de cuentas para radionucleidos naturales en la serie del ^{238}U (Figura 3.16 izquierda) y para la serie del $^{232}\text{Th}+^{40}\text{K}$ (Figura 3.16 derecha). De nuevo se observa fluctuación en los naturales y una tendencia descendente en el ^{210}Pb . Si usamos los datos iniciales y finales representados en esta figura, podemos obtener la vida media con la que decae este radionucleido obteniendo $16,3 \pm 4,1$ años, con lo que a $2\text{-}\sigma$, entraría dentro de los $22,3 \pm 0,2$ años establecidos, según [Chu et al, 1999].

En cuanto a la componente de rayos cósmicos, cabe decir que no hemos encontrado sistemáticamente emisiones relacionadas con la captura de neutrones térmicos por parte del cristal de Ge del detector REGe y pensamos que es por dos motivos:

- i) El alto fondo que presenta este sistema podría enmascarar pequeñas emisiones.
- ii) El que tenga un menor tamaño de volumen activo (y por lo tanto menos eficiente) es un hecho relevante para la no detección de la componente cósmica [Heusser, 1996].

La primera hipótesis queda corroborada al representar la tasa en c.p.m. de la integral total desde el canal 30 hasta el 8150 para este detector en función del tiempo. Se comprueba ahora (Figura 3.17-izquierda) que la presencia de neutrones no tiene una

contribución tan notable y directa como en el detector XtRa, lo que nos indica que existen en este detector otras contribuciones al fondo que son de mayor grado y que hacen que no podamos observar un comportamiento que siga el patrón dado por la curva de neutrones con origen cósmico.

Con fines comparativos, se puede observar en la Figura 3.17 derecha cómo el fondo de ^{210}Pb es dos órdenes de magnitud inferior en el XtRa que en el REGe. Esta diferencia no puede subyacer únicamente en el Pb del blindaje, pues recordamos que había un orden de magnitud en cuanto a concentración de actividades del ^{210}Pb en sendos blindajes. Además, existía un segundo blindaje interior de Cu de 5mm de espesor en ambos sistemas. Obteniendo de la base de datos X-COM el coeficiente de atenuación para el Cu a 46,5 keV y suponiendo un espesor de 5 mm, nos queda un cociente $I/I_0=6,39 \cdot 10^{-7}$ lo que nos dice que muy pocos fotones logran superar esa barrera física del blindaje interno de Cu.

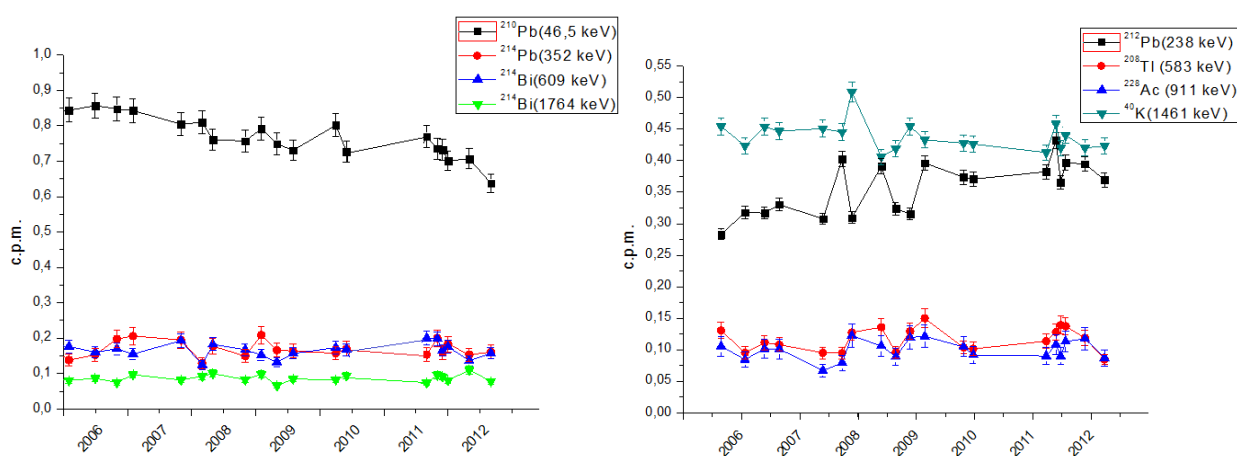


Figura 3.16 Variación de las cuentas por minuto (cpm) para emisiones en radionucleidos de la serie del ^{238}U (izquierda) y del $^{232}\text{Th}+^{40}\text{K}$ (derecha) en el REGe desde 2006 a 2012.

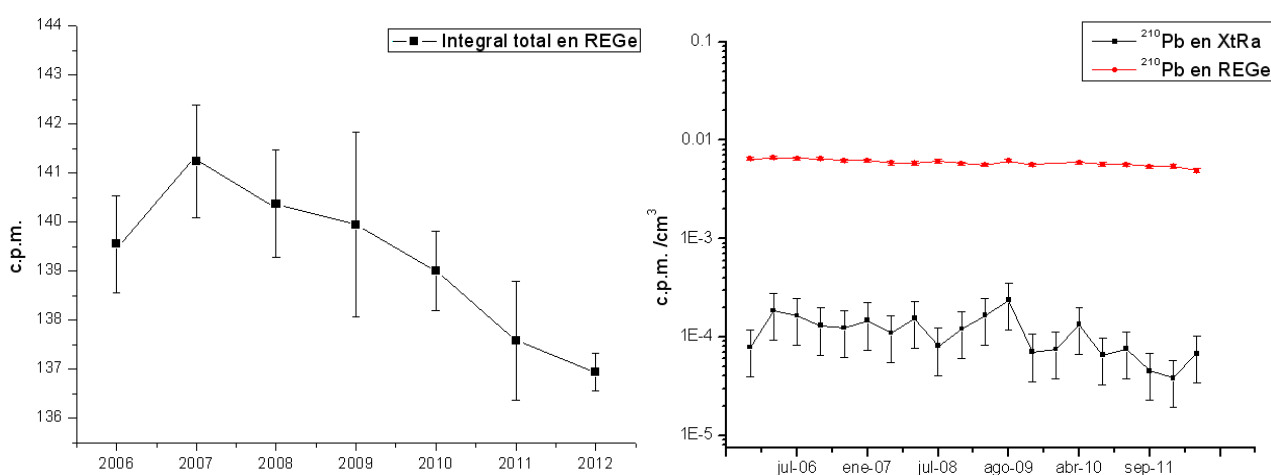


Figura 3.17 (Izquierda) Variación de la tasa de cuentas en la integral total para espectros de fondo en el REGe en el periodo 2006-2012. (derecha) Comparativa entre XtRa (volumen 160 cm^3) y REGe (volumen 130 cm^3) en cpm/cm^3 para la tasa de fondo correspondiente al ^{210}Pb .

Así que nos inclinamos a pensar que el hecho de que el preamplificador con todos sus componentes electrónicos y soldaduras (de Sn que suelen llevar aleaciones con Pb) puede contribuir notablemente en aumentar el fondo del REGe dado que está en contacto íntimo según se puede ver resaltado en color verde en la Figura 3.2 para ese detector. Si se compara con la posición que tiene el preamplificador en el XtRa (también en verde en la Figura 3.4) se ve claramente esta diferencia que podría justificar esta contribución.

3.4.2 Cálculo de la Actividad Mínima Detectable (AMD)

En la Tabla A3.1 del Apéndice 3 sobre límites de detección se resumen las ecuaciones más importantes en cuanto a límites de detección y AMD se refiere. Se consideran tiempos de medida distintos entre muestra (t_T) y fondo (t_B) porque realmente es lo habitual, quedando la expresión final A3.28:

$$AMD)_\gamma = \frac{(2,72 + 4,67 \sqrt{N_{TB} \left(\frac{t_T}{t_B} \right) + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon}$$

donde N_{TB} representa la integral en el ROI de interés en el espectro de fondo y N_C la fracción Compton en ese mismo ROI en el espectro de medida de la muestra. I la probabilidad de emisión del radionucleido considerado y ε su eficiencia de fotopico.

Los valores de AMD para espectrometría gamma se determinan en la Figura 3.18 tanto por Bq (en la tabla) como por unidad de masa de cristal de Ge (en la gráfica). Se calculan para una muestra envasada en duquesa y medida en ambos detectores (REGe y XtRa) durante tiempos similares a los empleados en este trabajo (200000s). Se observa en esta figura como debido al claro menor fondo que presenta el sistema XtRa frente al detector REGe, las AMD del primero son sistemáticamente inferiores al segundo, especialmente en el caso del ^{210}Pb . En ambos casos, sin embargo, estas AMD son lo suficientemente bajas como para permitirnos cuantificar los radionucleidos de interés en la industria NORM que analizaremos.

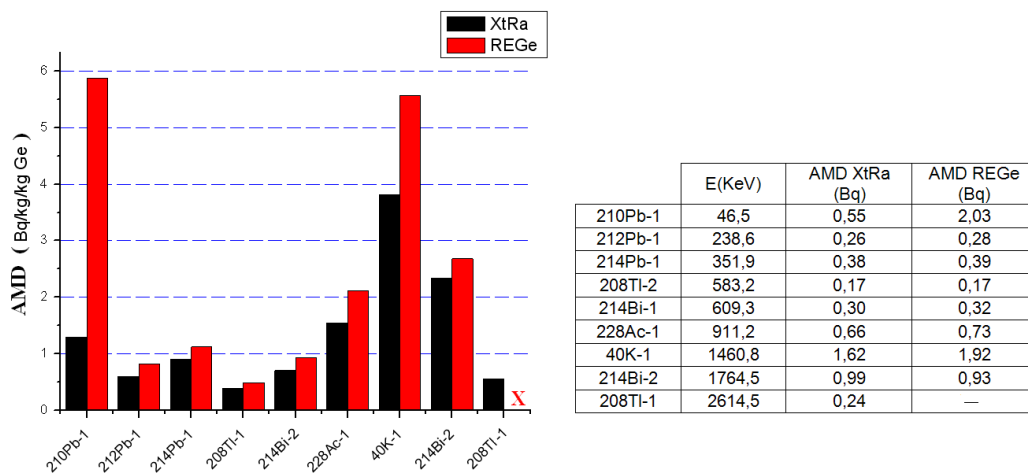


Figura 3.18 Niveles indicativos de la AMD en los distintos sistemas de medida comparados en este trabajo.

Tras un estudio comparativo de ambos detectores, teniendo en cuenta el fondo que presentan y la respuesta de la electrónica en ambos casos, es claro que el sistema XtRa presenta varias ventajas sobre el REGe, por lo que hemos decidido llevar a cabo las medidas de muestras de esta tesis en el primero, si bien el REGe ha sido usado puntualmente para medir el mismo conjunto de patrones y tenerlo calibrado en eficiencias para esas geometrías.

3.5 Calibración en eficiencia

3.5.1 Calibración experimental. Geometrías de recuento

Mediante la preparación de los patrones señalados en el capítulo anterior y usando la ecuación 2.34 obtendremos los valores experimentales de la $\varepsilon(E)$ a partir de los cuales, según su geometría/matriz y para el sistema XtRa, trataremos de ajustar a una función analítica. Nuestro interés se centrará en el rango energético 45-2000 keV encontrando en la literatura varias funciones semiempíricas que han sido planteadas por diversos autores a lo largo de los años (Tabla 3.7) para realizar el mencionado ajuste.

Las funciones propuestas e incluidas en esa tabla realizan un buen ajuste en el rango energético 300-1500 keV. El problema surge cuando queremos englobar la zona de bajas energías. De hecho, ejercicios de intercomparación a nivel internacional para el proceso de ajuste de eficiencias en espectrómetros de germanio, como el recogido en [Zijp et al. 1986], revelaron que en el rango 59,5-2754 keV, de los 41 participantes de 20 países distintos no se pudo extraer un “método único y superior a todos” que describiera este ajuste de forma objetiva. La dependencia de estas curvas con el tipo de detector de germanio usado y la variedad de geometrías hacía que las funciones utilizadas ajustaban muy bien a algunos conjuntos de datos pero no lo hacían para otros.

Autor (año) y número de parámetros necesarios	Rango energético (keV)	Función propuesta
Willett (1970) 3 parámetros	110-1333	$\log \varepsilon = a_1 \log\left(\frac{E}{E_0}\right) + a_2 \left[\log\left(\frac{E}{E_0}\right)\right]^2 - \frac{a_3}{E^3}$
Gray et al. (1985) 6 parámetros	80-1850	$\varepsilon = \frac{1}{E} \sum_{i=1}^8 a_i \left[\log\left(\frac{E}{E_0}\right)\right]^{i-1}$ con $a_5 = a_7 = 0$
East (1971) 4 parámetros	511-1333	$\varepsilon = a_1 e^{-a_2 E} + a_3 e^{-a_4 E}$
Mcnelles et al. (1973) 8 parámetros	122-1333	$\varepsilon = a_1 E^{-a_2} + \sum_{i=2}^4 a_{2i-1} \cdot e^{-a_{2i} E}$
Jäckel et al. (1987) 6 parámetros	60-1333	$\ln \varepsilon + \alpha = (a_1 + a_2 x + a_3 x^2) \cdot \arctan(e^{a_4 + a_5 x + a_6 x^2})$ donde α es una constante y $x = \ln(E/E_0)$
Sánchez-Reyes et al. (1987) 5 parámetros	63-3054	$\ln \varepsilon = a_1 - (a_2 + a_3 e^{-a_4 E}) \cdot e^{-a_5 E} \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$

Tabla 3.7 Distintas funciones propuestas para el cálculo de la curva de eficiencias.

Con este horizonte ante nosotros, optamos por usar un desarrollo logarítmico que es la función más comúnmente usada y que está también presente en el software de análisis que disponemos. Usaremos un ajuste polinómico en escala Ln-Ln de grado 3, 4 o hasta 5. En [Debertin and Helmer, 1988] se indica que dependerá en gran parte de cuántos puntos experimentales se tengan, pero aún en caso de tener numerosos puntos, tampoco es útil ajustar a polinomios de grado superior pues oscilaciones no reales podrían aparecer en ese proceso.

Así que, las funciones de ajuste serán de la forma:

$$\ln \varepsilon = \sum_{i=0}^n a_i \left[\ln \left(\frac{E}{E_0} \right) \right]^i \quad (3.1)$$

donde i va desde 0 hasta 5 según el caso, E_0 tiene el valor de 1 keV y se utiliza sólo para que el argumento del logaritmo sea adimensional, mientras que a_i son los distintos parámetros de ajuste.

Como se indica en el Apéndice 2, se dispone de varias disoluciones con distintos radionucleidos no encapsulados. Inicialmente se trabaja con los radionucleidos de la Tabla A2.1 y posteriormente, en julio de 2011, se adquiere un nuevo coctel (Tabla A2.2) que nos permite añadir emisiones monoenergéticas a baja energía no afectadas por suma en coincidencia. Así pues, se preparan de nuevo los patrones en la misma geometría con este nuevo coctel y se añaden a los resultados anteriores. Obtenemos entonces curvas de eficiencia con hasta 30 puntos experimentales, de entre los cuales un 20% no están afectados por suma en coincidencia.

3.5.1.1 Geometría duquesa

Los resultados en el ajuste realizado a la curva en geometría duquesa con 10 mm de altura y matriz acuosa se presentan en la Figura 3.19 donde se exponen los tres ajustes realizados y se marcan en verde los puntos experimentales no afectados por suma en coincidencia que darán lugar a correcciones posteriores (si bien todos estos puntos, tanto verdes como negros, han participado en este ajuste).

Tanto el grado 4 como el grado 5 dan un buen ajuste a los puntos experimentales, pero si se observa la tendencia a altas energías, y sabiendo que el comportamiento en este rango energético tiende a ser lineal [Debertin, 1988], la curva de grado 4 (cuyo último punto experimental es 1836 keV) termina con una tendencia a la baja, mientras que el ajuste de grado 5 mantiene más la linealidad. Además, los residuos según se aprecia en la Figura 3.19 son menores también para ese quinto grado, y los parámetros que indican la bondad del ajuste del grado 5 son los más óptimos de entre los tres ajustes realizados (aunque atendiendo a este último criterio el grado 4 no se diferencia notablemente del grado 5). Se selecciona así el grado 5 como mejor ajuste.

Ajustes de grado 6 y 7 generan r^2 y χ_r^2 (ver Apéndice 8 sobre estadísticos usados en esta tesis) aún más optimizados, pero generan funciones que oscilan desde los 200 keV en adelante, presentando un comportamiento poco realista.

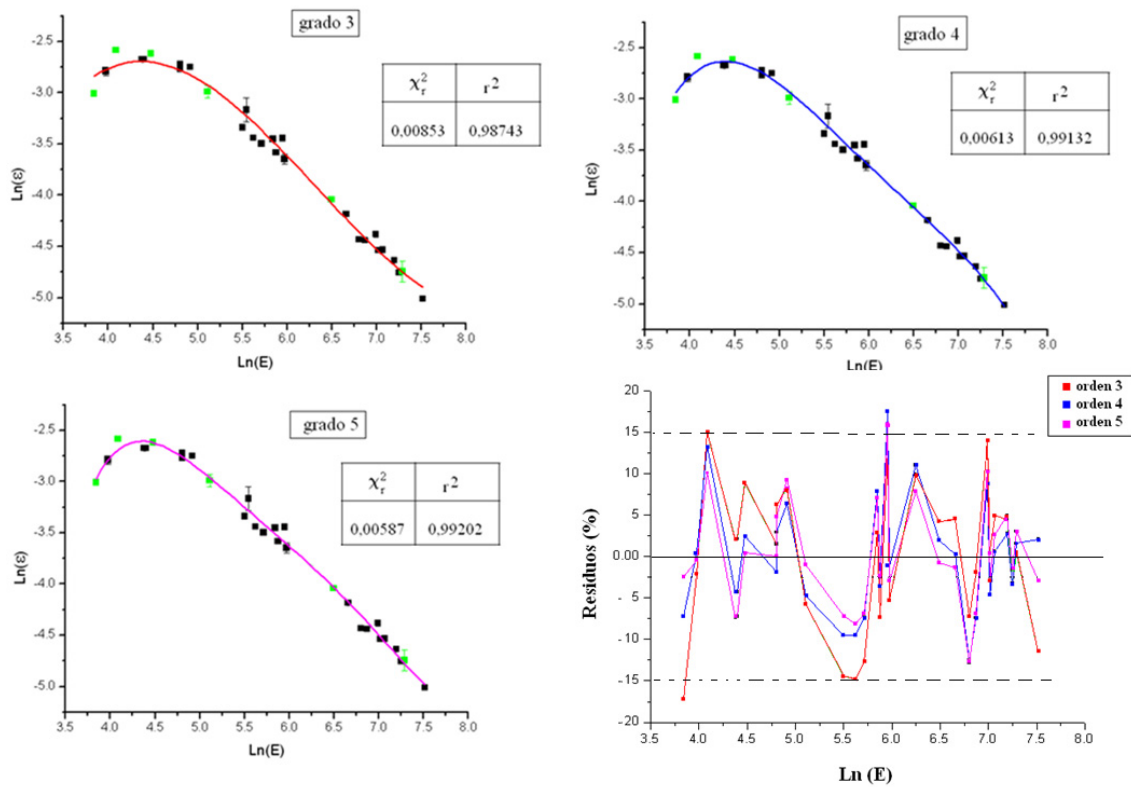


Figura 3.19 Resultados experimentales en duquesa a 1 cm de altura con agua destilada trazada y tres ajustes diferentes. La cuarta gráfica representa los residuos. Se añaden tablas con los parámetros del ajuste estadístico entre los datos y las distintas funciones polinómicas obtenidas mediante el software Origin 7.5.

Procedemos a realizar este mismo tipo de ajuste para el resto de patrones acuosos a distintas alturas optimizando el grado polinómico más adecuado y generando la correspondiente tabla con los parámetros de ajuste obtenidos (Tabla 3.8). Las incertidumbres asociadas a los parámetros de ajuste varían desde el 0,1 al 12% en algunos casos. Con los datos obtenidos, se representa en la Figura 3.20 las 8 funciones obtenidas donde se observa la forma que va tomando la eficiencia de fotopico según varía la altura.

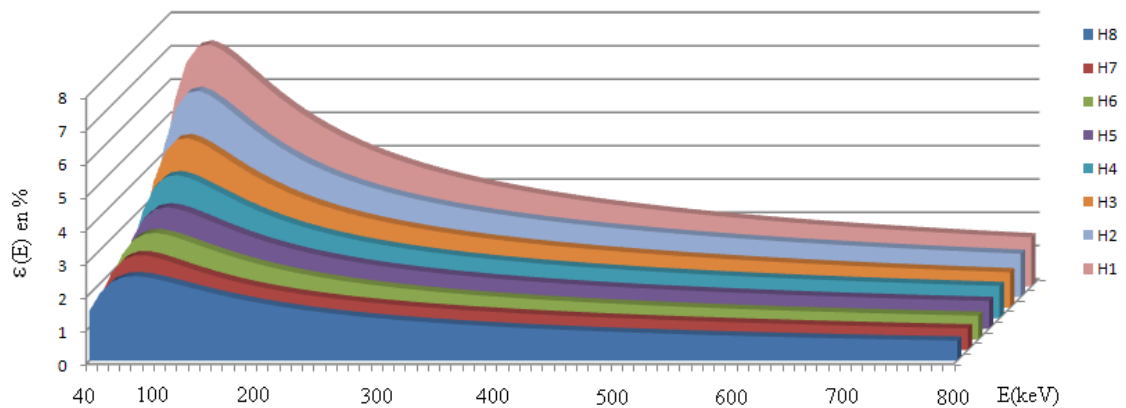


Figura 3.20 Variación de la eficiencia con la E en el rango 40-800 keV en función de la altura, desde H1 (1 cm) hasta H8 (8cm) para geometría cilíndrica y matriz acuosa.

Análogamente a este grupo de patrones líquidos preparados, se han envasado en geometría duquesa y a distintas alturas el material certificado de minerales de U y Th de la IAEA tal y como se detalla en la Tabla 2.3. Se pretende así tener un amplio espectro de patrones al que adaptar las distintas muestras ambientales que forman parte de esta memoria. Estas muestras de referencia vienen certificados tanto en U como en Th y en equilibrio secular con toda su descendencia. La muestra IAEA_U viene con 4940 ± 30 Bq/kg de ^{238}U y 228 ± 2 Bq/kg de ^{235}U (obtenido a través del cociente natural $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) y la IAEA_Th viene con 3250 ± 90 Bq/kg de ^{232}Th . En este sentido, son muestras idóneas puesto que presentan exactamente los radionucleidos que necesitamos y podemos tomar directamente sus eficiencias experimentales sin tener que realizar ningún tipo de ajuste funcional.

H (cm)	Parámetros	estadísticos	H (cm)	Parámetros	estadísticos
1	$a_0 = -186,3302$ $a_1 = 155,9441$ $a_2 = -52,2388$ $a_3 = 8,6651$ $a_4 = -0,7146$ $a_5 = 0,0234$	$r^2 = 0,9920$ $\chi_r^2 = 0,0059$	5	$a_0 = -190,8230$ $a_1 = 163,0365$ $a_2 = -54,6136$ $a_3 = 9,0565$ $a_4 = -0,7461$ $a_5 = 0,0244$	$r^2 = 0,9953$ $\chi_r^2 = 0,0031$
2	$a_0 = -251,5436$ $a_1 = 218,7484$ $a_2 = -74,5847$ $a_3 = 12,5870$ $a_4 = -1,05435$ $a_5 = 0,0351$	$r^2 = 0,9946$ $\chi_r^2 = 0,0038$	6	$a_0 = -164,3618$ $a_1 = 140,5311$ $a_2 = -47,0862$ $a_3 = 7,8123$ $a_4 = -0,6444$ $a_5 = 0,0211$	$r^2 = 0,9939$ $\chi_r^2 = 0,0040$
3	$a_0 = -245,4676$ $a_1 = 213,7241$ $a_2 = -73,0163$ $a_3 = 12,3479$ $a_4 = -1,0364$ $a_5 = 0,0345$	$r^2 = 0,9940$ $\chi_r^2 = 0,0041$	7	$a_0 = -200,0656$ $a_1 = 174,5893$ $a_2 = -59,8671$ $a_3 = 10,1648$ $a_4 = -0,8570$ $a_5 = 0,0287$	$r^2 = 0,9960$ $\chi_r^2 = 0,0025$
4	$a_0 = -209,3564$ $a_1 = 180,3397$ $a_2 = -60,8926$ $a_3 = 10,1753$ $a_4 = -0,84421$ $a_5 = 0,0278$	$r^2 = 0,9930$ $\chi_r^2 = 0,0045$	8	$a_0 = -108,9423$ $a_1 = 89,0554$ $a_2 = -28,2744$ $a_3 = 4,4157$ $a_4 = -0,3412$ $a_5 = 0,0104$	$r^2 = 0,9948$ $\chi_r^2 = 0,0034$

Tabla 3.8 Resultados del ajuste polinómico de grado 5 según la ecuación 3.1 para las 8 geometrías cilíndricas con matriz acuosa a distintas alturas.

Al tener acceso a ambos materiales la primera idea que se nos plantea es fabricar una mezcla de proporciones conocidas y así tener un patrón certificado en las tres series radiactivas. Pero una medida preliminar nos genera más de 200 emisiones en el espectro, por lo que se decide medir cada material de forma independiente aunque manteniendo la misma geometría y densidad al envasar, pues como se ve en la Tabla 2.4 (II), se trata en esencia de la misma matriz en un 98%. De esta forma sólo tenemos unas 100 emisiones en cada espectro, lo que facilita la deconvolución de emisiones en casos

de interferencias (y también disminuye la presencia de picos suma en el espectro). Indicar que, para los patrones de U, un 48% de los fotopicos de cada espectro se corresponden únicamente con emisiones directas del ^{214}Bi , dado su complejo esquema de decaimiento. En el caso del patrón de Th, un 55% de las emisiones las generan emisiones directas del ^{228}Ac con un esquema de decaimiento que presenta 262 emisiones [Chu et al, 1998] con 62 de éstas susceptibles de ser detectadas por nuestro sistema dada la alta concentración de actividad que presentan estos patrones y el bajo fondo de nuestro sistema de medida.

Las Tablas 3.9 muestran los resultados de eficiencia experimental sólo para las principales emisiones de los radionucleidos naturales en las tres series naturales (^{238}U y ^{235}U en la Tabla 3.9 (I) y de ^{232}Th en la Tabla 3.9 (II)). La matriz IAEA_Th presenta valores certificados no sólo de ^{232}Th sino también de ^{238}U pero en baja concentración de actividad. Eso conlleva que los valores de eficiencia asociados a las emisiones de esta segunda serie, tengan una incertidumbre muy elevada por lo que no serán útiles a la hora de ser usados como valores experimentales.

Emisor	E(keV)	H=1 cm		H=2 cm		H=3 cm		H=4 cm		H=8 cm	
		$\epsilon(E)$	σ	$\epsilon(E)$	σ	$\epsilon(E)$	σ	$\epsilon(E)$	σ	$\epsilon(E)$	σ
210Pb	46,5	6,32	0,12	4,98	0,07	3,59	0,09	3,16	0,06	1,53	0,02
227Th	50,13	6,53	0,40	4,52	0,25	2,89	0,25	2,63	0,18	1,41	0,11
234Th	63,3	6,28	0,66	5,09	0,53	3,66	0,39	3,47	0,37	1,60	0,17
230Th	67,7	7,09	0,47	6,81	0,40	4,48	0,35	4,08	0,28	1,89	0,11
235U	205,3	3,68	0,26	5,60	0,54	2,36	0,26	3,23	0,71	1,66	0,24
227Th	235,9	4,33	0,34	3,37	0,25	2,84	0,24	2,43	0,19	1,51	0,11
214Pb	295,2	3,29	0,04	2,71	0,03	2,33	0,03	2,00	0,03	1,21	0,01
214Pb	351,9	2,89	0,04	2,36	0,03	2,04	0,03	1,76	0,02	1,07	0,01
214Bi	609,3	1,68	0,02	1,40	0,02	1,22	0,02	1,07	0,01	0,68	0,01
234Pa	1001	1,30	0,06	1,14	0,05	0,89	0,03	0,86	0,07	0,53	0,03
214Bi	1120,3	1,03	0,02	0,87	0,01	0,76	0,01	0,68	0,01	0,45	0,01
214Bi	1238,1	0,97	0,03	0,83	0,02	0,73	0,02	0,63	0,01	0,42	0,01
214Bi	1764,5	0,77	0,01	0,65	0,01	0,58	0,01	0,51	0,01	0,34	0,01
214Bi	2204,2	0,60	0,01	0,52	0,01	0,45	0,01	0,40	0,01	0,27	0,01

Tabla 3.9 (I) Valores experimentales en la eficiencia de fotopico en % ($\epsilon(E)$, con incertidumbre σ) en geometría cilíndrica a distintas alturas en matriz IAEA_U para detector XtRa.

Sólo con carácter comparativo en la Figura 3.21 se muestran una parte de estos resultados. En la parte izquierda de la figura se muestra la variación de la eficiencia de fotopico para el ^{210}Pb en ambas matrices (IAEA_U, IAEA_Th) obteniendo valores muy diferentes. Dado que tienen la misma geometría y densidad de envasado, la única diferencia está en la composición entre ambas matrices. Atendiendo al análisis elemental realizado por XRF de estas muestras observable en la Tabla 2.4 (II), se obtiene un z-promedio de 11,1 para la muestra IAEA_U y de 11,6 para la de Th. Esta variación en composición justificaría la diferencia en eficiencias a bajas energías con la composición, mostrada ya desde trabajos como [Malcome-Lawes, 1980].

En la parte central de la Figura 3.21 se puede observar esa misma comparativa a una mayor energía de 63 keV donde se aprecian que esas diferencias son menores que a 46 keV. No obstante hay que indicar aquí que la línea de 63,6 keV está afectada de suma por coincidencias (^{234}Th) mientras que la línea de 63,8 keV no lo está (^{232}Th) si atendemos a su esquema de desintegración. Se observa sin embargo que conforme la muestra es más gruesa, estos efectos se atenúan, confluyendo en valores similares de eficiencias de fotopico. También se corrobora cómo en el rango energético a medias-altas energías (609 keV en la tercera gráfica a la derecha de la Figura 3.21) la diferencia en composición no afecta a la eficiencia de una forma que nuestras incertidumbres puedan resolver claramente.

Queda patente, la complejidad que representa a bajas energías el uso de patrones para ser aplicados en muestras ambientales, lo que hace necesaria la corrección por diferencia en composición, motivo por el que se propone en siguientes apartados el uso de transmisión directa con fuentes puntuales como un método que sí tiene en cuenta esta característica.

Emisor	E(keV)	H=1 cm		H=2 cm		H=3 cm		H=4 cm		H=8 cm	
		$\varepsilon(E)$	σ	$\varepsilon(E)$	σ	$\varepsilon(E)$	σ	$\varepsilon(E)$	σ	$\varepsilon(E)$	σ
^{232}Th	63,8	7,09	0,68	6,78	0,42	4,96	0,67	3,37	0,39	1,87	0,23
^{210}Pb -1	238,6	4,27	0,13	3,51	0,10	3,00	0,09	2,59	0,08	1,55	0,05
^{228}Ac -3	338,3	3,05	0,11	2,54	0,08	2,17	0,07	1,88	0,06	1,14	0,04
^{208}Tl -1	583,2	1,67	0,06	1,45	0,05	1,26	0,05	1,10	0,04	0,70	0,03
^{212}Bi -1	727,3	0,99	0,06	1,42	0,04	1,23	0,04	1,08	0,03	0,69	0,02
^{208}Tl -2	860,6	1,30	0,05	1,13	0,04	0,99	0,04	0,86	0,03	0,56	0,02
^{228}Ac -1	911,2	1,30	0,04	1,11	0,04	0,98	0,03	0,87	0,03	0,55	0,02
^{228}Ac -2	968,9	1,25	0,05	1,07	0,04	0,92	0,04	0,82	0,03	0,53	0,02
^{208}Tl -3	2614,5	0,47	0,01	0,41	0,01	0,37	0,01	0,33	0,01	0,23	0,01

Tabla 3.9 (II) Valores experimentales en la eficiencia de fotopico en % ($\varepsilon(E)$, con incertidumbre σ) en geometría cilíndrica a distintas alturas en matriz IAEA_Th en detector XtRa.

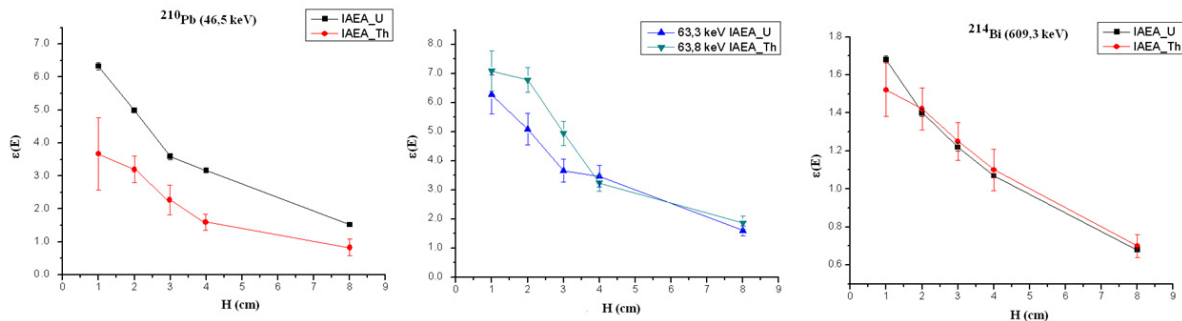


Figura 3.21 Variación de la eficiencia con la altura en dos matrices medidas en igualdad de densidad y geometría pero matrices ligeramente distintas.

Aparte de no tener que usar ajustes de funciones al usar patrones certificados en emisiones naturales, se presenta otra pequeña ventaja en relación a la disminución de incertidumbre en la actividad en una muestra. El proceso es simple, usando la ecuación 2.26 para el patrón natural (con subíndices “p”) y la misma ecuación para una muestra real (con subíndices “r”), del cociente de ambas expresiones se obtendría:

$$A_p(E) = \frac{N_p(E)}{t_p \cdot \varepsilon_p(E) \cdot I(E)}$$

$$A_r(E) = \frac{N_r(E)}{t_r \cdot \varepsilon_r(E) \cdot I(E)}$$

$$\Rightarrow A_r(E) = \frac{N_r(E) \cdot t_p \cdot \varepsilon_p(E) \cdot A_p(E)}{t_r \cdot \varepsilon_r(E) \cdot N_p(E)} \quad (3.2)$$

Al realizar este cociente, podemos suprimir la I(E), que es una fuente de incertidumbre en nuestro análisis. Sirva de ejemplo el ^{230}Th cuya $I(67,7 \text{ keV}) = 3,77 \pm 0,21\%$ lo que representa una incertidumbre relativa del 5,6% que dejamos de añadir en el cálculo de incertidumbre combinada para la actividad.

3.5.1.2 Geometría Petri

Análogamente al apartado anterior, se presentan los resultados obtenidos en eficiencias para esta geometría con matrices acuosas y sólidas (con las dos mismas matrices de la IAEA tanto de U como de Th). En el caso de las matrices acuosas, y principalmente con carácter académico, se han preparado en geometría Petri varias geometrías que, coincidiendo en altura (1 cm de llenado), varían en diámetro, tal y como se muestra en la Tabla 3.10. Indicar que la geometría habitual de medida se corresponde con la Petri G3 de esa tabla ya descrita en el capítulo anterior, la única diferencia es que en este ejercicio, todas se han llenado hasta 10mm que era la altura límite a alcanzar impuesta por la Petri G1 si queremos que todas tengan la misma altura de llenado. Los patrones acuosos serán trazados con los mismos cócteles que las duquesas en agua a distintas alturas y serán ajustados a funciones polinómicas igual que se hizo en la Figura 3.19. La Tabla 3.11 muestra los ajustes realizados y su representación gráfica se puede ver en la Figura 3.22 donde la curva máxima en eficiencias de fotopico se obtiene para la geometría más pequeña.

	diámetro interno (mm)	Espesor paredes (mm)	altura interna (mm)
Petri G1	32,79±0,08	0,67±0,02	10,25±0,14
Petri G2	53,26±0,10	0,92±0,02	12,41±0,09
Petri G3	86,50±0,21	0,97±0,05	12,69±0,10
Petri G4	136,15±0,18	0,85±0,06	18,05±0,08

Tabla 3.10 Valores obtenidos en la caracterización de distintas geometrías Petri de medida. Las incertidumbres provienen de la desviación estándar de 5 repeticiones.

Petri	Parámetros	estadísticos	Petri	Parámetros	estadísticos
G1	$a_0 = -268,61067$	$r^2 = 0,9972$ $\chi_r^2 = 0,0037$	G3	$a_0 = -229,55388$	$r^2 = 0,9959$ $\chi_r^2 = 0,0044$
	$a_1 = 233,9479$			$a_1 = 193,73397$	
	$a_2 = -79,66807$			$a_2 = -63,85685$	
	$a_3 = 13,41369$			$a_3 = 910,39695$	
	$a_4 = -1,12009$			$a_4 = -0,8394$	
G2	$a_5 = 0,03709$	$r^2 = 0,9970$ $\chi_r^2 = 0,0043$	G4	$a_5 = 0,02688$	$r^2 = 0,9953$ $\chi_r^2 = 0,0045$
	$a_0 = -208,19413$			$a_0 = -236,06842$	
	$a_1 = 175,71473$			$a_1 = 201,52772$	
	$a_2 = -57,63716$			$a_2 = -67,60338$	
	$a_3 = 9,31293$			$a_3 = 11,23546$	
	$a_4 = -0,74439$		$a_4 = -0,92743$		
	$a_5 = 0,02353$		$a_5 = 0,03039$		

Tabla 3.11 Resultados del ajuste polinómico de grado 5 según la ecuación 3.1 para las 4 geometrías Petri con matriz acuosa a distintos diámetros.

Si combinamos los resultados de la Figura 3.19 con los de la Figura 3.22 es claro que se podría maximizar la curva de eficiencia para geometrías que sean lo más cercanas al detector posible. Lo que ocurre en medidas medioambientales es que al no ser muy activas, hay que buscar un compromiso entre esa configuración de máxima eficiencia y una geometría que permita envasar cantidades adecuadas de muestra para que ayudemos así a bajar el límite de detección en la medida y los tiempos de medida no excedan de uno o dos días teniendo, en ese intervalo de medida, áreas de fotopicos con cuentas suficientes e incertidumbres que no superen el 5% en cada caso.

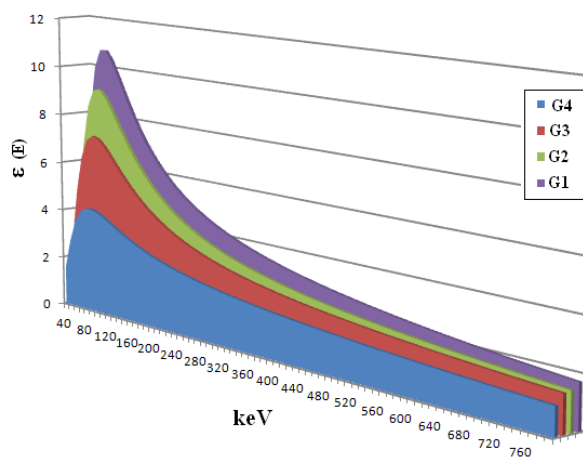


Figura 3.22 Variación de la eficiencia con la E en el rango 40-800 keV en función del diámetro de la Petri, desde G1 (3,3 cm) hasta G4 (13,6 cm) a 1 cm de altura en todos los casos y para matriz acuosa.

Análogamente, se envasan y miden los patrones de material de la IAEA en geometría petri G3 tras esperar convenientemente varias semanas hasta que se alcanza el equilibrio secular en ambas series. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3.12 siendo usados directamente para muestras sólidas de suelos/sedimentos envasados en esa geometría sin tener que corregir por suma en coincidencia, aunque sí afectados de un factor de autoabsorción, como se verá más adelante.

Emisor	E(keV)	Patron IAEA_U	
		$\epsilon(E)$	σ
210Pb	46,5	5,04	0,08
227Th	50,13	5,21	0,31
234Th	63,3	4,78	0,50
230Th	67,7	5,85	0,38
235U	205,3	4,87	0,24
227Th	235,9	3,84	0,29
214Pb	295,2	2,58	0,03
214Pb	351,9	2,26	0,03
214Bi	609,3	1,32	0,02
234Pa	1001	1,27	0,10
214Bi	1120,3	0,81	0,01
214Bi	1238,1	0,80	0,02
214Bi	1764,5	0,62	0,01
214Bi	2204,2	0,50	0,01

Emisor	E(keV)	Patron IAEA_Th	
		$\epsilon(E)$	σ
232Th	63,8	5,89	0,48
212Pb-1	238,6	3,84	0,11
228Ac-3	338,3	2,83	0,09
208Tl-1	583,2	1,61	0,06
212Bi-1	727,3	1,59	0,05
208Tl-2	860,6	1,28	0,05
228Ac-1	911,2	1,24	0,04
228Ac-2	968,9	1,19	0,04
208Tl-3	2614,5	0,47	0,01

Tabla 3.12 Valores experimentales en la eficiencia de fotopico ($\epsilon(E)$, con incertidumbre σ) en % para geometría Petri (G3) en matriz IAEA_U (izquierda) e IAEA_Th (derecha) en detector XtRa.

3.5.2 Calibración semi-experimental con EFFTRAN

El uso del código EFFTRAN, como ya se indicó en el capítulo anterior, requiere de una calibración previa experimental para generar los valores de eficiencia de una muestra real.

Introduciendo los parámetros geométricos y de composición que caracterizan al detector XtRa, hemos creado un detector virtual según se muestra en la Figura 2.14. A continuación, definimos la geometría de medida de un patrón, su composición y densidad, y se hace lo propio con una muestra real, según la Figura 2.15. Por último, se añaden los valores experimentales de eficiencias obtenidos para el patrón y se generarán los valores de eficiencia para la muestra real. Todos estos datos, se muestran para el caso de nuestro sistema XtRa en la Figura 3.23. Tanto en geometría duquesa como Petri, siempre se trabajará en geometría cilíndrica, que es la que tiene implementada este software.

Como primera etapa de evaluación de este método semi-experimental y atendiendo a los distintos patrones que hemos preparado en geometría duquesa, vamos a considerar como muestra real la disolución de H_2SO_4 (8 cm) trazada (de las que conocemos aparte sus eficiencias experimentales) y como patrones, las duquesas con agua a distinta altura. EFFTRAN nos permite usar las eficiencias de fotopico de un patrón en una geometría cilíndrica y desde ahí, extender a otras geometrías siempre que mantengan esa forma. Nos planteamos testear el programa haciendo que genere dichas eficiencias para una duquesa compuesta al 98% de H_2SO_4 y 8 cm de altura partiendo de los patrones de agua trazada a 2, 4, 6 y 8 cm.

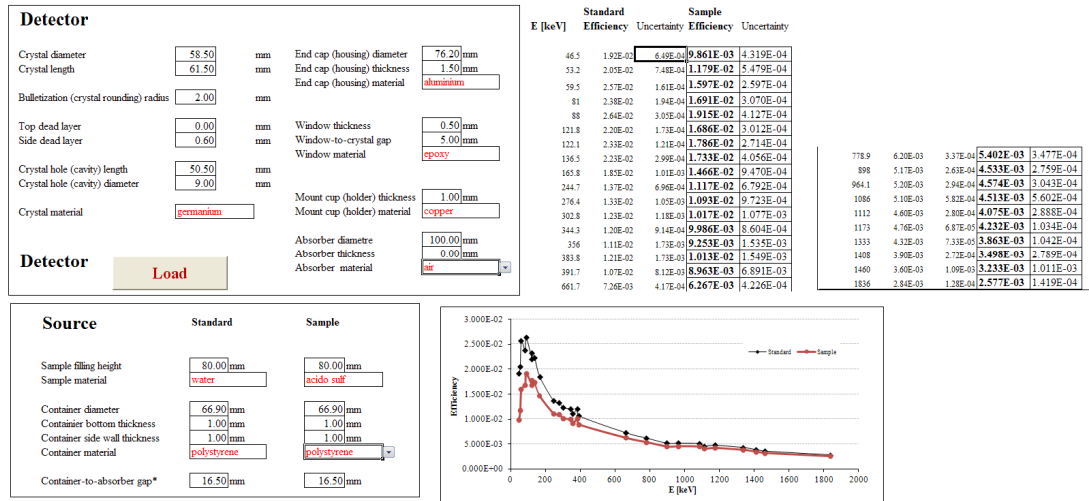


Figura 3.23 Ventanas de trabajo del EFFTRAN con los resultados para la muestra de H₂SO₄ a 8cm tomando de partida los datos del patrón de agua a 8cm.

Los resultados generados se muestran en la Tabla 3.13 y Figura 3.24.

E(keV)	Valor experimental Para H ₂ SO ₄ a 8 cm		Valores generados por EFFTRAN partiendo de H=8cm	
	$\epsilon(E)$	σ	$\epsilon(E)$	σ
46,5	8,50E-03	2,00E-03	9,86E-03	4,32E-04
53,2	1,33E-02	9,00E-04	1,18E-02	5,48E-04
59,5	1,65E-02	3,00E-04	1,60E-02	2,60E-04
81	1,81E-02	3,00E-04	1,92E-02	4,13E-04
121,8	1,81E-02	2,00E-04	1,73E-02	4,06E-04
244,7	1,16E-02	2,00E-04	1,09E-02	9,72E-04
276,4	1,21E-02	3,00E-04	1,02E-02	1,08E-03
302,8	1,12E-02	2,00E-04	9,99E-03	8,60E-04
344,3	1,04E-02	2,00E-04	9,25E-03	1,54E-03
356	1,00E-02	2,00E-04	1,01E-02	1,55E-03
383,8	1,03E-02	4,00E-04	8,96E-03	6,89E-03
661,7	6,30E-03	1,00E-04	5,40E-03	3,48E-04
778,9	5,70E-03	2,00E-04	4,53E-03	2,76E-04
964,1	5,00E-03	1,00E-04	4,51E-03	5,60E-04
1086	4,80E-03	1,00E-04	4,08E-03	2,89E-04
1112	4,30E-03	2,00E-04	4,23E-03	1,03E-04
1408	3,80E-03	1,00E-04	3,23E-03	1,01E-03
1461	3,20E-03	2,00E-04	2,58E-03	1,42E-04

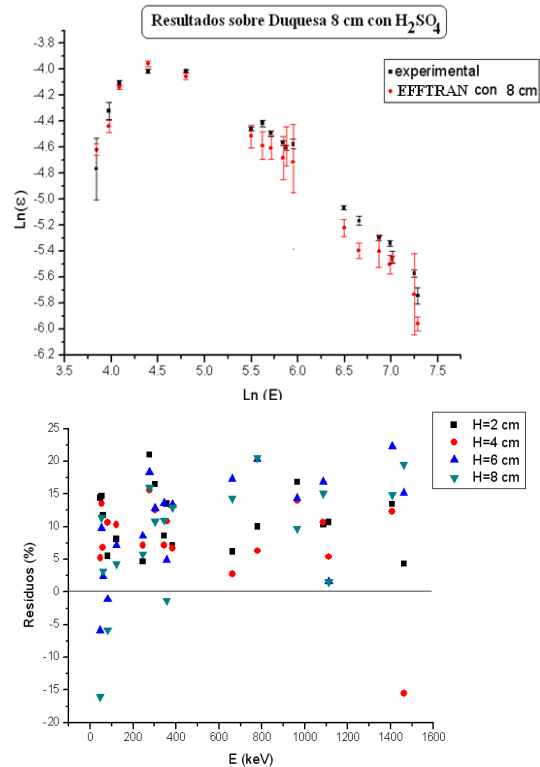


Figura 3.24 (arriba) Representación Lnε-LnE de los valores de la Tabla 3.13. (debajo) Representación de los residuos entre valores experimentales y obtenidos con EFFTRAN partiendo de patrones a distintas alturas.

Tabla 3.13 Comparativa entre resultados $\epsilon(E)$ experimentales y generados por EFFTRAN en H₂SO₄.

En la primera se expresan los resultados numéricos sólo de los resultados generados por EFFTRAN usando el patrón en eficiencias a 8 cm. Del resto de valores generados a partir de patrones a distintas alturas vía EFFTRAN lo que se representa son los residuos definidos como:

$$\text{Residuos}(\%) = \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{experimental}} - \mathcal{E}_{\text{efftran}}}{\mathcal{E}_{\text{efftran}}} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Tal y como se muestran en la Figura 3.24 (debajo) donde se aprecian claramente que los valores generados por EFFTRAN subestiman el valor experimental. En este grupo de datos se puede observar también la necesidad de la corrección de suma por coincidencias, por lo que se procede a continuación a llevar a cabo dichas correcciones.

3.6 Correcciones por suma en coincidencia

3.6.1 Correcciones experimentales

En la Figura 3.19 se pueden apreciar claramente los efectos de la suma en coincidencia por cascada que se produce en aquellos emisores multienergéticos (en color negro en la figura) al igual que se señalaron (en color verde) otras emisiones no afectadas por este efecto. Basándonos sólo en aquellos resultados experimentales no afectados de suma en coincidencia, una primera vía de evaluar la suma en coincidencia consistiría en quedarnos sólo con estos puntos y tratar de realizar el mejor ajuste posible a ese grupo de datos más reducido (6 puntos de 28 iniciales). La primera tarea es tratar de ajustarlos nuevamente a polinomios de orden 3, 4 o 5 en escala Ln-Ln. Dicho ajuste se muestra para la geometría de duquesa en agua a 1 cm en la Figura 3.25 donde, tras observar los resultados, ninguna de las curvas genera resultados satisfactorios: el grado tres no recoge bien la zona de baja energía, el grado 4 mejora el ajuste a baja energía, pero realiza oscilaciones no realistas en el rango intermedio y si el grado 5 da un buen ajuste a bajas energías la zona media-alta está mal resuelta.

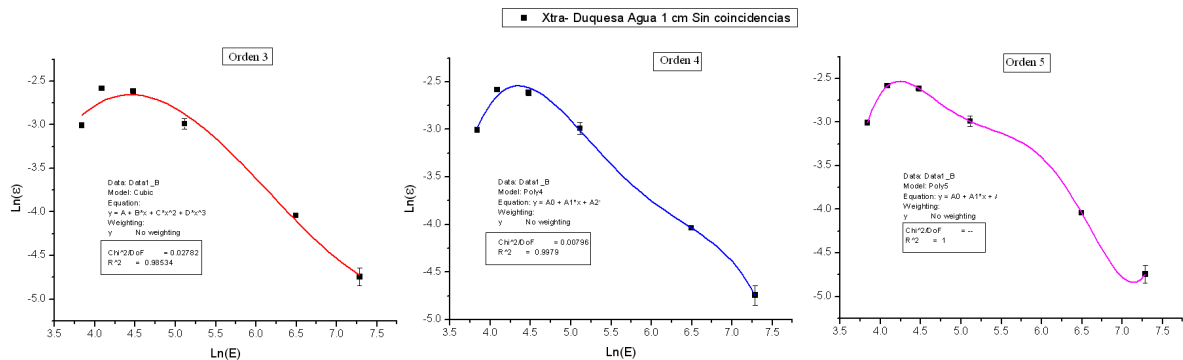


Figura 3.25. Ajuste de emisores gamma no afectados de suma en coincidencia a distintos polinomios en escala Ln-Ln.

Una posible solución a este problema consiste en usar un doble ajuste, una función a bajas energías y otra a medias-altas conectadas ambas en un punto común. De hecho es un ajuste comúnmente usado en el software de tratamiento de espectros gamma [Genie 2000, 2004]. Según [Debertin, 1998] el ajuste a bajas energías suele ser de orden 2 y otro orden 2 a medias altas energías conectados sobre los 200 keV. No obstante, para este segundo rango energético, un ajuste lineal también es satisfactorio por encima de los 200 keV según este autor.

El hecho de tener pocos puntos experimentales nos limita bastante el uso de polinomios de alto grado y en este sentido, optaremos por ajuste lineal en rango medio-alto y ajuste polinómico de grado superior en la zona de bajas energías donde disponemos de 4 puntos experimentales (lo que nos limita a un grado 3 como máximo). Sin embargo, vamos a utilizar todos los puntos experimentales según se ve en la Figura 3.25 para generar distintos ajustes, y nos quedamos con aquel que mejor “conecte” con el ajuste lineal en el segundo tramo. Seguimos pues la metodología propuesta en [Deberting y Helmer, 1983] si bien hay autores [Días et al., 2004] que proponen tres tramos para el ajuste de esta función u otros autores como [Janssen, 1990] con modelos de splines que dividen la curva en 5 tramos. El concepto de “conexión” lo podemos describir matemáticamente calculando la pendiente de ambas funciones en el punto de unión.

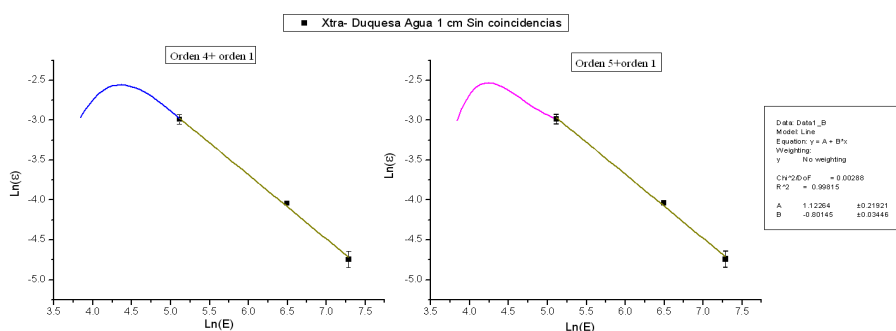


Figura 3.26 Unión de funciones polinómicas usadas en el ajuste para describir el comportamiento de la eficiencia en puntos experimentales no afectados por efecto de coincidencia en cascada.

En el primer tramo se calculará la primera derivada del polinomio, y en el segundo tramo será directamente la pendiente de la recta, esto es, el coeficiente de ajuste a_1 . De esta forma, aquellos valores más cercanos entre sí, implican un acoplamiento más suave en la zona de conexión.

Operando de esta forma, se puede observar visualmente para el caso de la geometría duquesa en agua a 1 cm (Figura 3.26), que la curva de orden 5 a bajas energías no conecta bien con la función lineal en el segundo tramo pero la de orden 4 sí. Matemáticamente se puede ver en las Tablas 3.14 y 3.15 el resultado de ese salto o discontinuidad entre las funciones de grado 4 y grado 5 comparando el valor que toman sus pendientes en el punto de unión. En función de la comparativa entre pendientes, se elige entre orden 4 o 5 para bajas energías resultando que en los 8 casos el orden 4 genera pendientes más cercanas a la función lineal que un orden 5. Esta tabla con los ajustes para los 8 patrones acuosos se ha vertebrado en dos subtablas por cuestiones de espacio.

Evidentemente, somos conscientes de las limitaciones impuestas en este apartado por la escasez de puntos experimentales en los ajustes realizados, pero ha sido una vía que consideramos válida para obtener una primera evaluación de este tipo de correcciones debido a la escasa existencia de emisores gamma monoenergéticos en el rango de energía requerido.

H (cm)	Ajuste Lineal $\text{Ln}\varepsilon = a_0 + a_1 \text{Ln}(E)$	Pendiente en zona de unión	Ajuste polinómico	estadísticos
1	$a_0 = 1,12264$ $a_1 = -0,80145$ $r^2 = 0,99815$ $\chi_r^2 = 0,00288$	Orden 4: -0,94 Orden 5: -0,41	$a_0 = -128,41527$ $a_1 = 91,20611$ $a_2 = -24,27796$ $a_3 = 2,81847$ $a_4 = -0,12143$	$r^2 = 0,9979$ $\chi_r^2 = 0,00796$
2	$a_0 = 1,04213$ $a_1 = -0,81931$ $r^2 = 0,99639$ $\chi_r^2 = 0,00305$	Orden 4: -0,93 Orden 5: -0,41	$a_0 = -123,09448$ $a_1 = 86,82229$ $a_2 = -23,03936$ $a_3 = 2,67054$ $a_4 = -0,11509$	$r^2 = 0,99658$ $\chi_r^2 = 0,00655$
3	$a_0 = 5,56934$ $a_1 = -0,83231$ $r^2 = 0,98988$ $\chi_r^2 = 0,00887$	Orden 4: -0,83 Orden 5: -0,74	$a_0 = -115,71424$ $a_1 = 85,12595$ $a_2 = -22,71888$ $a_3 = 2,65077$ $a_4 = -0,11508$	$r^2 = 0,99778$ $\chi_r^2 = 0,00434$
4	$a_0 = 4,72234$ $a_1 = -0,71075$ $r^2 = 0,9999$ $\chi_r^2 = 0,00012$	Orden 4: -0,89 Orden 5: -0,48	$a_0 = -128,61934$ $a_1 = 94,11815$ $a_2 = -25,00144$ $a_3 = 2,89514$ $a_4 = -0,12425$	$r^2 = 0,99792$ $\chi_r^2 = 0,00637$

Tabla 3.14 Funciones de ajuste para $\varepsilon(E)$ experimental no afectadas de suma en coincidencia en matrices acuosa y geometría cilíndrica a distintas alturas (de 1 a 4 cm)

La elección del orden 4 no sólo es porque presenta pendientes más parecidas que la función lineal. Atendiendo a la continuidad en ese punto, los valores de eficiencia obtenidos a izquierda (función lineal) y derecha (polinómica orden 4), difieren como máximo un 4,5% cuando de por sí, ese punto experimental tiene una incertidumbre entre 4-6%.

Una vez definidas las funciones para cada geometría, procedemos a interpolar con los valores de energía asociados a emisiones afectadas de suma en coincidencia calculando los coeficientes para cada caso como la diferencia entre los valores experimentales y el valor señalado por la funcional. A continuación aplicamos esos coeficientes a las emisiones afectadas de suma en coincidencia y re-obtenemos una curva análoga a la Figura 3.19 sobre la que realizaremos de nuevo ajustes polinómicos en escala Ln-Ln.

H (cm)	Ajuste Lineal $\text{Ln}\varepsilon = a_0 + a_1 \text{Ln}(E)$	Salto en zona de unión	Ajuste polinómico	estadísticos
5	$a_0 = 5,11078$ $a_1 = -0,75803$ $r^2 = 0,99751$ $\chi_r^2 = 0,00348$	Orden 4: -0,85 Orden 5: -0,41	$a_0 = -124,21156$ $a_1 = 90,70872$ $a_2 = -24,09753$ $a_3 = 2,79496$ $a_4 = -0,12036$	$r^2 = 0,99581$ $\chi_r^2 = 0,01336$
6	$a_0 = 4,7992$ $a_1 = -0,76194$ $r^2 = 0,99504$ $\chi_r^2 = 0,00363$	Orden 4: -0,75 Orden 5: -0,67	$a_0 = -95,07923$ $a_1 = 69,38021$ $a_2 = -18,37718$ $a_3 = 2,12653$ $a_4 = -0,09161$	$r^2 = 0,99692$ $\chi_r^2 = 0,00501$
7	$a_0 = 4,34105$ $a_1 = -0,70446$ $r^2 = 0,99682$ $\chi_r^2 = 0,00198$	Orden 4: -0,74 Orden 5: -0,63	$a_0 = -91,50967$ $a_1 = 66,64877$ $a_2 = -17,62234$ $a_3 = 2,0334$ $a_4 = -0,08726$	$r^2 = 0,9952$ $\chi_r^2 = 0,00709$
8	$a_0 = 4,44183$ $a_1 = -0,74379$ $r^2 = 0,99453$ $\chi_r^2 = 0,00738$	Orden 4: -0,79 Orden 5: -0,41	$a_0 = -99,67147$ $a_1 = 72,99792$ $a_2 = -19,44729$ $a_3 = 2,26105$ $a_4 = -0,09722$	$r^2 = 0,99975$ $\chi_r^2 = 0,00079$

Tabla 3.15 Funciones de ajuste para $\varepsilon(E)$ experimental no afectadas de suma en coincidencia en matrices acuosa y geometría cilíndrica a distintas alturas (de 5 a 8 cm)

La Figura 3.28 (arriba) muestra el mismo conjunto de datos experimentales que la Figura 3.19 pero con estas correcciones implementadas. Se llevan a cabo ajustes de orden 3, 4 y 5 de los que sólo se muestran los grados 4 y 5. La mayor diferencia respecto al ajuste sin corrección se da en que los residuos de las funciones de ajuste que antes se encontraban mayoritariamente en $\pm 15\%$ ahora se encuentran en $\pm 5\%$ reduciendo notablemente esas incertidumbres Figura 3.29 (izquierda). Esta reducción en incertidumbre lleva asociado un mejor grado de ajuste lo que se traduce también en valores aún más óptimos de los parámetros como r^2 y χ_r^2 . En esta ocasión no hay una diferencia considerable entre el ajuste de grado 4 y el de grado 5, por lo que siguiendo la orientación de Debertin, optamos siempre por el polinomio de menor grado en igualdad de condiciones de ajuste, por lo que la función elegida en esta ocasión se trata de un polinomio de grado 4. Se repite el mismo procedimiento para el resto de alturas hasta los 8 cm en geometría duquesa.

3.6.2 Correcciones computacionales con EFFTRAN

Ya introducido el módulo de cálculo de suma en coincidencias de este programa en el apartado 2.3.5, se procede con el cálculo de factores de corrección ($C_i(E)$) para matrices acuosas a distintas alturas ($i=1, \dots, 8$) y para los distintos radionucleidos usados. Los

datos de la geometría/composición del detector y la muestra son los datos de entrada y tras un cierto tiempo de cálculo, la aplicación genera los coeficientes según el radionucleido elegido de una base de datos con unos 225 radioisótopos disponibles. La Figura 3.27 recoge parte de los valores de los coeficientes de corrección suministrados por el programa donde se aprecia claramente cómo el efecto de la suma se atenúa conforme la distancia muestra-detector aumenta (en promedio, una muestra de 1 cm de altura está más cercana al detector que una de 8 cm). Observar que los mayores efectos se producen para ^{133}Ba y ^{152}Eu , aunque la cuarta emisión en intensidad del ^{133}Ba (133Ba-4 a 383,8 keV) y la séptima del ^{152}Eu (152Eu-7 a 1085,9 keV) no sufren correcciones de más de un 5% incluso en las geometrías más cercanas.

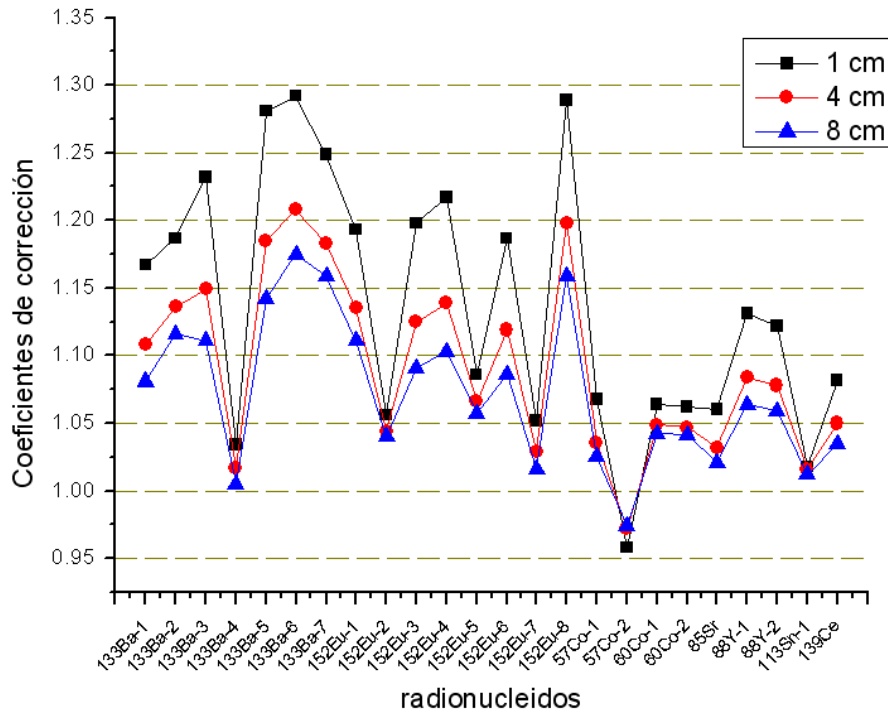


Figura 3.27 Coeficientes de corrección por suma en coincidencia para geometría duquesa con matriz acuosa a distintas alturas (1, 4 y 8 cm) generados por EFFTRAN. Separado del radionucleido se indica el orden de intensidad del fotón gamma considerado, por ejemplo, 152Eu-1 hace referencia a la emisión más intensa de 121,8 keV de este emisor multienergético.

Un aspecto a considerar es que dicho software no asocia incertidumbres a los coeficientes calculados donde las correcciones mostradas resultan ser mayoritariamente por efecto de summing-out, esto es, mayores que la unidad. Si elegimos una geometría de trabajo intermedia, de 4 cm de llenado en duquesa, tratando de que haya una cantidad de muestra aceptable, se reducen los efectos de suma en coincidencia hasta niveles del 5-8% para los emisores de los que disponemos en nuestro cóctel unificado según se muestra en el Apéndice 2, Tabla A2.2 (en los que no se incluyen ni ^{133}Ba ni ^{152}Eu) siendo entonces dichas correcciones casi del orden de las incertidumbres en las propias medidas de muestras ambientales.

Corrigiendo mediante los $C_1(E)$ sobre los valores de eficiencia de fotopico para la duquesa a 1 cm de altura se re-obtienen los valores corregidos por suma en coincidencia vía EFFTRAN. Estos valores se representan en la Figura 3.27 a modo de comparación con los resultados generados vía experimental. En verde se marcan las emisiones no

corregidas por suma en coincidencia mostrándose además los parámetros del ajuste estadístico r^2 y χ_r^2 para cada caso.

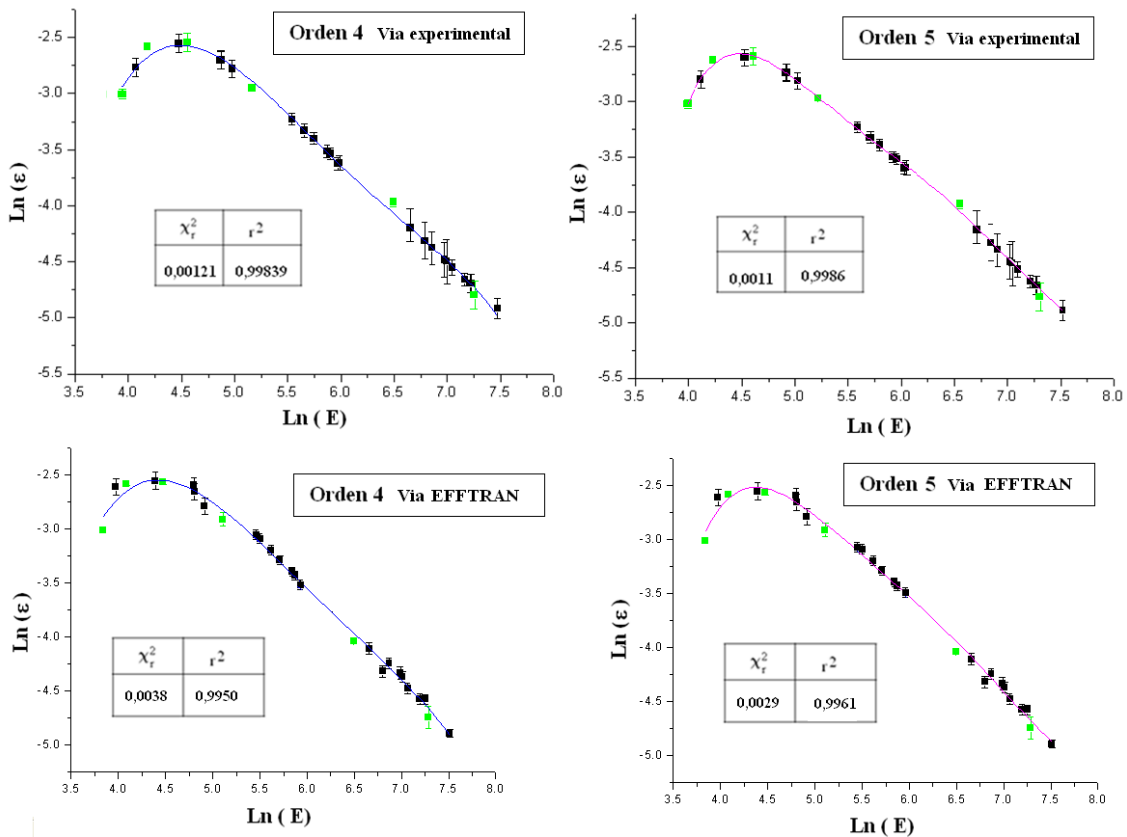


Figura 3.28 Resultados experimentales en duquesa a 1 cm de altura con agua destilada y correcciones de suma en coincidencia de tipo experimental (arriba) y vía EFFTRAN (debajo). Tanto para orden 4 (izquierda) como orden 5 (derecha).

Indicar aquí que los coeficientes vía EFFTRAN coinciden con los coeficientes obtenidos experimentalmente, con el inconveniente de que estos últimos llevan asociados un 10% de incertidumbre, lo que queda reflejado en las incertidumbres de los puntos experimentales en la Figura 3.28 (arriba). Sin embargo, atendiendo a los valores de los estadísticos en los distintos ajustes, los generados por la vía experimental están más optimizados que los generados vía EFFTRAN. Estos datos quedan corroborados al ver las gráficas de residuos tras ambas correcciones y sus respectivos parámetros de ajuste a distintas funcionales (Figura 3.29), donde se puede observar que la desviación producida por los resultados del EFFTRAN, es mayor que la vía experimental, por lo que esta segunda opción se presenta como la más válida siempre que se tenga acceso a cocteles que tengan un número suficiente de emisores no afectados de suma en coincidencia. De no ser así, los resultados proporcionados por EFFTRAN se encuentran también en el mismo rango de incertidumbre (hablamos de la incertidumbre en la función de ajuste, no de la incertidumbre asociada a los coeficientes), si bien es algo mayor, pero siempre dentro de una incertidumbre usual en la medida de muestras ambientales que se encuentra en el rango del 10-15%.

En cuanto al orden del polinomio de mejor ajuste, se presenta el mismo comportamiento para ambas vías de corrección, donde si bien la diferencia entre ambos órdenes en cuanto a parámetros de ajuste no es muy significativa, en cuanto a residuos se puede

apreciar un cambio del 7-8% en el orden 4 al 4-5% para orden 5. Además, la zona de alta energía presenta mayor linealidad en el rango 5 que en el 4, por lo que será el orden quinto el elegido. Este comportamiento es sistemático para el resto de alturas de llenado de duquesa con matriz acuosa.

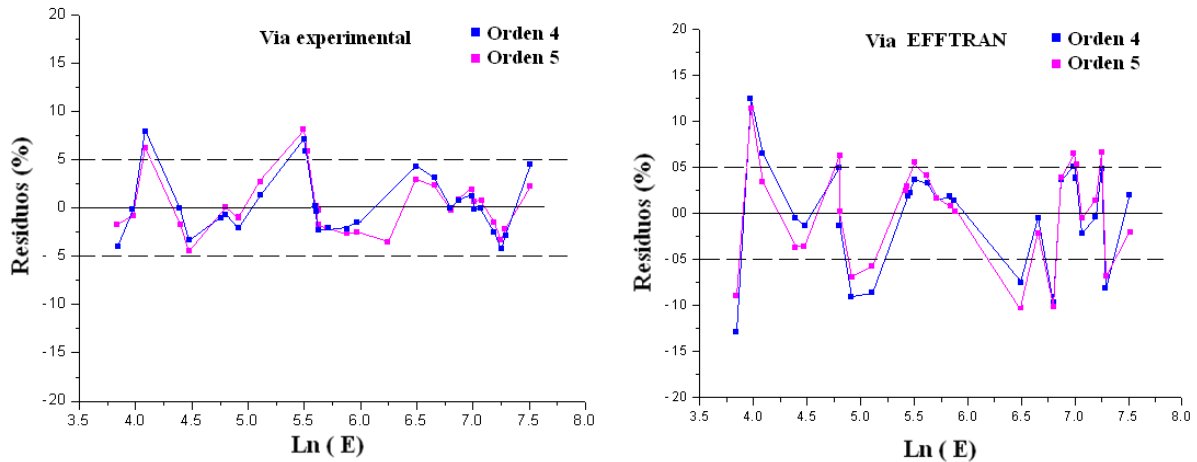


Figura 3.29 Residuos del ajuste entre polinomios de grado 4 y 5 con los resultados experimentales $\varepsilon(E)$ corregidos por eficiencias vía experimental (izquierda) y vía EFFTRAN (derecha) en duquesa acuosa a 1 cm.

Tras comparar ambos métodos, se procede entonces con la vía experimental para llevar a cabo esta misma corrección en el resto de geometrías a distintas alturas y realizar el ajuste a polinomios de orden 5 (Tabla 3.16). Las incertidumbres en los parámetros a_i de ajuste mostrados en esa tabla se encuentran entre el 2-5%. En cuanto a los residuos, indicar que conforme la altura va aumentando y los efectos de suma en coincidencia se atenúan, también los residuos de estos ajustes a polinomios de grado 5 van disminuyendo, de hecho, a partir de 4 cm los residuos están comprendidos en su inmensa mayoría entre $\pm 2,5\%$, reduciéndose un 50% los residuos mostrados en la figura anterior (este comportamiento se puede inferir de la Tabla 3.16 con los valores de los estadísticos r^2 y χ_r^2).

Tendremos así las funciones que definitivamente se usarán como punto de partida en la búsqueda de una eficiencia de fotopico lo más realista posible. Queda ahora aplicar a estas curvas el factor de corrección por autoabsorción que se estudia en el apartado siguiente.

A continuación, realizamos correcciones análogas a las anteriores en el patrón acuoso en geometría G3 ya que es la geometría habitual de medida cuando se envasan las muestras en geometría Petri. En la Figura 3.30 se pueden comparar para esta geometría y matriz acuosa, los valores de los coeficientes encontrados vía experimental y vía EFFTRAN. La Figura 3.31 nos muestra cómo queda la curva una vez ha sido corregida usando los coeficientes obtenidos experimentalmente. Adicionalmente se muestran los residuos (comprendidos en un 88% de los puntos entre el $\pm 2,5\%$) y los parámetros estadísticos de ajuste para un polinomio de grado 5 que cubre todo el rango energético de interés.

H (cm)	Parámetros	estadísticos	H (cm)	Parámetros	estadísticos
1	a ₀ = -179,44636 a ₁ = 141,20605 a ₂ = -43,64382 a ₃ = 6,5241 a ₄ = -0,47167 a ₅ = 0,01308	r ² =0,9986 χ _r ² =0,0011	5	a ₀ = -271,64201 a ₁ = 230,40429 a ₂ = -78,09656 a ₃ = 13,10081 a ₄ = -1,09098 a ₅ = 0,03508	r ² = 0,9993 χ _r ² = 0,0004
2	a ₀ = -144,59923 a ₁ = 112,65119 a ₂ = -35,09713 a ₃ = 5,35197 a ₄ = -0,40172 a ₅ = 0,01186	r ² =0,9971 χ _r ² = 0,0021	6	a ₀ = -204,17049 a ₁ = 171,59698 a ₂ = -57,91287 a ₃ = 9,58124 a ₄ = -0,8046 a ₅ = 0,02658	r ² = 0,9992 χ _r ² = 0,0005
3	a ₀ = -269,46995 a ₁ = 229,94034 a ₂ = -78,3502 a ₃ =13,21837 a ₄ = -1,10748 a ₅ = 0,03685	r ² = 0,9992 χ _r ² = 0,0006	7	a ₀ = -181,13947 a ₁ = 146,83284 a ₂ = -47,50321 a ₃ = 7,53543 a ₄ = -0,58808 a ₅ = 0,01804	r ² =0,9991 χ _r ² = 0,0005
4	a ₀ = -259,30432 a ₁ = 218,93031 a ₂ = -73,76038 a ₃ = 12,28321 a ₄ = -1,01451 a ₅ = 0,03325	r ² = 0,9995 χ _r ² = 0,0003	8	a ₀ = -120,23009 a ₁ = 88,21901 a ₂ = -25,20517 a ₃ = 3,34104 a ₄ = -0,19822 a ₅ = 0,00371	r ² = 0,9997 χ _r ² = 0,0002

Tabla 3.16 Resultados del ajuste polinómico de grado 5 para las 8 geometrías cilíndricas con matriz acuosa a distintas alturas corregidas por suma en coincidencia vía experimental.

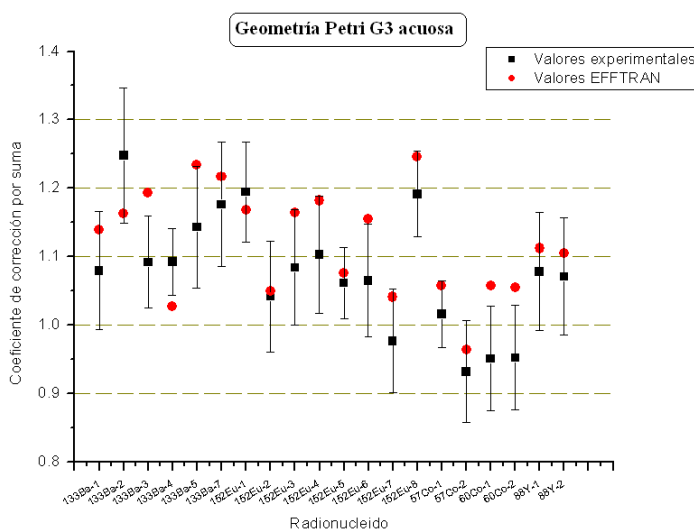


Figura 3.30 Comparativa de factores de corrección por suma en coincidencia en geometría Petri G3 acuosa

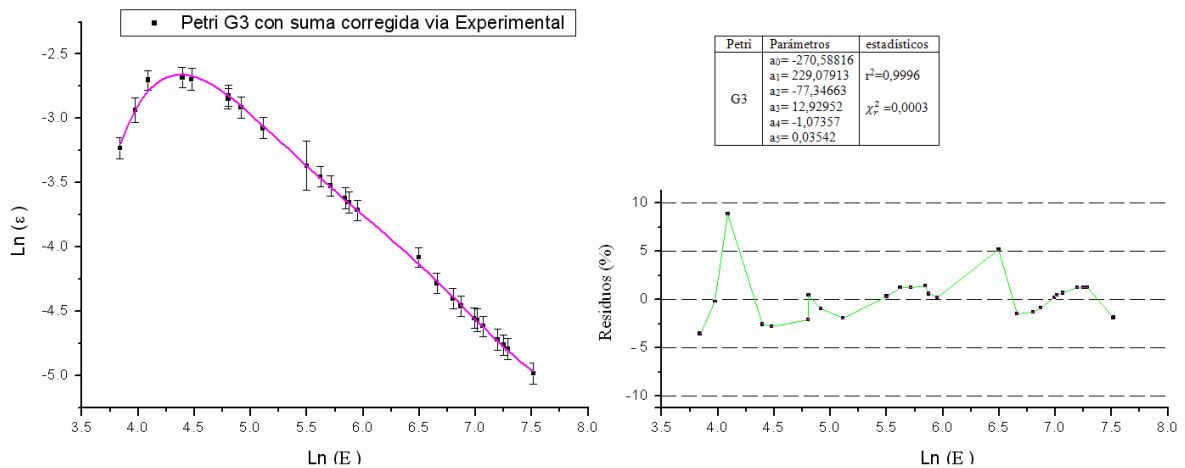


Figura 3.31 Ajuste polinómico de grado 5 según la ecuación 3.1 para la geometría Petri G3 con matriz acuosa ya corregida por suma en coincidencia vía experimental.

Dado que se tienen 3 Petris más (G1, G2 y G4) trazadas a una altura de 10 mm con diámetros variables, se ha querido ver la variación de los coeficientes de corrección por suma en coincidencia en función del diámetro (Figura 3.32) re-obteniendo el mismo comportamiento según las emisiones que el encontrado en duquesa acuosa a distintas alturas. Se comprueba aquí que la G1, la geometría *más cercana* al detector, presenta el mayor nivel de correcciones, llegando al 35% para $^{133}\text{Ba-5}$ (276,4 keV), $^{152}\text{Eu-5}$ (778,9 keV) y $^{152}\text{Eu-8}$ (244,7 keV) por lo que serían las emisiones más afectadas de suma en coincidencia que se han encontrado en esta tesis.

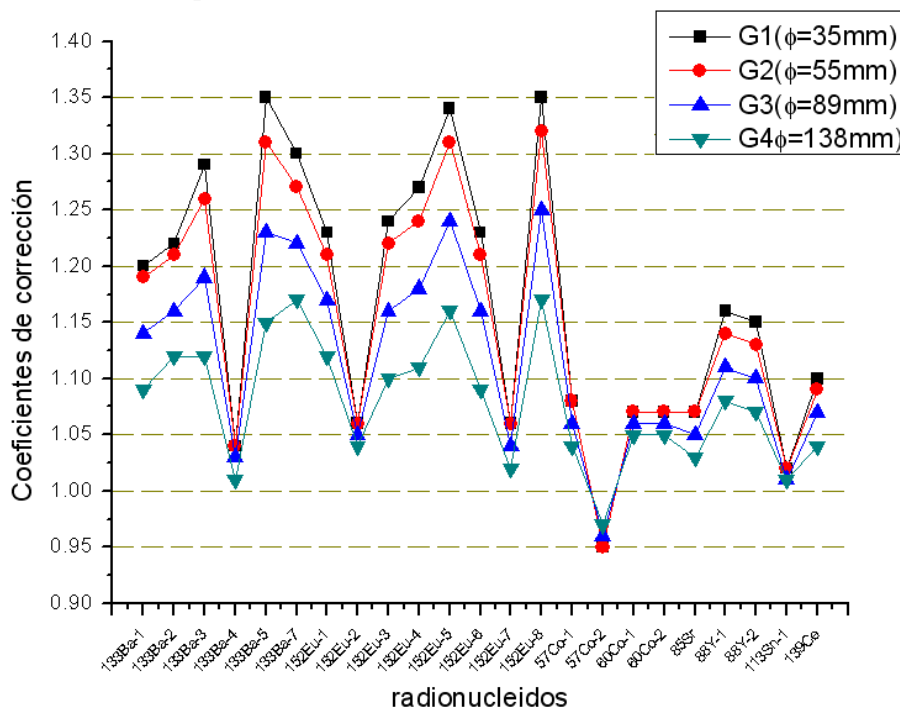


Figura 3.32 Coeficientes de corrección por suma en coincidencia para geometría petri con matriz acuosa a distintos diámetros (ϕ) generados por EFFTRAN.

3.6.3 Correcciones en isótopos naturales de las series del ^{238}U y ^{232}Th

Para finalizar este apartado de corrección por suma en coincidencia y dado que esta tesis está relacionada directamente con emisores gamma naturales, usaremos la opción que nos permite EFFTRAN de calcular los coeficientes de corrección en emisores de las series del ^{238}U y ^{232}Th dado que incluye en su base de datos emisores naturales afectados notablemente por este efecto. La última versión de este software incorpora un módulo adicional que permite generar materiales conocida su composición elemental, de forma que podremos ver cómo varía no sólo al cambiar la geometría, sino también la composición de la muestra. En nuestro caso, vamos a trabajar con las matrices procedentes del material de referencia IAEA_U e IAEA_Th de los cuales, conocemos su composición via XRF ya mostrada en la Tabla 2.4(II). Como ya se ha indicado anteriormente, se han envasado en geometría duquesa y Petri convenientemente sellados alcanzándose el equilibrio secular antes de ser medidas.

Por los radionucleidos certificados que presentan y sus concentraciones de actividad, usaremos la matriz IAEA_U para todo lo relativo a la serie del ^{238}U y la matriz IAEA_Th para los elementos de la serie del ^{232}Th . En cuanto a la primera serie, el ^{234}Th , ^{214}Bi y ^{214}Pb serán los radionucleidos estudiados. En la serie del ^{232}Th , el ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi y ^{208}Tl serían estudiados, sin embargo EFFTRAN no computa los valores correspondientes al ^{228}Ac , en parte por su extremadamente complejo esquema de decaimiento, lo que provoca que cuando elegimos este radionucleido el sistema se vuelve inestable, así que no estará disponible vía EFFTRAN.

Geometría Petri

La bibliografía sobre este tipo de correcciones en emisores naturales no es muy extensa, pero en [García-Talavera et al., 2001] encontramos un tratamiento de estos cálculos tanto experimental como teórico en dos geometrías distintas como son Marinelli y Petri. Así que nos planteamos simular las mismas condiciones geométricas de este trabajo y obtener los coeficientes vía EFFTRAN. Como el programa sólo permite geometrías cilíndricas, nos centramos en la simulación de los resultados en geometría Petri.

La Tabla 3.17 muestra los resultados obtenidos en los radionucleidos de ambas series naturales. Inicialmente, trabajamos con un detector simulando el XtRa y los resultados, si bien son parecidos, superan ligeramente a los de ese artículo. Según la forma de trabajar del EFFTRAN, el tipo de detector no afectará demasiado pues opera con cocientes entre eficiencias virtuales totales, por lo que las diferencias en los valores encontrados ligeramente superiores vía EFFTRAN creemos que radican en que el volumen del XtRa es de 160 cm^3 mientras que el volumen del detector en este trabajo es de 120 cm^3 . Eso explicaría que las coincidencias sean mayores en el XtRa que para este otro detector. Es entonces cuando simulamos al detector REGe de 130 cm^3 , mucho más similar en tamaño al detector usado en ese trabajo, re-obteniendo los mismos coeficientes, se ve ahora cómo los resultados son completamente compatibles con los del artículo, corroborando así la validez de los resultados generados por EFFTRAN para radionucleidos naturales.

Nos planteamos a continuación el uso de EFFTRAN para ver la dependencia de los coeficientes de corrección con la composición de las muestras manteniendo constante las condiciones geométricas de medida. Para ello simulamos la geometría Petri G3 que

es en la que medimos normalmente, y añadimos a este análisis la geometría Duquesa con 3 cm de llenado que es también la más usada en nuestro laboratorio. Los resultados se muestran en la Figura 3.33 donde se extraen varias conclusiones.

Serie	Emisor (energía)	EFFTRAN		[García Talavera et al., 2001]
		XtRa	REGe	
^{238}U	$^{214}\text{Pb}(352)$	1,001	1,001	1,00±0,01
	$^{214}\text{Bi}(609)$	1,159	1,138	1,13±0,01
	$^{214}\text{Bi}(1120)$	1,185	1,160	1,16±0,01
^{232}Th	$^{212}\text{Bi}(727)$	1,048	1,038	1,025±0,016
	$^{208}\text{Tl}(583)$	1,202	1,176	1,175±0,013

Tabla 3.17. Coeficientes de corrección por suma en coincidencia en emisores naturales para geometría Petri vía EFFTRAN y comparativa con el trabajo de [García Talavera et al., 2001].

Se comprueba en general que, matrices del tipo: agua, sedimentos, suelos..., presentan coeficientes constantes sin variación sustancial dentro de cada radionucleido y al irnos a matrices mucho más densas y composiciones con Z-promedios más elevadas (como la ilmenita), también aumentan las correcciones pero lo hacen apenas en un 1%. En la Figura 3.33 (derecha) se presentan las diferencias obtenidas para las mismas matrices en geometría duquesa a 3 cm si las comparamos con los coeficientes para Petri. Encontramos que estas diferencias están en su mayoría, por debajo del 0,5%, por lo tanto podemos concretar que:

- En cuanto al ^{214}Bi , las correcciones para su emisión de 609 keV oscilan entre el 6% para matrices de agua y sedimentos, subiendo casi al 7% en matrices mucho más densas y con composiciones mucho más pesadas como es la de la ilmenita (tanto en Petri como en duquesa a 3 cm). Estas correcciones son análogas para la emisión de 1120 keV solo que oscilan entre el 6,5-7,5%.
- El ^{212}Bi a 727 keV presenta una corrección en torno al 2% en todos los casos (apenas del 2,25% para el caso de la ilmenita) y el ^{208}Tl tiene un comportamiento en su emisión de 583 keV muy similar al ^{214}Bi con una corrección del 7,5% y un punto más respectivamente.

Estos resultados resaltan la necesidad de corregir por efecto de suma en coincidencia en el análisis de radionucleidos naturales mediante espectrometría gamma, algo poco habitual a tenor de los trabajos científicos presentes en la literatura.

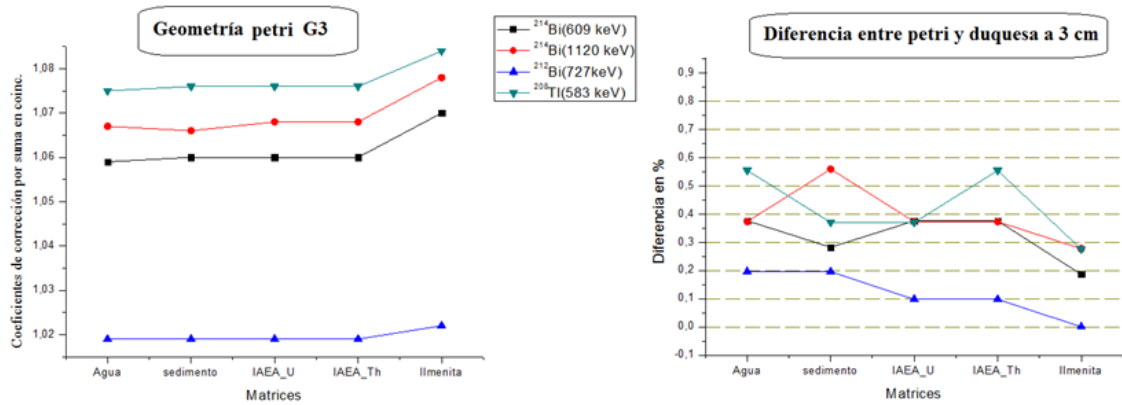


Figura 3.33 (izquierda) coeficientes de corrección en función de la matriz para emisores naturales en geometría petri G3. (derecha) Comparativa con duquesa a 3 cm.

Geometría duquesa

Dado que se han podido contrastar los resultados de EFFTRAN en naturales con algún trabajo previo obteniendo resultados positivos, lo usaremos para estudiar esta otra geometría para distintas alturas, obteniendo los coeficientes de corrección en emisiones de radionucleidos naturales como el ^{234}Th , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{212}Bi y ^{208}Tl . En la Figura 3.34 se representan los valores obtenidos separados por series radiactivas, donde de nuevo se observa el mismo comportamiento: a mayor distancia muestra-detector, menor efecto.

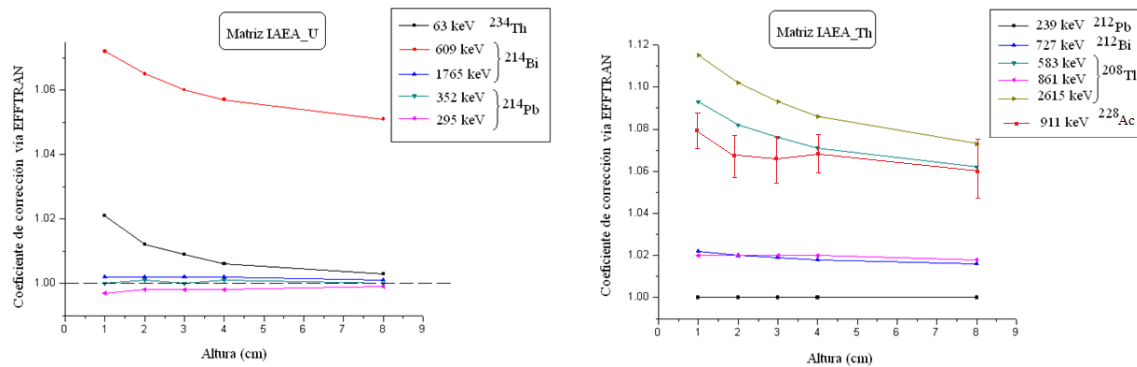


Figura 3.34 Coeficientes de corrección vía EFFTRAN en geometría duquesa a distintas alturas y matrices IAEA_U e IAEA_Th.

En el caso del ^{234}Th a partir de 3 cm, la corrección está por debajo del 1%, para el ^{214}Bi a 609 keV se observan correcciones del 5-7% según la geometría, pero la segunda emisión en intensidad de este radionucleido, a 1765 keV no requiere de corrección alguna, por lo que sería una buena elección de cara a medirlo (cierto es que presenta un factor 3 menor en intensidad que la emisión más intensa y también aproximadamente un factor 2 menor en cuanto a eficiencia de fotopico) siempre que las muestras sean suficientemente activas en este emisor. En cuanto al ^{214}Pb , su emisión de 352 keV tampoco requiere corrección y si atendemos a su segunda emisión en intensidad a 295

keV, correcciones del orden del 0,5% a la baja habría que aplicar en geometrías cercanas, prácticamente despreciables teniendo en cuenta nuestro ámbito de trabajo.

Como ejercicio académico nos planteamos usar estos coeficientes para el ^{214}Pb y ^{214}Bi corrigiendo sus 23 emisiones más intensas. Al estar comprendidas en el rango 295-2404 keV, el ajuste que se produce es de tipo lineal. La Figura 3.35 muestra estos ajustes sin aplicar corrección (en negro) y con la corrección aplicada (en rojo). Se puede observar cómo los datos corregidos generan unos estadísticos más optimizados que en el caso sin corregir (Figura 3.35 izquierda) y consecuentemente, presentan también menores residuos que se mantienen en su mayoría en $\pm 5\%$. Esta figura se ha hecho para la duquesa a 1 cm de altura, repitiendo estos cálculos para 2, 3, 4 y 8 cm, al ir disminuyendo estos efectos, los ajustes mejoran generando residuos que se mantienen entre el $\pm 2,5\%$ para la duquesa a 8 cm.

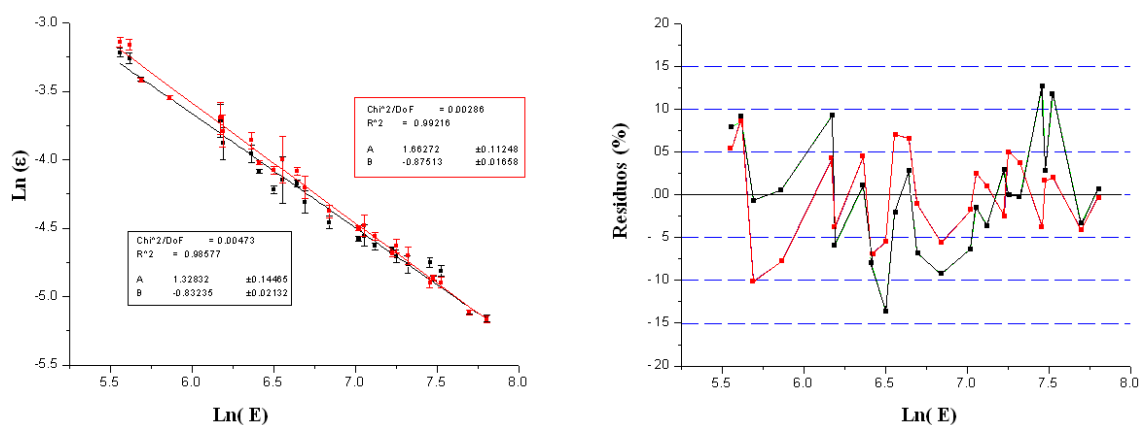


Figura 3.35 (Izquierda) Ajuste con correcciones por suma en coincidencia (en rojo) y sin corregir (en negro) para las distintas emisiones del ^{214}Pb y ^{214}Bi en geometría duquesa a 1 cm y matriz IAEA_U. (derecha) Residuos para ambos ajustes.

En cuanto a la serie del ^{232}Th , se observa en la Figura 3.34 (derecha) que el ^{212}Pb a 239 keV no presenta corrección alguna, si bien esta energía presenta otra problemática asociada la interferencia por emisiones cercanas, pero ese tema se resuelve mediante la deconvolución de espectros con herramientas como el IPF. El ^{212}Bi a 727 keV presenta una corrección prácticamente constante del 2%, al igual que la tercera emisión en intensidad del ^{208}Tl a 861 keV quien tiene a su vez correcciones entre el 9,5-7% para la emisión de 583 keV y aún mayores entre 12-8% para su emisión principal en intensidad a 2615 keV. Para el ^{228}Ac no hemos podido obtener los coeficientes vía EFFTRAN, pero realizando un ajuste lineal al análogo mostrado en la Figura 3.33 e interpolando para la emisión de 911 keV, sí que hemos obtenido valores para ese coeficiente resultando valores experimentales que oscilan entre el 8-7% para las distintas geometrías de duquesa según se muestra en la Figura 3.34 derecha, asociándole incertidumbres que oscilan entre el 10-15% para cada coeficiente dado que proceden de medidas experimentales seguidas de un proceso de interpolación con lo que van acumulándose las incertidumbres.

3.7 Correcciones por autoabsorción

Como se indicó en el capítulo anterior, estas correcciones recogen la diferencia que existe entre el patrón del que se obtiene la curva de eficiencia y la eficiencia de la muestra real que se está midiendo. Partimos de que los parámetros geométricos son los mismos entre muestra y patrón, por lo que la diferencia en densidad y composición serán las que contribuyen a este tipo de correcciones.

En función de la comparativa patrón-muestra real que se tenga, vamos a encontrar dos tipos de comportamientos asintóticos en los valores del factor de autoabsorción que dependerá de la energía, $f(E)$. Si el efecto de la autoabsorción es mayor en la muestra que en el patrón, $f(E)$ será menor que 1 y tenderá asintóticamente la unidad para altas energías. Si el efecto es mayor en el patrón que en la muestra, $f(E)$ será mayor que la unidad. En ambas situaciones, se produce un ajuste mediante funcionales que optimicen los estadísticos entre el grupo de datos y la función elegida. Según se muestra en la Tabla 3.18, las funcionales proceden o bien de la bibliografía o bien de la galería de funciones que incorpora el Origin 7.5 y que se adaptan a los resultados. Un ejemplo práctico de su uso se muestra en la Figura 3.36 donde se presentan los ajustes realizados para ambos tipos de comportamiento asintótico.

Comportamiento	Funcional	Referencia
$f(E) < 1$	$f_1(E) = a_0 + \frac{a_1}{E} + \frac{a_2}{E^2}$	[Hurtado et al., 2007]
	$f_2(E) = a - b \cdot c^E$	[Origin, 2003]
$f(E) > 1$	$f_3(E) = y_0 + A_1 e^{-\frac{E}{t_1}}$	[Barros y Pecequilo, 2013]

Tabla 3.18 Diferentes funcionales usadas en el ajuste de $f(E)$. La función $f_1(E)$ puede ser usada en con ambos comportamientos.

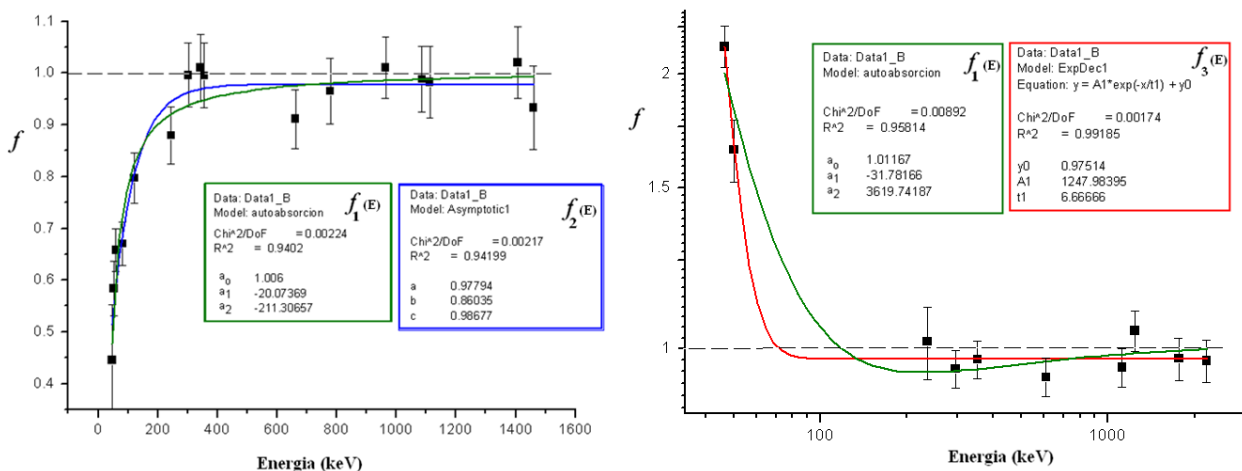


Figura 3.36 Comportamiento asintótico del factor de autoabsorción relativo entre muestra y patrón ajustado a distintas funciones para obtener $f(E)$. (izquierda) resultados sobre H_2SO_4 (derecha) resultados sobre la $IAEA_U$.

En el primer caso (Figura 3.36 izquierda) los ajustes producidos por $f_1(E)$ y $f_2(E)$ son muy similares estadísticamente hablando y ambas dependen de tres parámetros, sin embargo, atendiendo a que el término independiente debe ser la unidad, elegimos $f_1(E)$ para este grupo de datos. Para el segundo tipo de comportamiento (Figura 3.36 derecha) elegimos $f_3(E)$ pues los estadísticos del ajuste están más optimizados en este caso.

3.7.1 Correcciones experimentales

Se engloban aquí las vías de obtención a través de distintos métodos experimentales, bien a través de los patrones, bien a través de ejercicios de transmisión con fuentes puntuales.

3.7.1.1 Cálculo de f_{exp}

Por la forma de obtenerlo, este factor es el que realmente recoge la diferencia entre patrón y muestra, pues para nosotros, por patrón entenderemos una fracción de las matrices trazadas (o materiales de referencia) y por muestras (sólo en este apartado), el resto de matrices trazadas que representarían muestras medioambientales. Recuperamos aquí la ecuación 2.48:

$$f_{exp} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_p}$$

donde la eficiencia de fotopico de los patrones (ε_p) se tendrá de los valores experimentales para las duquesas a distintas alturas con matriz acuosa (o geometría Petri G3) para aquellas muestras reales (dadas por ε_r) que estén en estado líquido, y vendrán dadas por los valores experimentales de las matrices IAEA_U e IAEA_Th para las distintas geometrías en el caso de muestras reales sólidas.

Esto nos permite tener una galería de valores en varias geometrías, densidades y composiciones para contrastar el resto de metodología aplicada en los subapartados siguientes cuya función es re-obtener conjuntos de valores lo más cercanos posibles a los generados mediante esta vía sin tener que preparar patrones para muestras reales con el consiguiente coste económico, de tiempo de preparación y tiempo de medida en los detectores.

Cuando en los grupos de datos experimentales de muestra real y el patrón, estén los mismos emisores gamma, a la hora de hacer el cociente, no aplicaremos efecto de suma en coincidencia, pues se ha visto que estando en la mismas condiciones geométricas apenas hay cambios en esos coeficientes. En caso de que muestra real y patrón tengan $\varepsilon(E)$ para distintas emisiones en energía, se usarán los ajustes según las funciones polinómicas adecuadas en cada caso, ya corregidas por suma en coincidencia, y se interpolarán a las energías necesarias.

Algunos de los resultados de este apartado se pueden ver en la Figura 3.36 (izquierda) para el caso de la duquesa con H_2SO_4 a 8 cm de llenado en relación al patrón acuoso en esa misma geometría. Se observa como la diferencia en densidad y composición entre ambas deja de ser relevante a partir de los 300 keV, pero correcciones del 55% serían necesarias aplicar en el caso del ^{210}Pb . En la Figura 3.36 (derecha) se puede observar el resultado generado para la matriz IAEA_U en geometría Petri tomando como patrón la

IAEA_Th en esa misma geometría. Aquí se pone de manifiesto algo ya mostrado anteriormente en la Figura 3.21 y es que a pesar de tener composiciones muy similares ambas matrices, a bajas energías toman relevancia esas pequeñas diferencias en composición (puesto que en densidad ambas poseen la misma) corrigiendo hasta en un 200% el valor de eficiencia para el ^{210}Pb en la IAEA_U respecto de la IAEA_Th.

3.7.1.2 Cálculo mediante transmisión directa

Con el montaje mostrado en la Figura 2.15 y el set de fuentes puntuales descritas en la Tabla A2.3 se llevan a cabo medidas de transmisión. Como se aprecia en esa figura, las fuentes se depositan directamente sobre la muestra. Inicialmente la distancia era la mínima posible, pero debido a la actividad de las fuentes puntuales, el tiempo muerto del detector subía muy por encima de lo normal (a partir del 3% se percibían leves deformaciones en los picos), así que alejamos el conjunto muestra+fuentes de la ventana del detector consiguiendo no sólo disminuir el tiempo muerto hasta valores por debajo del 1% sino que es además una forma de colimar el haz transmitido.

En este sentido, según se muestra en la Figura 3.37, el recorrido dentro de la muestra para un fotón emitido en la fuente puntual y que llega perpendicular al detector (recorriendo un espesor “t” de muestra) y otro que habiendo salido de la fuente alcanzara el borde exterior del mismo (recorriendo dentro de la muestra un “ $t_{\text{máx}}$ ”) apenas difieren un 2% en el caso más desfavorable que se da para geometría Petri, y un 0,6-0,8% en el caso de duquesa según su nivel de llenado. Con estas condiciones geométricas, vamos a considerar que estamos bajo *haz colimado*.

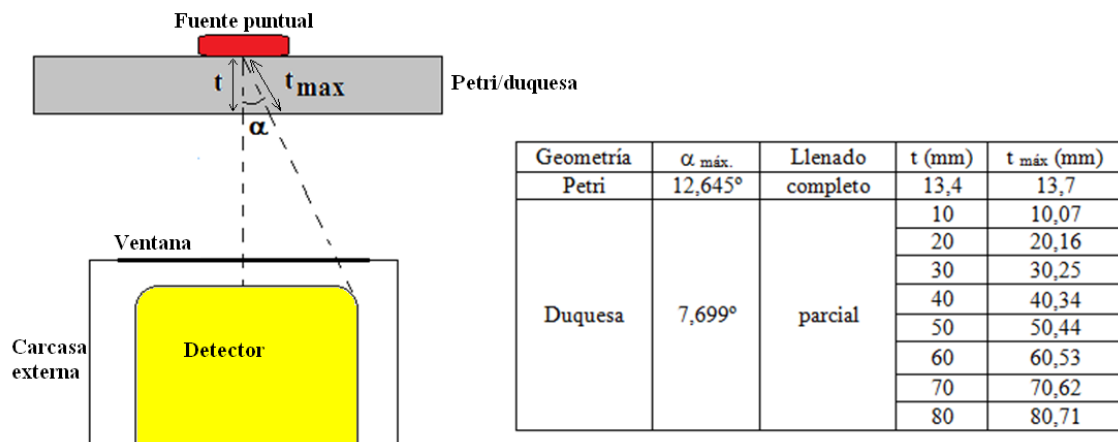


Figura 3.37 Geometría de medida en los ejercicios de transmisión con fuentes puntuales. Se adjunta tabla con datos del recorrido dentro de la muestra para un fotón bajo incidencia normal en el detector y otro tangencial con el borde del mismo en función de los distintos niveles de llenado para geometría duquesa.

a) Cálculo de f_{Cutshall}

Los experimentos llevados a cabo por este autor en [Cutshall et al., 1983] no solo requieren haces colimados sino también que las muestras no sean excesivamente gruesas. En su experiencia se centra en los 46,5 keV del ^{210}Pb con muestras de 3,5 cm de altura y la transmisión la realiza entre una recipiente vacío y otro con muestra. En nuestro caso, tendremos muestras en geometría duquesa que llegan hasta los 8 cm y en lugar de referirlos al vacío, nosotros haremos el cociente respecto de la matriz usada

para obtener la curva de calibración en eficiencia experimental (bien agua, bien la matriz de referencia de la IAEA). La expresión usada será la 2.47 que recuperamos aquí:

$$f_{Cut} = \frac{1 - (R/A)}{\ln(A/R)}$$

Los valores que se obtienen así serán los asociados a las energías de emisión de las fuentes puntuales usadas en los ejercicios de transmisión. En la Figura 3.38 se representan los valores para la matriz IAEA_Th en geometría Petri (como muestra real), en relación a esa misma geometría pero usando la IAEA_U (como patrón) y también una segunda curva usando la matriz de agua (como patrón). Se observa que si comparamos la IAEA_Th con IAEA_U, dado que son matrices más parecidas, las correcciones son del 15% para los 46,5 keV (la fuente puntual de ^{210}Pb) y del 5% para los 53 keV y del 2,5% para los 81 keV (ambos del ^{133}Ba). Sin embargo, si usamos como patrón el agua, obtenemos correcciones del 35%, 22% y 12,5% respectivamente. Nuestra filosofía es que los factores de autoabsorción deben ser pequeños, cercanos a la unidad, pues si son grandes, no son “factores de corrección” en el sentido de que corrigen pequeñas cantidades y como consecuencia, siempre usaremos como patrón, la matriz más parecida a la muestra real. Lo que nos lleva aparte de estar exactamente en las mismas condiciones geométricas, a que las muestras reales en estado líquido se resuelvan con patrones líquidos y las muestras reales sólidas sean comparadas con matrices sólidas. Esto nos lleva a que se tengan preparadas un conjunto no muy numeroso, pero que sea representativo de los distintos tipos de matrices que nos podamos encontrar en nuestro laboratorio. En esa misma figura se ha realizado el ajuste funcional a los dos grupos de puntos experimentales con las funciones ya comentadas anteriormente y en este caso, elegiríamos la función $f_1(E)$ en ambos ajustes.

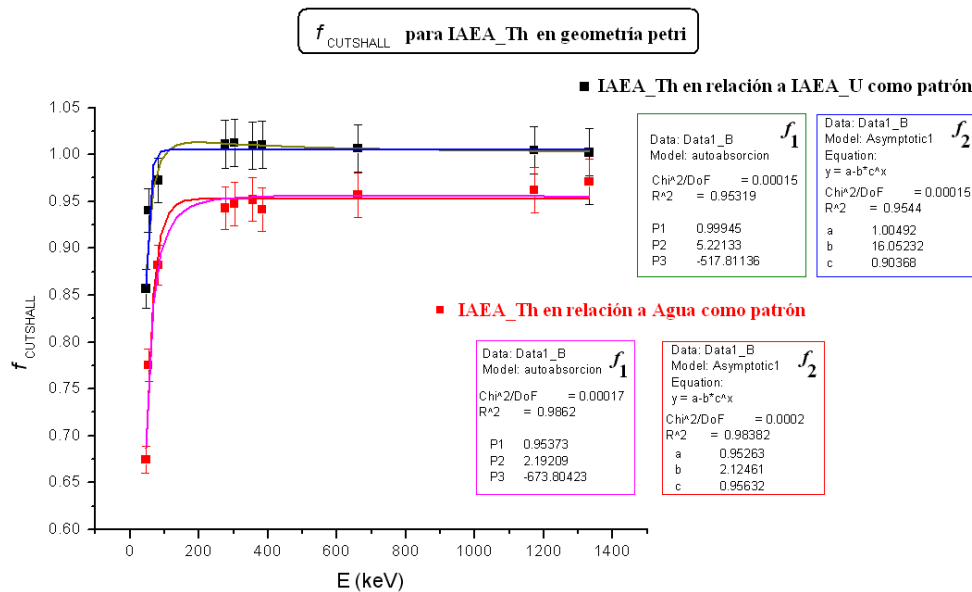


Figura 3.38. Valores experimentales vía $f_{Cutshell}$ para la matriz IAEA_Th en geometría petri usando como patrón la IAEA_U y Agua. Se muestran los dos ajustes realizados en ambos grupos de datos.

b) Cálculo de f_{Gall}

Como ya se indicó en el capítulo anterior, tomamos el trabajo de Galloway [Galloway, 1991] y dado que ya tenemos el valor R/A tras llevar a cabo la corrección vía Cutshall, sólo nos queda dividir nuestra muestra en capas y aplicar la ecuación 2.51:

$$f_{gall} = \frac{\sum_{n=1}^N \frac{k^n}{(n \cdot \Delta x + d)^2}}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{(n \cdot \Delta x + d)^2}} \quad \text{donde } k^N = \frac{R}{A}$$

extendiendo el sumatorio sobre las N capas creadas y teniendo en cuenta que $d=11$ cm. Lo que este autor no indica es cuál es el espesor adecuado de cada subcapa (Δx). En este sentido, este parámetro se ha conseguido de la siguiente forma: para una geometría en concreto, se ha llevado a cabo el sumatorio sobre subcapas para distintos grosores, obteniendo entonces distintos valores de f_{GALL} (una curva para cada espesor elegido) tal y como se muestra en cada una de las gráficas de la Figura 3.39, resultando una familia de curvas en cada geometría de medida. Así por ejemplo, una muestra con 3 cm puede ser dividida en 2 subcapas de 15mm, 3 subcapas de 10mm, 30 subcapas de 1mm, 300 subcapas de 0,1mm, etc... comprobándose en todos los casos, que las curvas tienden hacia un valor límite que converge a partir de un valor pequeño de espesor, independientemente del número de capas en que se subdividan.

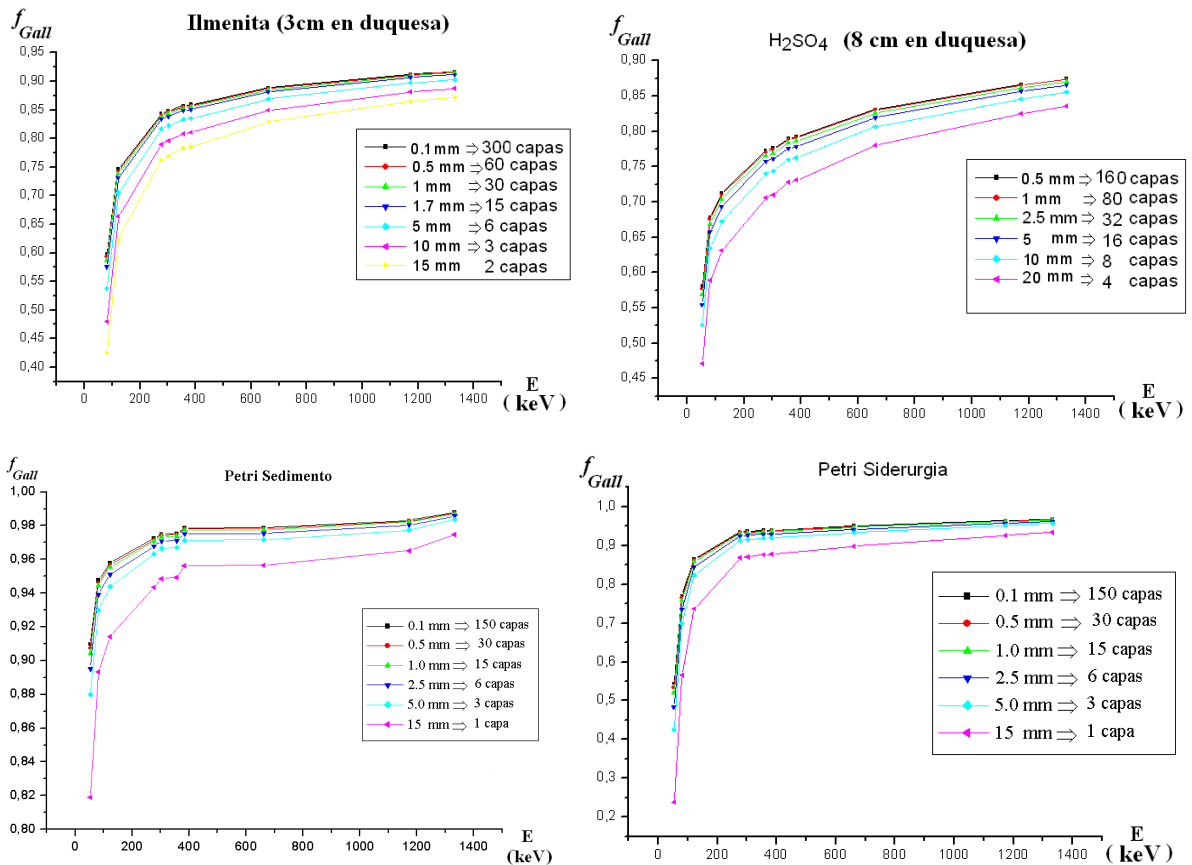


Figura 3.39 Valores del f_{GALL} en función del espesor seleccionado en cada subcapa para varias matrices y geometrías de medida, relativas al patrón acuoso.

Definimos un parámetro $\delta_{i,i+1}$ que será el promedio de las diferencias entre una curva para un espesor dado (i) y la siguiente curva generada con otro espesor menor (i+1) calculada como:

$$\delta_{i,i+1}(\%) = \frac{100}{m} \sum_{k=1}^m \frac{f_{GALL(E_k)_{i+1}} - f_{GALL(E_k)_i}}{f_{GALL(E_k)_{i+1}}} \quad (3.4)$$

donde el parámetro k recorre las distintas energías emitidas por las fuentes usadas en la transmisión y el subíndice i se asocia a la curva i-ésima generada por un grosor dado. Hemos ido calculando $\delta_{1,2}$, $\delta_{2,3}$,... hasta $\delta_{5,6}$, ya que se han simulado 6 espesores distintos para cada geometría (7 en el caso de la ilmenita).

Nuestro criterio elegido ha sido que ese promedio $\delta_{i,i+1}$ sea inferior al 1%. Esta condición se satisface en todos los casos para un espesor de subcapa de 1mm, con lo que ese ha sido el valor Δx usado en la ecuación 2.51. Con este criterio, las distintas muestras sobre las que se haga transmisión usando la propuesta de Galloway, se dividirán en tantas subcapas como milímetros de altura tenga la muestra.

3.7.2 Correcciones semi-teóricas

Partiendo de la hipótesis que conocemos la composición de las muestras, se muestran dos métodos más para re-obtener estos factores $f(E)$ relativos entre una muestra real y el patrón usado para generar su curva de eficiencia de fotopico.

3.7.2.1 Cálculo de f_μ (a través de composición vía XRF)

Accediendo a la base de datos de la XCOM [Berger et al., 1998] y mediante la composición Vía XRF o TTPIXE, generamos el coeficiente de atenuación másico (total) que mediante la densidad de cada material, transformamos en el coeficiente de atenuación lineal $\mu(E)$ tal y como se representa en la Figura 3.40 (izquierda). Cuanto más denso y mayor z-promedio tenga un material, mayor será su $\mu(E)$, como se puede apreciar para la ilmenita y la escoria de fundición. Podemos descubrir aquí el origen de la diferencia en eficiencias que presentaban los materiales IAEA_U e IAEA_Th a baja energía y cómo esas diferencias van disminuyendo conforme aumenta la energía. Lógicamente, el agua es la que tiene el $\mu(E)$ más bajo de todas las matrices trazadas, si bien a partir de 200 keV tanto el agua como el sedimento y los materiales de referencia de la IAEA tienen valores muy similares, lo que nos indica que a partir de ese rango energético podemos usar indistintamente cualquiera de estas tres matrices para generar una curva de eficiencia y aplicarla en las otras dos, sin embargo, por debajo de los 100 keV se requieren de correcciones por autoabsorción relativa.

Resulta interesante hacer un comentario pues se podría pensar que entre dos matrices, se tendría que dar un comportamiento donde si $f > 1$ para cualquier E, se esperaría que siempre fuese así tendiendo asintóticamente a 1 con el aumento de E o si $f < 1$, se comportara así en todo el rango energético. Sin embargo, atendiendo a los valores graficados, se observa que hay casos en los que dos matrices entrecruzan sus curvas de $\mu(E)$, lo que nos indicaría que antes de la E de cruce el comportamiento de f sería el contrario (en relación a la unidad) que tras ese punto de cruce.

Si aplicamos la ecuación 2.49:

$$f_{\mu} = \frac{1 - e^{-(\mu_R - \mu_p)t}}{(\mu_R - \mu_p)t}$$

sobre los datos graficados en función de la E, obtendremos el coeficiente relativo (f_{μ}) entre la muestra (R) y el estándar (P) con el que se compara, ya que ambos han sido medidos en las mismas condiciones geométricas y tienen consecuentemente, el mismo espesor (t). Un ejemplo de aplicar esta ecuación se observa en la Figura 3.40 (derecha) donde se han obtenido en geometría de duquesa a varias alturas los valores de autoabsorción relativo para la matriz IAEA_U usando como patrón la IAEA_Th

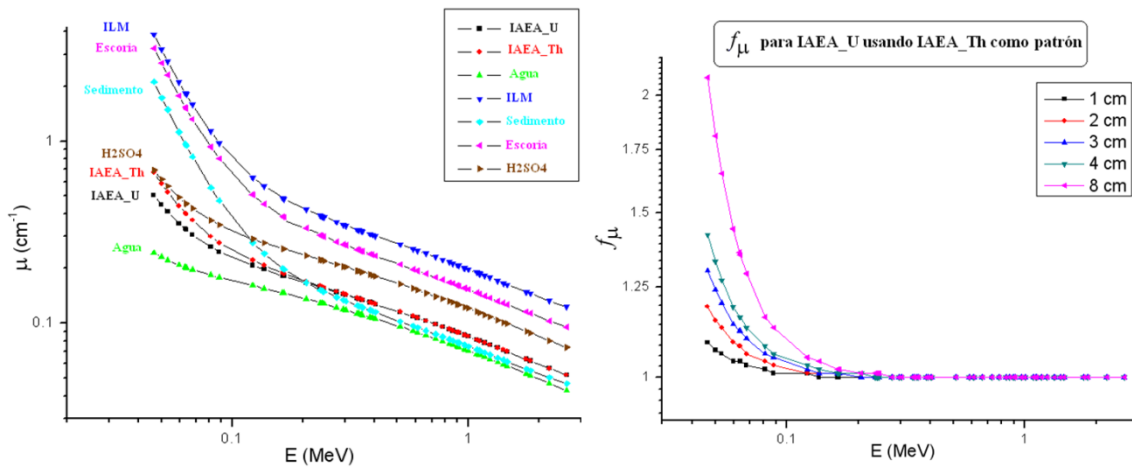


Figura 3.40 (izquierda) Coeficiente de atenuación lineal $\mu(\text{cm}^{-1})$ en el rango 46-2615 keV para distintos materiales que han sido trazados o bien son materiales de referencia. (Derecha) cálculo de f_{μ} para la matriz IAEA_U en relación a la IAEA_Th en distintas geometrías de llenado.

3.7.2.2 Cálculo de f_{efftran}

El método de transferencia en eficiencia se puede re-interpretar como otra forma de obtener este coeficiente de autoabsorción relativo que estamos estudiando en este apartado. Como se ha indicado anteriormente, en EFFTRAN introducimos la eficiencia experimental de un patrón y el programa devuelve la eficiencia de cualquier muestra una vez conocida su composición (dada vía XRF como se ha mostrado en el apartado anterior), así pues, del cociente entre ambas eficiencias, re-obtendremos el coeficiente que buscamos según se mostró en la ecuación 2.52:

$$f_{\text{EFFTRAN}} = \frac{\varepsilon_r|_{\text{EFFTRAN}}}{\varepsilon_p}$$

Por ejemplo, si retomamos los datos de la Tabla 3.13 y representamos su cociente, nos quedaría la Figura 3.41 para el caso de H₂SO₄ envasado a 8 cm donde ε_r son los valores de eficiencia para la muestra real generados por EFFTRAN y ε_p son los valores de eficiencia experimental de entrada al programa. Estos últimos han sido corregidos por suma en coincidencias y ajustados a su respectiva función antes de entrar a computar. Esta simulación se ha realizado de dos formas, partiendo de la curva en eficiencia

experimental para duquesa de 8 cm con agua trazada (puntos negros en la gráfica) y también partiendo de la misma geometría pero con matriz IAEA_U (puntos rojos). Los factores de corrección de nuevo son menores en este segundo caso que en el primero por lo que la muestra IAEA_U en duquesa a 8 cm se acerca más, como era de esperar, a la composición/densidad del H₂SO₄ que el agua trazada y por lo tanto será la matriz elegida para aquellas muestras que, aunque estén en estado líquido, tengan una alta densidad y provengan de las etapas de digestión de ilmenita con H₂SO₄ en la industria NORM de estudio.

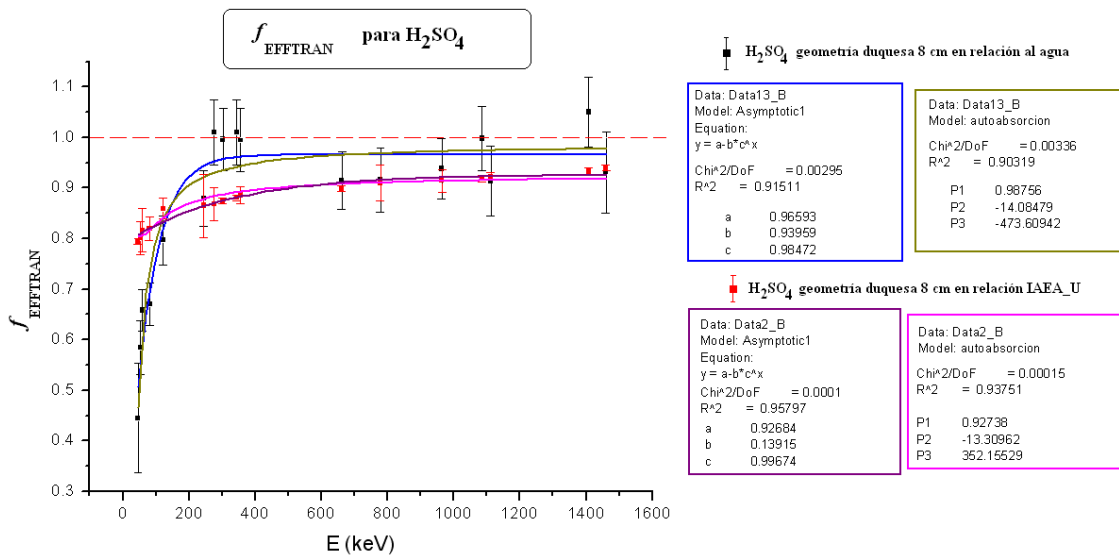


Figura 3.41 Valores generados mediante EFFTRAN para el H₂SO₄ en relación a matriz acuosa (puntos en negro) y relativa a la matriz IAEA_U (puntos en rojo), así como dos ajustes sobre cada grupo de puntos.

3.7.3 Comparativa entre métodos de corrección por autoabsorción

Se han mostrado hasta aquí cinco vías de evaluación de lo que hemos denominado *coeficiente de autoabsorción relativo* entre muestra real y patrón. En este apartado vamos a intercomparar estos grupos de valores tratando de sacar la máxima información posible sobre las distintas metodologías usadas. Siempre tendremos como referencia el grupo de datos suministrado vía f_{exp} .

Vamos a considerar la siguiente situación de partida: hemos generado en nuestro laboratorio un conjunto de geometrías en matriz líquida, y queremos medir una serie de muestras de muy diversa naturaleza que vamos a tratar de corregir por autoabsorción relativa a la matriz acuosa (pese a que sabemos por lo visto hasta ahora que el agua no sigue nuestra filosofía de que la matriz sea lo más parecida a la muestra), pero queremos contrastar así el método. Las geometrías a medir serán: H₂SO₄ en duquesa a 8 cm (un ejemplo de muestra relativamente densa y muy gruesa), Ilmenita en duquesa a 3 cm (muestra densa y espesor intermedio), escoria en geometría Petri (muestra densa pero espesor pequeño) y sedimento en geometría Petri (muestra menos densa y espesor pequeño) aplicando los 5 métodos comparados. Los resultados se presentan en las Figuras 3.42 hasta 3.45 de donde podemos extraer una serie de conclusiones globales sobre la metodología contrastada.

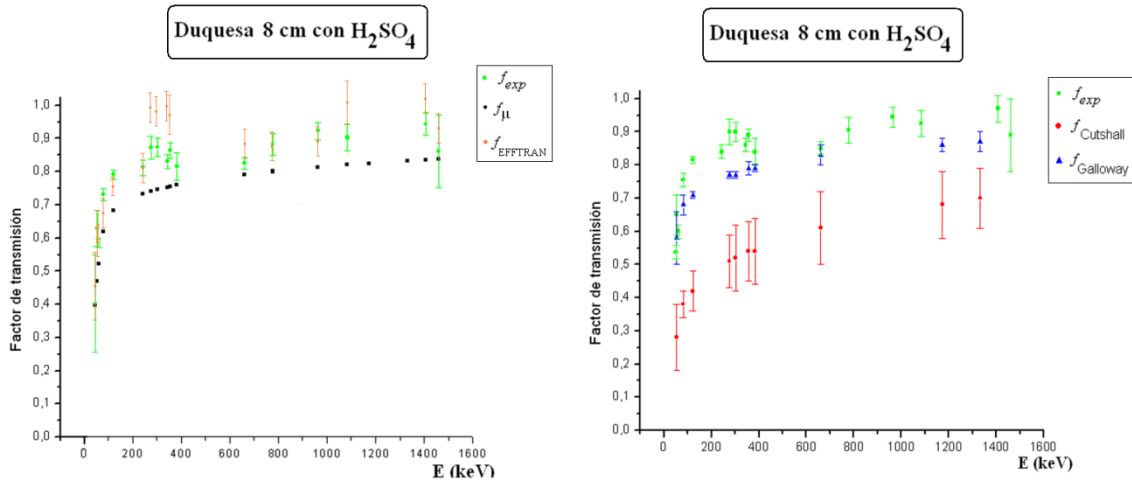


Figura 3.42 Comparativa entre métodos teóricos (izquierda) o de transmisión (derecha) con método experimental en geometría duquesa a 8 cm y H_2SO_4 ($\rho=1,85\pm 0,03 \text{ gcm}^{-3}$).

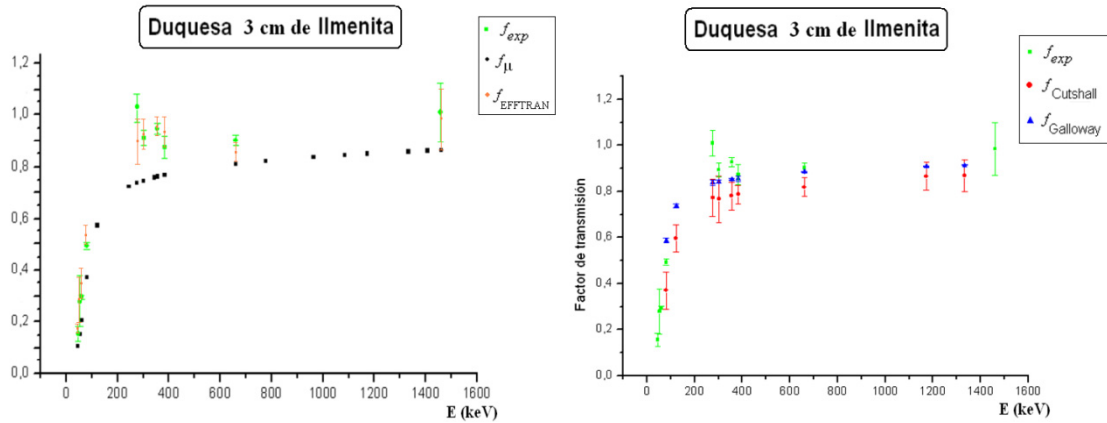


Figura 3.43 Comparativa entre métodos teóricos (izquierda) o de transmisión (derecha) con método experimental en geometría duquesa 3 cm con ilmenita ($\rho=3,25\pm 0,29 \text{ gcm}^{-3}$).

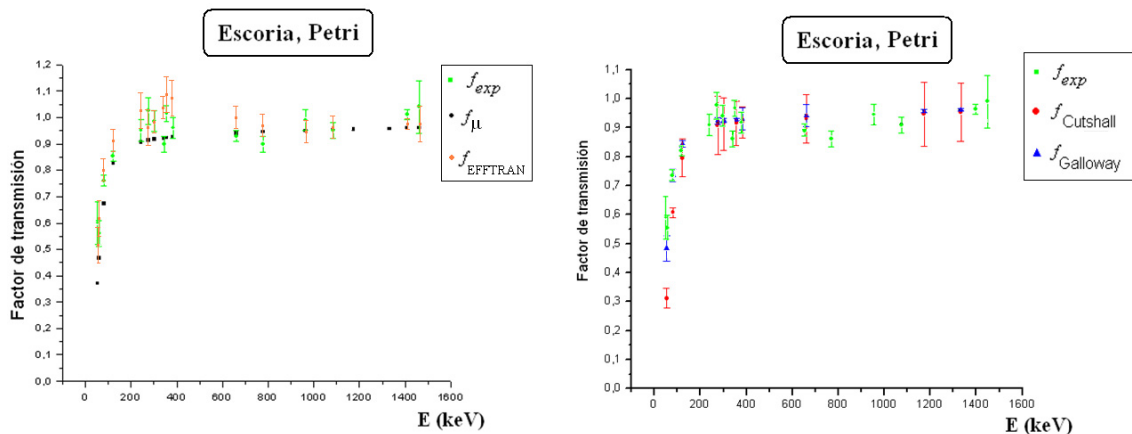


Figura 3.44 Comparativa entre métodos teóricos (izquierda) o de transmisión (derecha) con método experimental en geometría Petri con escoria de fundición ($\rho=2,46\pm 0,06 \text{ gcm}^{-3}$).

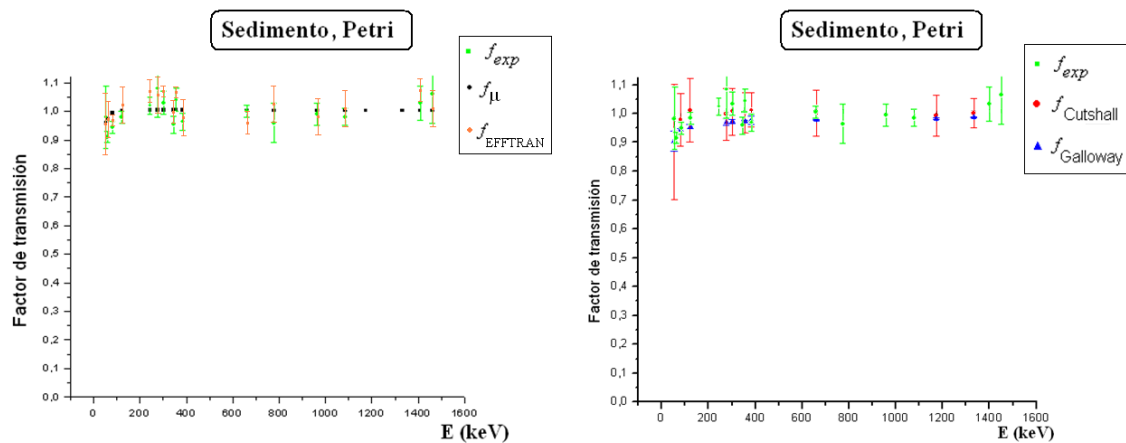


Figura 3.45 Comparativa entre métodos teóricos (izquierda) o de transmisión (derecha) con método experimental para sedimento ($\rho=1,22\pm 0,02 \text{ gcm}^{-3}$) en geometría Petri.

De entrada se producen una serie de inconvenientes/ventajas en cada vía de evaluación de cara a una aplicación intensiva ante un gran número de muestras a medir:

- Vía f_{exp} : requeriría la preparación de tantos patrones como muestras a medir, siendo el método más fiel, pero impracticable por motivos de consumo en tiempo y recursos humanos, económicos y técnicos.
- Vía f_{μ} : requiere conocer la composición de la muestra para ofrecer buenos resultados. En geometría Petri coincide plenamente con los valores de f_{exp} y aunque en otras geometrías más gruesas subestima los valores de referencia, considerando las incertidumbres de estos últimos se solapan si aplicamos criterios $3\text{-}\sigma$.
- Vía $f_{EFFTRAN}$: También es necesario conocer la composición de la muestra para ofrecer buenos resultados si bien EFFTRAN corrige en densidad en relación al patrón usado. Se observa que $f_{EFFTRAN}$ reproduce en todos los casos los valores f_{exp} teniendo en cuenta las incertidumbres asociadas con criterio $1\text{-}\sigma$.
- Vías de transmisión con fuentes puntuales, $f_{Cutshall}$ y $f_{Galloway}$. En ambas se necesita un kit de fuentes puntuales y realizar una medida adicional de un par de horas por cada muestra. Estas dos vías coinciden plenamente en geometría Petri, independientemente de la matriz, con los valores de referencia siguiendo criterio $1\text{-}\sigma$ sin la necesidad de conocer la composición de la muestra. Para los valores $f_{Cutshall}$ y geometrías más gruesas, se empiezan a encontrar diferencias (notables en el caso de 8 cm de altura) mientras que $f_{Galloway}$ resuelve correctamente incluso en esa geometría más desfavorable.

Nuestra conclusión en este apartado es que, se puede usar EFFTRAN como primera opción si no se dispone exactamente de la composición de la muestra ni de un conjunto de fuentes puntuales para llevar a cabo la transmisión (especialmente importante en este sentido es tener una fuente puntual de ^{210}Pb). Pero si se dispone de un set adecuado, sin duda, las correcciones por transmisión (tanto Cutsahl como Galloway) en geometrías no muy gruesas son la mejor opción. En caso de tener geometrías de más de 3-4 cm, las correcciones vía Galloway han generado resultados satisfactorios y coincidentes con los experimentales siempre y cuando no llegemos a espesores muy superiores a éstos.

3.8 Verificación de resultados

Toda la metodología de los distintos procedimientos de ajuste y correcciones implementadas en este capítulo pasan examen bien cuando se aplican sobre muestras cuya concentración de actividad viene certificada en origen (muestras de referencia) y conocemos de antemano o bien participando en ejercicios de intercomparación, cuyos resultados se conocen a posteriori. Es por eso que este apartado tiene dos áreas separadas según ese criterio, y cuya intención es el de corroborar la bondad de las técnicas aplicadas sobre un amplio conjunto de muestras y matrices.

Los parámetros que usamos para comparar lo obtenido con los valores esperados serán el Z-score en cuanto a exactitud y el U-test en cuanto a precisión, ambos parámetros están definidos en el apéndice 7 sobre estadísticos. Usaremos criterios de validación que provienen de [IAEA, 2008] si bien se encuentran en muchos otros documentos que acompañan a los ejercicios interlaboratorios. [IAEA, 2007], [Larux, 2008], [CSN/CIEMAT, 2009]

3.8.1 Muestras de referencia

Los tres materiales a los que se ha tenido acceso (ver Tabla 3.19) fueron envasados en geometría duquesa adaptándose a alguna de las alturas ya calibradas anteriormente. El ^{226}Ra se ha obtenido vía equilibrio secular con su descendencia.

La muestra de agua de mar, IAEA-381 [Povinec et al, 2002] proveniente de un ejercicio de intercomparación en 1996 y no conlleva ningún tipo de corrección, directamente se aplicaron los valores experimentales de las curvas $\varepsilon(E)$.

Una muestra de referencia de suelo, procedente de una granja colectiva rusa situada en Novozybkov, Brjansk en un área a unos 200 Km de Chernóbil, fue recolectada en 1990 y enviada a los laboratorios dos años después [Strachnov et al, 1996]. Certificado en gammas y alfas, este suelo ha sido corregido en suma por coincidencias para el ^{134}Cs y por transmisión mediante fuentes puntuales siendo estas últimas apenas del 3-4% dado que se trata de emisores en el rango intermedio-alto de energías.

Una muestra orgánica (IAEA-414), pertenece a un ejercicio de intercomparación que la IAEA lanzó durante 2000 con una mezcla de peces procedentes del este del mar de Irlanda (con actividades de radionucleidos antropogénicos relativamente altas) y peces del mar del Norte ha sido corregida por autoabsorción, si bien éstas han sido apenas del 2%.

Los estadísticos de ajuste se muestran en la Figura 3.46 donde se puede ver cómo los resultados superan tanto el test del Z-score como el U-test. Comentar que los resultados del ^{40}K en agua, dado que la concentración de actividad estaba cercana al AMD, presentaba una incertidumbre del 14% con criterio $1-\sigma$ y un Z-score con un valor de 2,80 que indica que este resultado sería cuestionable.

Muestra	Matriz	Densidad aparente (g/cm ³)	Emisor	Act. Referencia (Bq/kg)	Act. Medida (Bq/kg)
IAEA 381	Agua de mar	1,02±0,02	¹³⁷ Cs	0,49±0,01	0,52±0,06
			⁴⁰ K	11,4±0,9	14,6±2,0
IAEA 375	Suelo	1,69±0,17	¹³⁴ Cs	463±9	452±30
			¹³⁷ Cs	5280±106	4998±107
			⁴⁰ K	424±8	408±16
			²²⁶ Ra(²¹⁴ Pb)	20±2	19,5±1,2
IAEA 414	Orgánica (Peces)	0,55±0,03	¹³⁷ Cs	5,14±0,13	4,95±0,29
			⁴⁰ K	480±18	440±29
			²²⁶ Ra(²¹⁴ Pb)	1,40±0,36	(AMD) 1,30

Tabla 3.19 Muestras de referencia medias vía gamma en XtRa.

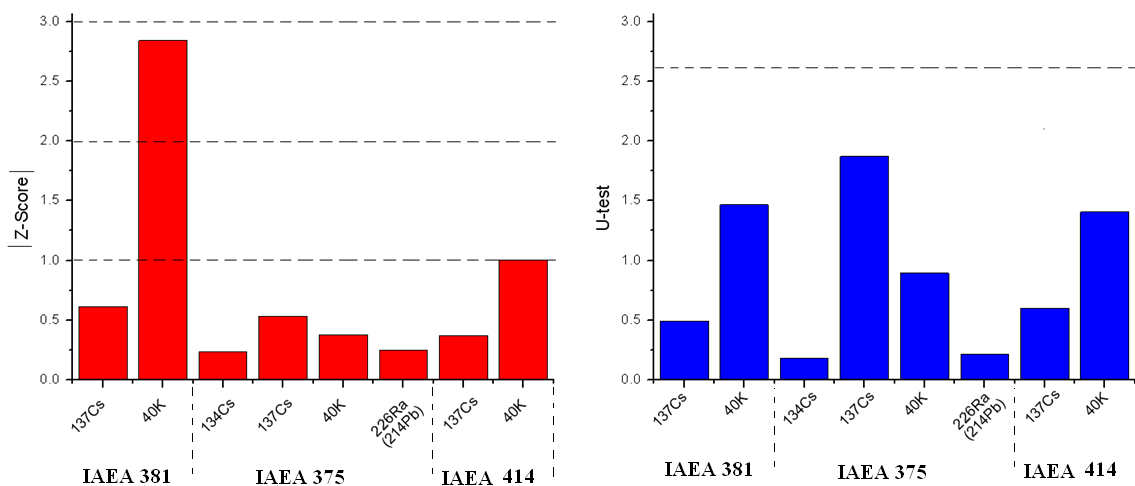


Figura 3.46 Z-score y U-test en muestras de referencia medidas vía gamma en XtRa.

3.8.2 Participación en ejercicios de intercomparación

Se ha venido participando casi anualmente en diferentes ejercicios interlaboratorios tanto de carácter nacional como internacional, trabajando con múltiples matrices que han sido analizadas vía alfa y gamma. Indicar que los resultados aquí expuestos fueron los que nuestro laboratorio mandó a la intercomparación, sin saber a priori la concentración de actividad que contenían las muestras, lo que sirve para contrastar aún más las técnicas de análisis aplicadas en esta tesis. Una breve descripción en orden cronológico de cada ejercicio se da a continuación y los resultados numéricos enviados y los de referencia, se muestran en el Apéndice 6 sobre ejercicios de intercomparación con la finalidad de no incluir demasiadas tablas de datos en este capítulo. Tras la descripción, se muestran a modo de resumen dos amplias tablas con el Z-score y U-test en las Figura 3.48 y 3.49 respectivamente.

Esta tesis es un “ser vivo” que ha ido creciendo con los años y la participación en estos ejercicios es una prueba de ello. Nuestros resultados, a veces han sido satisfactorios, y en ocasiones no tanto, pero no sólo para saber que se hacen bien las cosas sirven estos ejercicios, sino para aprender de los errores cometidos, pues un mal resultado es mucho más didáctico que uno bueno.

La relación cronológica de los ejercicios en los que he participado personalmente son:

[CSN/CIEMAT, 2006] Maderas de encina, roble y pino recogidas en Huesca y Gerona fueron calcinadas y posteriormente tamizadas a $125\mu\text{m}$. Se fortificaron y fueron homogeneizadas durante 90 h. Los radionucleidos evaluados fueron: ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{228}Ra , ^{208}Tl , ^{137}Cs y ^{60}Co .

[IAEA, 2007b] La IAEA en este ejercicio de 2007 genera tres muestras: espinacas, agua y suelo. La matriz orgánica se trata de espinacas colectadas en el entorno de Chernóbil que son secadas y molidas para ser posteriormente tamizadas por una luz de $0,35\text{mm}$. ^{40}K y ^{137}Cs se miden en ellas. El suelo (IAEA-444) proviene de China y es molido y tamizado con una luz de $0,25\text{mm}$, se piden ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{137}Cs y ^{60}Co . Observando el Z-score de este grupo de resultados, el ^{109}Cd está mal medido y se encontró que se había restado mal la contribución de rayos-X del plomo cercanos a esta emisión. Tampoco superó el U-test. Además, aún no hacíamos corrección por autoabsorción, y el ^{210}Pb en este suelo (afectado de un error que se comenta a continuación) tampoco superó este test. El agua (IAEA-445) destilada y trazada con ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{137}Cs y ^{60}Co obtuvo buenos resultados salvo el ^{210}Pb con un z-score de 6,2. Tan tremendo error se debió a una eficiencia erróneamente calculada en un patrón, que afectó también al ^{210}Pb del sedimento de esta intercomparación.

[Laruex, 2008] Se trata de una doble muestra de agua. Una subterránea utilizada para consumo humana en la que se determinó ^{226}Ra vía equilibrio secular y una segunda de agua potable trazada con ^{131}I .

[IAEA, 2008] En este ejercicio lanzado en 2008, la IAEA reparte seis muestras de las que en sólo una de ellas, la número 6 (IAEA-434, fosfoyeso), se nos piden los emisores naturales ^{230}Th , ^{210}Pb y ^{226}Ra . Esta muestra procedía de una planta industrial de Polonia (Gdansk). Con esta muestra, se ha querido llevar a cabo un ejercicio en el que corroborar la situación de equilibrio secular realizando una serie de medidas.

Se trasvasa del contenedor en el que viene empaquetada a una geometría Petri, se sella e inmediatamente se pone a medir. Tras 24 horas se para la medida, se guarda y se inicia una segunda medida de otras 24 horas, así hasta completar los 30 días, generándose un grupo de resultados que deben ir aumentando en el tiempo hasta alcanzar el equilibrio del ^{226}Ra (a través del ^{222}Rn), con su descendencia. La Figura 3.47 muestra esta evolución de la que se pueden extraer varias conclusiones.

Tomaremos como referencia la emisión de 352 keV del ^{214}Pb no afectada de coincidencias como ha quedado visto en este capítulo y la emisión de 295 keV estaría afectada de un factor que corrige por summing-in un 1% con lo que los resultados mostrados en negro en esa figura, tendrían que bajar esa pequeña fracción, acercándose aún más a los de la emisión de 352 keV. Se observa que ya en el primer día con 710

Bq/kg se tiene el 91% del ^{226}Ra finalmente medido, lo que nos da idea que en esta matriz, el gas Rn no se ha perdido mucho en el proceso de trasvase, por lo que podemos pensar que se encuentra en su gran mayoría dentro de la matriz. De hecho, con las incertidumbres mostradas a $1\text{-}\sigma$, no podemos distinguir claramente entre el resultado del primer día y del día 30.

Este grupo de resultados nos indican que en caso de necesidad urgente de medida y tratándose de muestras con matrices similares, no sería necesario esperar varias semanas a que se alcanzara el equilibrio secular en esa parte de la serie del ^{238}U , observando incluso que 1 semana después del envasado y sellado, más del 97% del ^{226}Ra está presente a través de su descendencia.

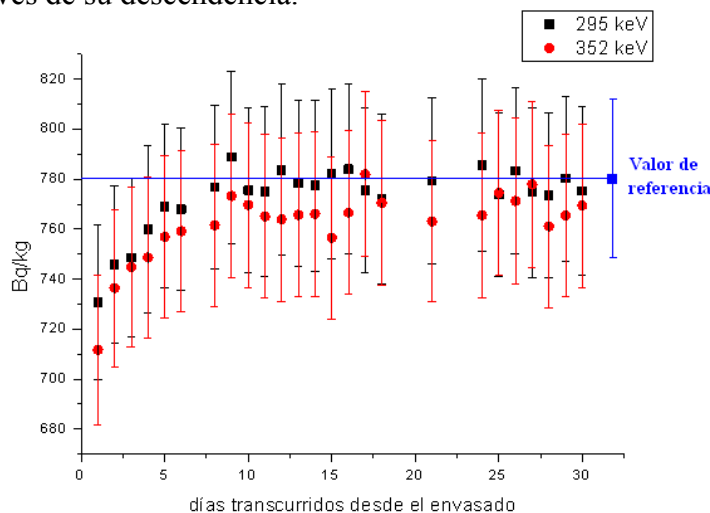


Figura 3.47 Verificación experimental del equilibrio secular para el ^{226}Ra y su descendencia en la muestra de fosfoyeso IAEA-434.

[CSN/CIEMAT, 2009] La matriz objeto de estudio es un fosfoyeso recogido en 2008 en las balsas de este material que la empresa Fertiberia tiene en Huelva. Inicialmente a pH 2,6 debido a restos de sulfúrico procedente del proceso industrial, el material se lixivia con agua hasta tener un pH 6,7 y tras secado se tamiza con luz $125\mu\text{m}$. Se nos pide la determinación de emisores naturales gamma como son: ^{230}Th , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{234}Th

[CSN/CIEMAT, 2010] En esta ocasión, cenizas de alimentos procedentes de 5 puntos de nuestra geografía fueron homogeneizadas. A los radionucleidos naturales se añadieron algunos artificiales pero siempre en niveles bajos de actividad. Se nos piden naturales de ambas series radiactivas: ^{230}Th , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{234}Th , ^{228}Ra , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{40}K , ^{137}Cs y ^{60}Co .

[CSN/CIEMAT, 2011] En esta campaña, un agua desionizada y fortificada tanto con radionucleidos naturales como artificiales ha sido repartida pidiendo: ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{137}Cs y ^{60}Co .

Los siete ejercicios descritos anteriormente se verán ampliados con dos más próximamente. Uno sobre matriz de suelo en 2012 organizado por el CSN/Ciemat y un segundo ejercicio de Intercomparación de la IAEA en este 2013 al que recientemente acabamos de enviar otra tanda de resultados.

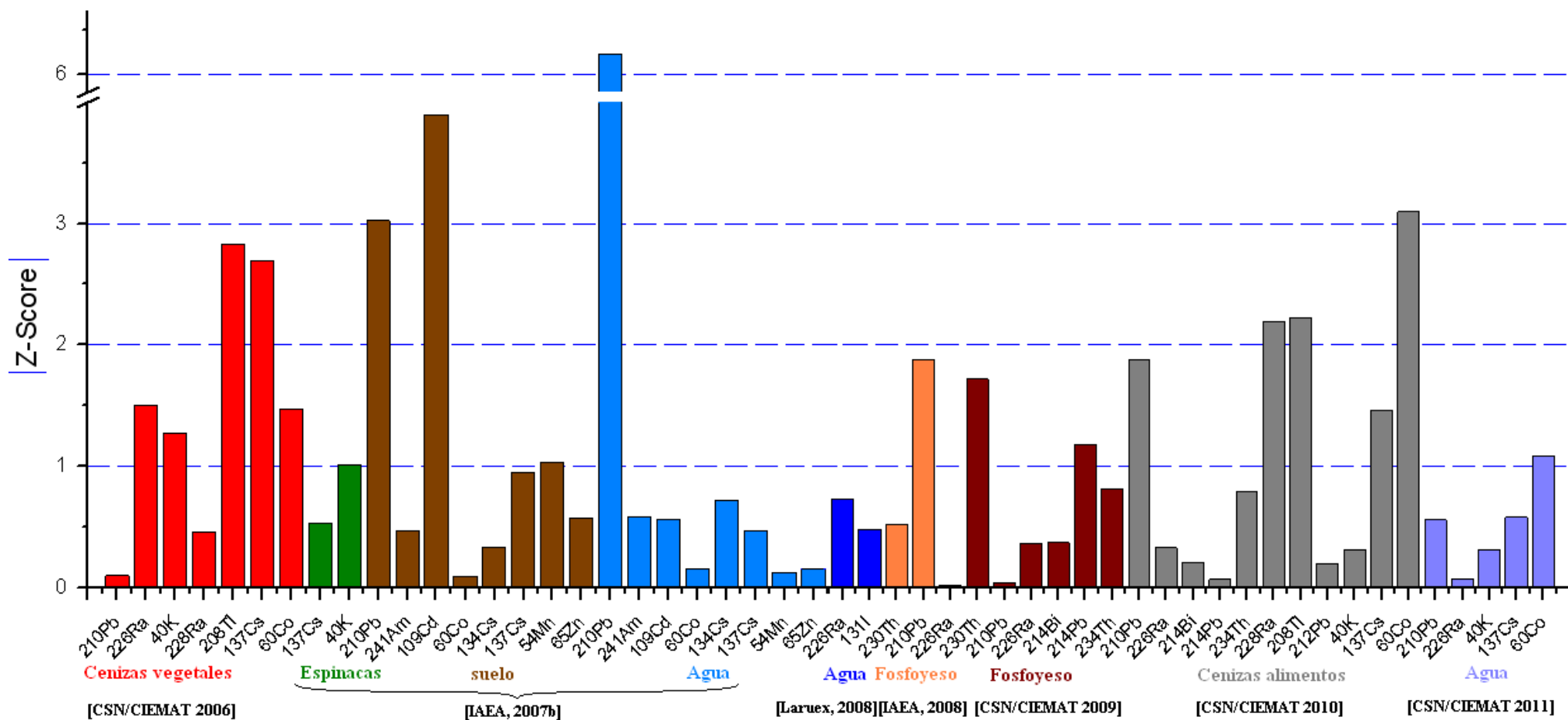


Figura 3.48 Resultados de Z-score en los ejercicios de intercomparación nacionales/internacionales en los que se ha participado desde 2006 hasta 2011

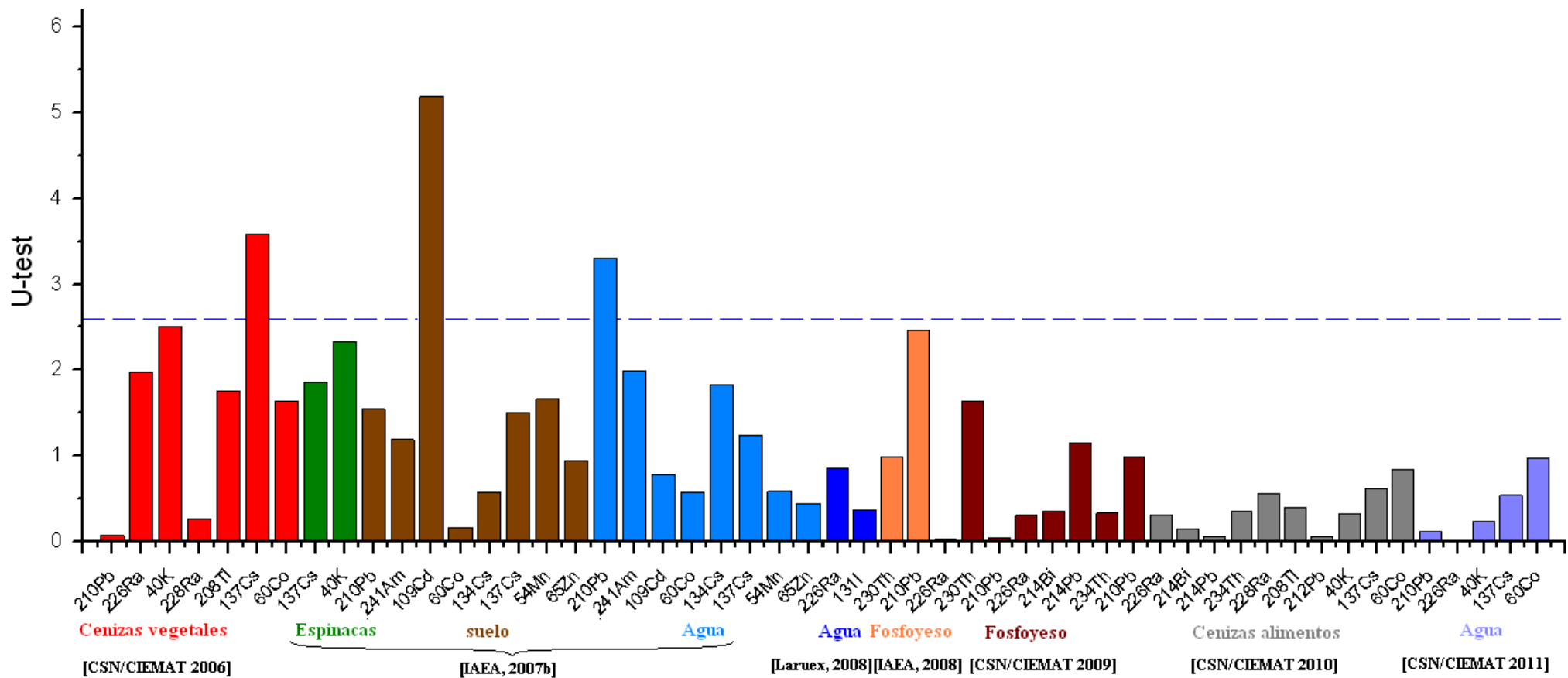


Figura 3.49 Resultados del U-test en los ejercicios de intercomparación nacionales/internacionales en los que se ha participado desde 2006 hasta 2011.

CAPÍTULO 4

ESPECTROMETRÍA ALFA

- 4.1 Introducción
- 4.2 Interacción de la radiación alfa con la materia
- 4.3 Detectores en espectrometría alfa
 - 4.3.1 Detectores PIPS
 - 4.3.2 Sistema Alpha analyst
- 4.4 Respuesta de un detector ante una fuente radiactiva
- 4.5 Calibración de un sistema de detección alfa
 - 4.5.1 Calibración en energía
 - 4.5.2 Calibración en eficiencia
 - 4.5.3 Rendimiento químico
 - 4.5.4 Actividad Mínima Detectable en espectrometría α
- 4.6 Radioquímica de U, Th y Po.
 - 4.6.1 Etapa de preconcentración
 - 4.6.2 Etapa de separación
 - 4.6.3 Etapa de preparación de fuentes
- 4.7 Digestión asistida con microondas.
 - 4.7.1 Principios de la digestión en atmósfera cerrada con microondas
 - 4.7.2 Sistema digestor

Otra técnica radiométrica complementaria en muchas ocasiones de la espectrometría gamma es la espectrometría alfa. Dada la naturaleza de este tipo de radiación ionizante, en su correcta medida es necesario aislar los radionucleidos de interés, lo que implica la realización de procesos radioquímicos que lleven a cabo esta tarea. Adicionalmente, se deben generar fuentes de medida lo más delgadas posibles de cara a evitar la autoabsorción en la propia fuente ayudando así a mejorar la resolución de los espectros obtenidos.

En este capítulo se presenta una introducción a la metodología seguida en este trabajo en espectrometría alfa y que ha sido necesaria aplicar para la caracterización radiométrica de isótopos de U, Th y Po en un amplio espectro de matrices.

4.1 Introducción

Atendiendo al grupo A.2 de la Figura 2.1 (partículas cargadas pesadas), una posible vía de desexcitación de núcleos inestables es la emisión de **partículas α** (núcleos de ${}^4\text{He}$) cuya probabilidad de decaimiento está gobernada por la penetración de la barrera de potencial del núcleo. La emisión de una partícula α viene expresada por la ecuación 4.1:



Donde X e Y son el elemento inicial (padre) y final (hijo) respectivamente. Los primeros en explicar teóricamente este proceso fueron Gamow y Condon así como Gurney mediante efecto túnel de la partícula α a través de la barrera de potencial del núcleo. En cada emisión alfa, la transición entre el estado inicial y final del núcleo viene caracterizada por un valor fijo de energía (valor Q) que será compartida entre la partícula alfa y el retroceso del núcleo emisor. La partícula alfa aparecerá con la energía $Q(A-4)/A$ lo que para núcleos con $A \sim 200$ implica que tendrá una energía del 98% de Q de forma que aunque la energía de retroceso del núcleo hijo sea baja, puede ser suficiente para arrancarlo de su posición en el sólido (este hecho está relacionado con la contaminación que se puede llegar a producir en las cámaras de detección α , como se mostrará más adelante). No es casualidad que la mayoría de emisiones alfa con las que trabajamos estén comprendidas entre 4 y 6 MeV pues a mayor energía, mayor probabilidad de atravesar la barrera de potencial teniendo entonces mayor probabilidad de emisión y, consecuentemente, menor periodo de semidesintegración [Knoll, 2000].

Otra posible vía de desexcitación dentro del grupo A2 de la Figura 2.1 será la **fisión espontánea** en la que un núcleo pesado se dividirá en dos fragmentos más ligeros (con la liberación de algunos neutrones entre dichos fragmentos, lo que provoca que este tipo de radiación aparezca de nuevo nombrada en el apartado B.2 de la Figura 2.1). No obstante, dada la gran barrera de potencial que deben superar estos estados excitados nucleares para que ocurra este proceso, la fisión espontánea no será un proceso significativo salvo para algunos isótopos transuránicos de masas muy elevadas. Aún así, en la mayoría de los transuránicos también se producen emisiones α , que tendrán mayor probabilidad de ocurrir que la fisión espontánea. Sirva de ejemplo el ${}^{252}\text{Cf}$, típico ejemplo de fisión espontánea, donde 1 μg de este isótopo emitirá $1.92 \cdot 10^7$ partículas α frente a $6.14 \cdot 10^5$ fisiones espontáneas por segundo, o sea, un factor 30 a 1.

4.2 Interacción de la radiación alfa con la materia

En general, el paso de partículas cargadas a través de la materia vendrá caracterizado por la pérdida de energía o por la deflexión respecto de su dirección incidente. Estos efectos son principalmente el resultado de dos procesos de naturaleza electromagnética:

- a) Colisiones inelásticas con los electrones atómicos del medio que atraviesan
- b) Dispersión elástica por parte del núcleo

En cuanto al primero, se tienen secciones eficaces del orden de $\sigma \sim 10^{-17} - 10^{-16} \text{ cm}^2$ donde la partícula transfiere energía al átomo dejándolo excitado o ionizado. El primer caso implica que el electrón, vía atracción coulombiana, siente a la partícula α de forma que el impulso adquirido lo lleva a otra capa electrónica del átomo en el que se encuentra

(excitación), mientras que si el impulso adquirido por el electrón es tal que abandona el átomo, hablaremos de ionización. No obstante, la cantidad de energía transferida en cada interacción de este tipo es muy pequeña en relación a la energía cinética total de la partícula, pero la materia condensada es tan densa, que habrá un enorme número de colisiones por unidad de longitud macroscópica recorrida, perdiendo sustanciales cantidades de energía. De hecho, la distancia característica que puede atravesar una partícula alfa en un medio material es del orden de 10^{-5} m mientras que para la radiación gamma es del orden de 10^{-1} m [Knoll, 2000]. Sirva como ilustración las distintas simulaciones generadas con el programa SRIM (del inglés **S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter) para 5.000 partículas alfa según se muestran en la Figura 4.1 donde se representa en el eje x la profundidad alcanzada (llamada rango o alcance, definidos con más detalle en páginas sucesivas) de un haz de partículas α para 1, 4, 8 y 15 MeV incidiendo en un medio compuesto por aire en condiciones normales de presión y temperatura.

A modo de breve descripción diremos de SRIM que es un paquete de software relativo al cálculo de rangos y frenado de iones en la materia con una contrastada experiencia en este campo de la física nuclear desde sus primeras versiones en 1985 [Ziegler et al, 1985], siendo actualizado aproximadamente cada seis años y cuya última versión ha salido en 2013. Se trata de un software de libre difusión que se puede obtener desde WWW.SRIM.Org y cuenta con más de 700 citaciones científicas al año, siendo contrastado con unos 27.000 datos experimentales [Ziegler et al, 2010].

De simulaciones análogas a las mostradas en esta figura, en el rango energético de 3 a 6 MeV (que es donde se encuentran la totalidad de los emisores α que aparecen en este trabajo), las partículas α alcanzan entre 13 y 36 mm en aire, lo que nos da una tasa aproximada de 6 mm de rango por cada MeV que tenga la partícula.

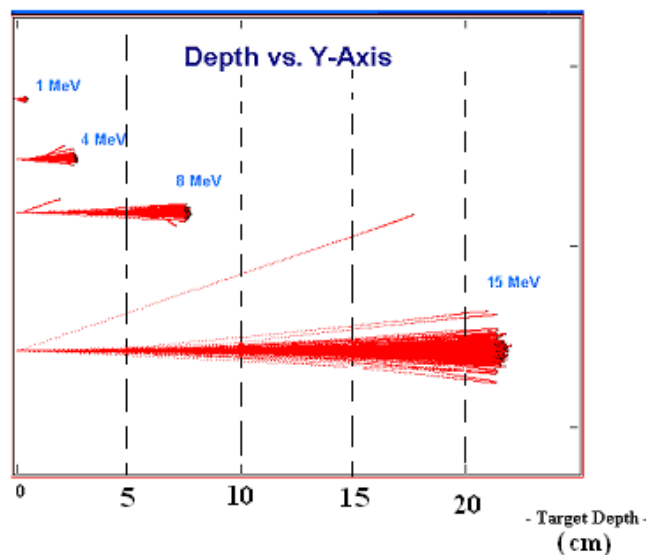


Figura 4.1 Simulación del recorrido de un haz de partículas alfa a distintas energías en aire (T=20°C, P=760 Torr, Humedad relativa 50%) mediante el código SRIM 2013.

Estas interacciones inelásticas se dirán “suaves” si las cantidades de energía son pequeñas de forma que el átomo quede excitado o se dirán “interacciones duras” si la energía implicada es tal que causa la ionización del átomo. En ocasiones, estas últimas son tales que el electrón generado es capaz de llevar a cabo una ionización secundaria

(estos electrones de “alta energía” se suelen denominar rayos- δ). Como el número de colisiones inelásticas es muy grande, la fluctuación en la pérdida de energía total será pequeña, de forma que se podrá trabajar con el promedio de la energía perdida por unidad de longitud ($-dE/dx$), comúnmente llamado *poder de frenado* (del inglés stopping power). Concepto inicialmente estudiado por Bohr mediante argumentos clásicos y más tarde, mediante mecánica cuántica por Bethe y Bloch, ecuación 4.2.

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z z^2}{A \beta^2} \left[\text{Ln} \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right] \quad (4.2)$$

Donde las constantes son: N_a número de Avogadro, r_e radio clásico del electrón, m_e masa del electrón y c la velocidad de la luz en el vacío. Caracterizando al medio por el que viaja la partícula tenemos: ρ su densidad, Z número atómico, A peso atómico e I el potencial medio de excitación (obtenido semi-empíricamente y mostrado en la ecuación 4.3) y caracterizando a la partícula incidente: z la carga en unidades de e , v su velocidad, $\beta=v/c$, $\gamma=1/\sqrt{1-\beta^2}$ y W_{max} la máxima transferencia de energía en una colisión simple. De los dos últimos términos de la ecuación 4.2, δ recoge la corrección por densidad y C la corrección por capa, (ambos parámetros se obtienen semi-empíricamente) y vienen dados por funciones que a su vez dependen de otros parámetros [Leo, 1987].

$$I = \begin{cases} 12Z + 7 \text{ eV} & Z < 13 \\ 9,76Z + 58,8 Z^{-0,19} \text{ eV} & Z \geq 13 \end{cases} \quad (4.3)$$

En cuanto a la dispersión elástica por parte del núcleo, si bien ocurre con cierta frecuencia, no lo hace tan frecuentemente como las colisiones con electrones, transfiriendo muy poca energía en estas colisiones ya que la diferencia en masa entre los núcleos de la mayoría de los materiales y la partícula incidente es grande (para el caso concreto de partículas alfa sobre un blanco de H, este efecto es algo más relevante, pero no será nuestro caso).

Rango o alcance de una partícula alfa (*particle range*).

Supongamos un haz monoenergético y colimado de partículas α que incide en un medio material de distintos espesores tras el cual se sitúa un detector. Para espesores pequeños, el efecto que se observa es que la inmensa mayoría de las partículas lo atraviesan pese a que pierden parte de su energía incidente, no se observa atenuación en el haz. Incrementando el espesor del material, se llega a un punto en el que empiezan a perderse cuentas, el cociente I/I_0 ya no vale la unidad. Esta experiencia queda recogida en la Figura 4.2 donde I es el número de partículas detectadas tras atravesar el espesor t de material e I_0 es el medido sin el material.

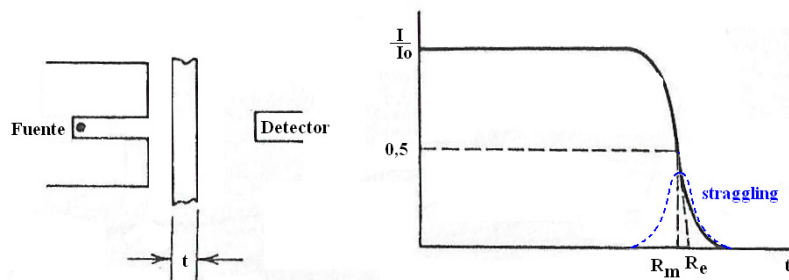


Figura 4.2 Experimento de transmisión de partículas α con parámetros característicos.

En esa figura, se define el *rango medio* (R_m) como el espesor que reduce a la mitad las partículas incidentes ($I/I_0=0,5$). El *rango extrapolado* (R_e) se obtiene extrapolando linealmente mediante la tangente al punto del rango medio hasta cero. Otro parámetro representado es el *ensanchamiento del rango* (traducido del inglés range straggling), definido como la fluctuación en el camino producido para partículas individuales de la misma energía inicial. Dado que hay una alta estadística en estos eventos, se obtiene en primera aproximación una distribución gaussiana [Leo, 1987] de este parámetro.

4.3 Detectores en espectrometría alfa

En la detección de partículas cargadas, el Si es el material semiconductor más ampliamente usado, pues permite trabajar a temperatura ambiente y está ampliamente disponible. Los conceptos teóricos básicos sobre este tipo de detectores semiconductores se encuentran en el Apéndice 1.

A modo de resumen, diremos que los detectores de semiconductor usados en espectrometría alfa están constituidos por una unión p-n de un mismo semiconductor que suele ser silicio dopado, siendo p la región con huecos libres como portadores de carga (región *aceptora*), y n la región con electrones libres (región *donadora*). En esta unión se forma espontáneamente una zona exenta de portadores de carga libres denominada *zona reducida o de deplexión* siendo la adecuada para la detección de una partícula alfa que la atraviese, perdiendo ésta toda su energía en ella y creando un número de pares electrón-hueco proporcional a la energía cedida. Además, se somete el detector a una diferencia de potencial con el fin de recoger estas cargas creadas y a la vez ensanchar la zona de deplexión con lo que se aumenta el volumen activo del mismo. Evidentemente, para asegurarnos que la partícula deje toda su energía, la zona de deplexión debe ser superior al rango de la partícula.

En este punto hemos realizado una serie de simulaciones (Figura 4.3) donde se aprecia la profundidad de haces de partículas α a distinta energía en un blanco de Si. Se observa que en nuestro caso, donde trabajaremos con partículas en el rango de 3-6 MeV, nunca alcanzarán profundidades mayores a 35 μm en este material. Adicionalmente, se observa en la tabla adjunta a la Figura 4.3 un rango radial que oscila entre el 6% (a 1 MeV) y el 3% (para 6 MeV) del rango longitudinal, lo que indica que a bajas energías la dispersión radial es mayor y que, según vamos subiendo en energías de partículas α incidentes, la deposición de energía se desvía cada vez menos respecto de la dirección del haz incidente.

Se observa un comportamiento de orden 2 en este rango energético, que cuadra con lo que cabría esperar según [Leo, 1987] donde, tras integrar la ecuación 4.2 y para bajas energías (rango 1-100 MeV), cabe esperar que $R_e \sim T^2$ donde T es la energía cinética de la partícula incidente (mejores ajustes dan $R_e \sim T^{1,75}$ [Bethe, 1953]).

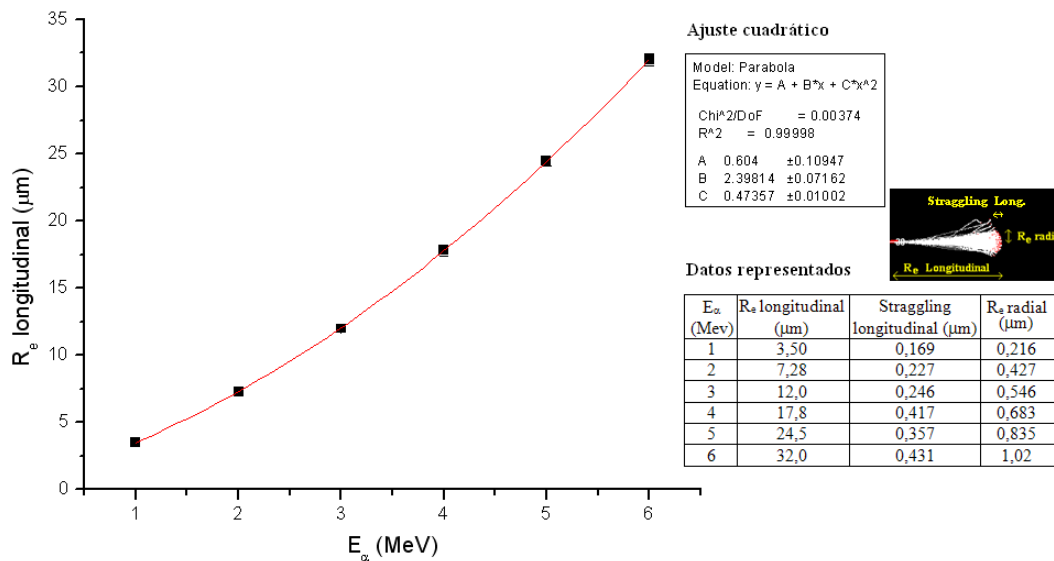


Figura 4.3. Rangos (R_e longitudinal) de distintos haces α en Si. Se acompaña el straggling longitudinal así como el radio de dispersión (R_e radial). También se añade tabla de datos simulados y ajuste cuadrático.

Dependiendo del tipo de unión p-n que tengan, se pueden diferenciar distintos tipos de detectores alfa: Detectores de Unión Difusa (Difused Junction, DJ), de Barrera de Superficie (Silicon Surface Barrier, SSB), y de Implantación Iónica (y dentro de éstos los PIPS, Passivated Implanted Planar Silicon). Una descripción más detallada de cada subtipo de detector semiconductor se puede encontrar en [Knoll, 1989].

Entre las características de los detectores PIPS, que serán los que usemos en nuestras medidas, podemos destacar las siguientes [Vioque, 2002]:

- Los contactos se obtienen con iones implantados formando uniones delgadas y precisas.
- Delgada ventana de entrada del detector, menor que la de detectores SSB y DJ, con lo que se contribuye a una mejor resolución.
- Materiales robustos que permiten ser manipulados permitiendo ser limpiados en casos de contaminación superficial.
- Menores corrientes de pérdida del orden de 0,1 a 0,001 veces la que presentaban los SSB y los DJ, así como un menor ruido electrónico.

4.3.1 Detectores PIPS

El tipo de detector que hemos empleado en nuestro laboratorio para la medida de isótopos de U, Th y Po es un detector de silicio de implantación iónica de la marca Canberra (Figura 4.4). Modelo A450-18AM lo que implica que presenta una superficie activa de 450 mm² y una resolución certificada de 18 keV para la emisión de 5,49 MeV del ²⁴¹Am. Dicha resolución se calcula para la energía de la emisión alfa de mayor intensidad del ²⁴¹Am a una distancia entre la muestra y el detector de 15 mm, aunque este valor se obtiene en fábrica no mediante una fuente del citado radionucleido, sino usando un generador de pulsos asociado a la electrónica, para evitar así la posible contaminación del detector.



Figura 4.4. Gama de detectores PIPS de Canberra y medidas externas en mm del modelo de detector usado en este trabajo (de la serie A en este fabricante).

El productor de estos detectores [Canberra, 2013] garantiza un espesor activo mínimo de 140 μm lo cual está muy por encima de los valores de rango mostrados en la Figura 4.3 comprobando que el 100% de las partículas en el rango energético de interés, son frenadas y recogidas en el detector, por lo que la eficiencia intrínseca de estos detectores se puede aproximar al 100%. Otra característica del detector es que presenta un fondo extremadamente bajo, según su fabricante, menor a 5,4 cuentas/día en la región energética de interés. La tensión de polarización aplicada al detector es de 40 V, valor recomendado por el fabricante. Un valor inferior en dicha polarización conlleva la disminución de la zona de deplexión.

El detector se encuentra situado en una cámara de detección opaca a la luz para evitar el fenómeno de fotoluminiscencia. Por otra parte, es necesario alcanzar cierto grado de vacío en el interior de la cámara que permita que lleguen las partículas alfa al detector sin que pierdan energía en el camino. Ahora bien, este vacío no debe ser un vacío excesivo ya que cada partícula alfa va acompañada del movimiento de un núcleo de retroceso, pudiendo introducirse este último en el detector y seguir emitiendo partículas si es radiactivo, dejando contaminado de esta forma el detector. Un pequeño grado de vacío no afectará de forma sustancial a la pérdida de energía de las partículas alfa emitidas y minimizará la llegada de núcleos de retroceso al detector [García-Tenorio, R. et al., 1986]. Con ambas premisas, la presión de trabajo en las cámaras suele oscilar entre 0,5 Torr y 0,05 Torr. Una simulación con SRIM que pone de manifiesto la importancia en el grado de vacío de la cámara se puede ver en la Figura 4.5.

La forma de introducir los datos sobre el blanco (*target*) en SRIM se lleva a cabo mediante la composición y densidad del medio. Para simular el vacío supondremos que está formado sólo por aire seco y que no hay vapor de agua en el interior de las cámaras donde se trabaja a 0,05 torr de presión, lo que lo clasifica como vacío de grado medio. Así configurado, simulando tanto en aire como en vacío (y también a distintas energías de haz a 4 y 15 MeV) con SRIM 2013 se aprecia la dispersión radial que se produciría en caso de no llevar a cabo un determinado grado de vacío (sobre todo a 4 MeV). Evidentemente, al subir a 15 MeV la dispersión radial en aire disminuye tal y como se aprecia en esa figura.

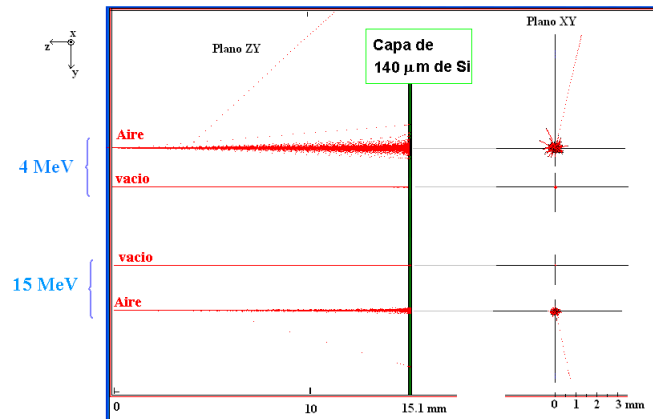


Figura 4.5 Simulación del recorrido de partículas alfa a distintas energías en 1,5 cm de aire (P=760 Torr, 50% Humedad relativa y 18°C) y en 1,5 cm de vacío grado medio (P=0,05 Torr, 0 % Humedad relativa y 18 °C) seguidas de una capa de Si del tamaño del espesor activo en el detector PIPS usado en este trabajo.

4.3.2 Sistema Alpha Analyst

El detector se encuentra instalado en una cámara (Figura 4.6) que forma parte de un conjunto ampliable de hasta 12 unidades en un sistema que se denomina Alpha Analyst donde se integra toda la cadena electrónica (preamplificador, fuente de tensión, amplificador, ADC y MCA) y, tras instalar y configurar el sistema (Alpha Analyst Control Software), se controlan todos los parámetros asociados a una medida alfa, así como la adquisición y el posterior análisis de espectros alfa mediante el software Genie 2000 también usado en espectrometría gamma.

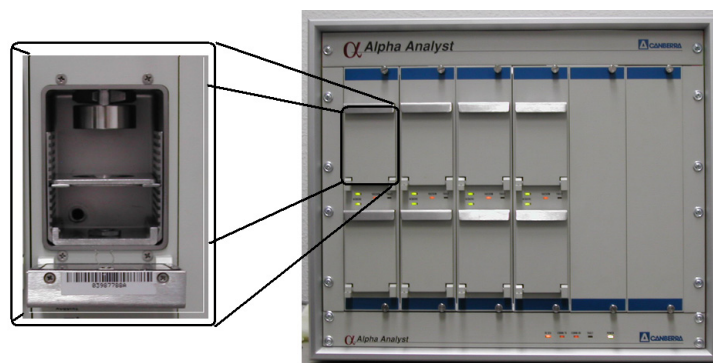


Figura 4.6 Imagen del detector (izquierda) instalado en una de las 8 cámaras disponibles del sistema Alpha Analyst (derecha) donde hay posibilidad de alojar hasta 12 detectores

En cuanto al Alpha Analyst diremos que se trata de un instrumento de 52,1 x 43,8 x 65,4 cm de dimensiones y peso 63,5 kg (caso de estar equipado con doce detectores) equipado con 6 módulos dobles (12 cámaras en total) donde se controla el vacío en cada módulo de manera independiente. Cada cámara está realizada en acero especial de bajo fondo y cuenta con un soporte que admite muestras de hasta 51 mm de diámetro y se pueden situar desde 1 hasta 45 mm de distancia muestra-detector. Incluye fuentes de tensión que pueden polarizar el detector en un rango de 0-100 V con incrementos de 1 V (si bien el voltaje aconsejado por el fabricante es de 40 V) a la par que se controla el vacío que se hace en cada cámara. Este vacío se controla en tiempo real durante la

medida de forma que existe un interruptor que despolariza el detector en caso de que se pierda el vacío en la cámara (si supera los 75 torr); de esta forma también monitorea las pérdidas por fugas en el detector. Por otro lado, el sistema implementa una memoria intermedia para retener los datos en tiempo real, lo que hace que una pérdida de suministro eléctrico puntual, no suponga la pérdida del espectro que en ese momento se está tomando. Esta característica es especialmente útil ya que los espectros que se miden oscilan en torno a los 3 días en promedio. Un ejemplo de cómo configurar los distintos parámetros se muestra en [Vioque 2002].

En nuestro laboratorio, existen cuatro módulos con 8 detectores instalados y operativos. Con el fin de evitar posibles cruces de contaminaciones debidas a los núcleos de retroceso entre unos elementos y otros, se disponen de: 4 detectores/cámaras exclusivos para medidas de isótopos de U (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U), 2 para Th (^{232}Th y ^{230}Th) y otras 2 para la medida de Po (^{210}Po).

4.4 Respuesta de un detector α ante una fuente radiactiva

Teóricamente, si atendemos a la física elemental que se ha descrito para la emisión y la detección de las partículas alfas de una determinada energía, deberíamos encontrar idealmente un espectro discreto en un único canal que recogiese una única energía con la que se emiten dichas partículas alfa. Sin embargo, distintos fenómenos contribuyen a que el espectro no sea discreto sino que se obtenga una figura ancha en varios canales y con forma asimétrica. Estos efectos son:

- 1) Efecto de la dispersión nuclear debido a la colisión de las partículas alfa en el propio detector.
- 2) Efecto de las fluctuaciones asociadas al número de electrones-hueco que originan las partículas alfa en el **volumen activo** del detector.
- 3) Efecto producido por el ruido electrónico en el detector y por las fluctuaciones en el número de cargas que se generan en el paso de una partícula por él, al que hay que añadir los efectos del resto de la cadena electrónica asociada al sistema de detección.
- 4) Efecto de atenuación de la energía de las partículas alfa al atravesar la **zona muerta** y la ventana del detector.
- 5) Efecto de absorción de las partículas alfa en el espesor de la propia muestra y en el camino existente entre la fuente y el detector.

Con todos estos efectos, un espectro alfa típico se muestra en la Figura 4.7 donde el ensanchamiento de las líneas alfa es simétrico debido a los tres primeros efectos nombrados, mientras que la asimetría (que genera una cola a bajas energías y hace que se pueda desplazar incluso el máximo a energías inferiores), se asocia a los efectos de absorción y autoabsorción. Algunos autores [Steinbauer et al, 1994] [Martín Sánchez et al., 1994] muestran que la asimetría proviene esencialmente de la autoabsorción más que del efecto en la zona muerta del detector, que podría considerarse prácticamente como un efecto simétrico.

Lo ideal sería disminuir cada uno de estos efectos al mínimo, de forma que nos quede una resolución en energías lo más pequeña posible en los picos de cada espectro. No obstante, en el caso de los dos primeros efectos, nada podemos hacer pues son efectos

intrínsecos de la interacción de las partículas alfa con el material del detector. En cuanto al ruido electrónico, optimizando la cadena electrónica sí que podemos atenuar su contribución. La cuarta contribución dependerá del tipo de detector utilizado, pudiéndose disminuir su efecto al colocar las muestras de tal forma que las partículas alfa recorran el menor trayecto posible en la zona muerta del detector. Por último, la autoabsorción se puede optimizar depurando lo máximo posible el procedimiento radioquímico (teniendo especial cuidado en la electrodeposición, procedimiento detallado en el Apéndice 4). Un control adecuado en el grado de vacío de la cámara ayudará también en este sentido.

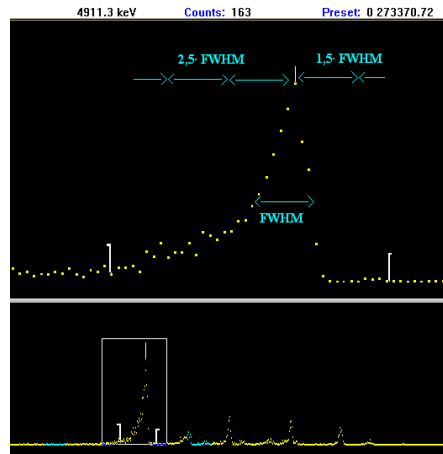


Figura 4.7 Ensanchamiento asimétrico típico en un espectro alfa. En [Holm, 1987] se recomienda que la integral se realice cubriendo desde 1,5·FWHM por encima del máximo hasta 2,5·FWHM por debajo para fuentes con buena resolución.

Desde un punto de vista geométrico, la distancia fuente-detector (Source to Detector Distance, SDD) tiene una importancia notable en la resolución ya que conforme esta distancia aumenta, las partículas que son realmente detectadas, atraviesan menores longitudes en la fuente y en la ventana del detector, sufriendo por lo tanto menos atenuación en la energía que poseen. Esto repercutirá en una mejora de la resolución del espectro, aunque al alejarla, también estaremos disminuyendo la eficiencia de detección. Por ello la distancia óptima a la que situar la fuente se debe fijar tras tener en cuenta ambas situaciones. En la medida de muestras ambientales por ejemplo, donde normalmente hay un bajo contenido radiactivo, debe tenderse a trabajar con altos valores en la eficiencia, para no tener un tiempo de recuento excesivamente largo, aunque ello provoque un ligero aumento en la resolución de los picos.

4.5 Calibración de un sistema de detección alfa

Análogamente a la ecuación 2.26 en espectrometría γ , planteamos el cálculo de la actividad de una muestra vía alfa según la ecuación 4.4 donde se observan algunos cambios respecto de la primera:

$$A(Bq) = \frac{N}{t \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot I \cdot R} \quad (4.4)$$

A es la actividad de la muestra, N el número neto de cuentas corregido del fondo que pudiese tener el detector, t el tiempo de medida, ε_{α} la eficiencia de detección en la

cámara/detector y dado que se necesita aplicar un procedimiento radioquímico sobre cada muestra, necesitamos introducir R, el rendimiento químico del elemento en cuestión. El tiempo t se obtiene de la propia medida e I está tabulada según indica la Tabla 4.1.

	Radionucleido	E (keV)	I (%)		Radionucleido	E (keV)	I (%)
Isótopos de U	^{238}U $T_{1/2}=4,468\text{E}+9$ a 3	4151 5 4198 3	20,9 27 79,0 27	Isótopos de Th	^{232}Th $T_{1/2}=1,405\text{E}10$ a 6	3947,2 20 4012,3 14	21,7 13 78,2 13
	^{235}U $T_{1/2}=7,038\text{E}+8$ a 5	4366,1 20 4397,8 13 4556 2 4596,4 13	17 2 55 3 4,2 3 5,0 5		^{230}Th $T_{1/2}=7,538\text{E}+4$ a 30	4620,5 15 4687,0 15	23,4 1 76,3 3
	^{234}U $T_{1/2}=2,455\text{E}+5$ a 6	4722,4 14 4774,6 14	28,42 9 71,38 16		^{229}Th $T_{1/2}=7340$ a 160	4814,6 12 4845,3 12 4901,0 12 4967,5 12 5053 2	9,30 8 56,2 2 10,20 8 5,97 6 6,6 1
	^{232}U $T_{1/2}=68,9$ a 4	5263,36 9 5320,12 14	31,55 23 68,15 23		Po	^{209}Po $T_{1/2}=102$ a 5	4883 2 4885 2
					^{210}Po $T_{1/2}=138,376$ d 2	5304,38 7	100

Tabla 4.1 Periodo de semidesintegracións (en años, a, o días, d), energías e intensidades de emisión de los isótopos alfa medidos en este trabajo. Obtenidas de [Chu et al, 1999].

El primer paso en el análisis de un espectro alfa consiste en identificar las emisiones encontradas en los espectros para después calcular correctamente N. Mirando la Figura 4.7 se observa la importancia de que los distintos picos estén en canales bien calibrados en energías, para así identificar esas emisiones en nuestro espectro que, a diferencia de un espectro gamma, estará formado por no más de 4 o 5 picos. Después se hace necesaria también una calibración en eficiencia del sistema de medida para tener ϵ y el cálculo de R se tendrá mediante el uso de trazadores internos. Estos tres procesos se describen a continuación.

4.5.1 Calibración en energía

Como el rango energético en el que vamos a trabajar se sitúa entre los 4 y 6 MeV, con el fin de realizar la calibración canal-energía en esta zona, se electrodeposita una disolución que contiene ^{239}Pu , ^{242}Pu y ^{243}Am en una plancheta circular de acero de 25 mm de diámetro.

Una vez optimizados los distintos parámetros de nuestro sistema de medida [Vioque, 2002] como son la tensión de polarización y el grado de vacío de la cámara, se realizó la medida de esta plancheta optimizando la ganancia de amplificación y obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 4.2.

En principio, un ajuste lineal describe perfectamente la respuesta con la energía de los espectrómetros alfa de nuestro laboratorio [García Tenorio, 1983] y aún variando la

distancia de las fuentes al detector en condiciones de vacío de 0,1 Torr, los máximos de los picos no sufren desplazamiento alguno en canales [Martinez Aguirre, 1990].

Radionucleido	E (keV)	I de emisión (%)	Canal
^{239}Pu	5105.5 8	11.5 8	501
	5144.3 8	15.1 8	507
	5156.59 14	73.3 8	509
^{242}Pu	4856.2 12	22.4 20	465
	4900.5 12	77.5 30	471
^{243}Am	5233.3 10	11.0 4	521
	5275.3 10	87.4 4	526

Tabla 4.2 Fuentes usadas para la calibración en energía y listado de canales encontrados en una de las ocho cámaras del Alpha Analyst. Las energías conjuntamente con sus errores (en cursiva) han sido extraídas de [Chu et al., 1999]

Si usamos la calibración en energías indicada, a la hora de obtener espectros de U (como se aprecia en la Figura 4.8 marcados en color verde), habría que extrapolar fuera de la zona de ajuste. Por este motivo, cuando se ha trabajado con espectros de U, lo que se ha hecho ha sido autocalibrar el correspondiente detector, tomando de partida la calibración inicial con Pu y Am.

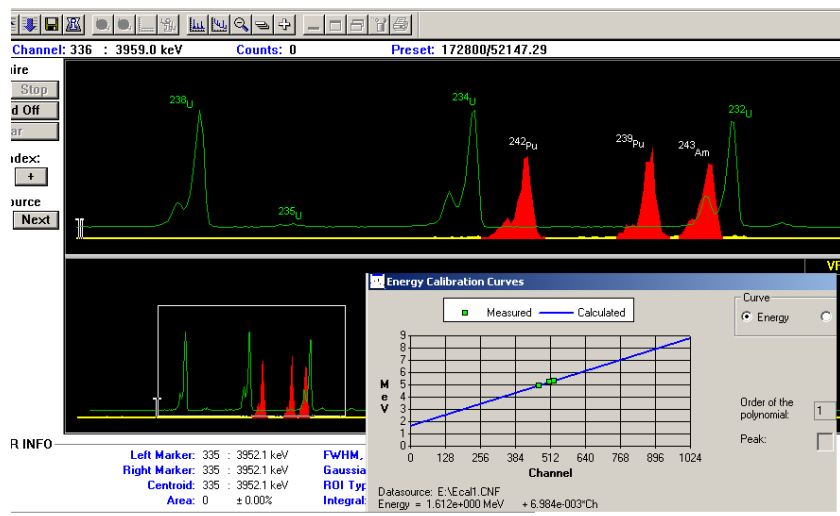


Figura 4.8. Espectro de calibración en energías con las fuentes usadas marcadas en rojo. Aparece un recuadro gris con la calibración dada por el software Genie2000.

En espectrometría alfa trabajamos con 1024 canales en vez de los 8192 con los que se trabajó en espectrometría gamma. En esta ocasión, dado que los espectros apenas presentan interferencias (ya que el fondo es ínfimo y los elementos son aislados químicamente), la calibración en energía no tiene que ser tan exhaustiva como en espectrometría gamma.

Una vez realizada la calibración en energía ya podemos identificar los radionucleidos presentes en las muestras analizadas. Seleccionando la región de interés (ROI) correspondiente, tendremos para cada emisión el valor de N (una vez corregido del

fonfo) en la ecuación 4.4. Para poder aplicar dicha ecuación, la siguiente calibración que tenemos que realizar es la relativa a la eficiencia (ϵ_α).

4.5.2 Calibración en eficiencia

Debido a que la física de la interacción radiación-materia de las partículas alfa sigue unos mecanismos distintos a las gammas, se deriva que la eficiencia intrínseca (la del propio detector) de detección en los detectores semiconductores PIPS, no va a presentar una dependencia con la energía en los rangos energéticos en los que nos encontramos. El hecho de que en el detector interaccionan todas las partículas que le llegan, dejando toda su energía, hace que dicha eficiencia intrínseca pueda suponerse prácticamente del 100%. Ahora bien, para la determinación de la eficiencia de recuento hay otros factores que deben ser tenidos en cuenta:

- Geométricos, aunque si las medidas se realizan siempre en las mismas condiciones, tendremos una influencia de este factor constante para cada detector.
- Factores de autoabsorción en la muestra, que en el caso de muestras electrodepositadas sobre una plancheta pueden considerarse despreciables.
- Factor de absorción, entre la muestra y el detector, esto es, en la trayectoria, que también pueden considerarse despreciables si se realiza, como es el caso, el vacío suficiente en las cámaras de detección.

Así pues, se simplifica bastante la tarea en el cálculo de la eficiencia de detección para espectrometría alfa respecto de la espectrometría gamma, pues este valor esperamos que dependa, a priori, de la geometría muestra-detector.

Se ha procedido a realizar la calibración en eficiencias con una muestra de ^{241}Am ($\alpha_1 = 5,378$ MeV y $\alpha_2 = 5,477$ MeV) de actividad certificada $274,5 \pm 1,0$ Bq, situando ésta a diversas distancias del detector. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 4.9. Ahora bien, inmediatamente, antes de realizar las correspondientes medidas surge la siguiente pregunta ¿cuál es la distancia a la que se debe colocar la plancheta respecto del detector?

En primer lugar, y basándonos en los resultados mostrados en la Figura 4.9 podría parecer conveniente situar la muestra lo más cercana posible al detector para obtener la mayor eficiencia posible. No obstante hay que tener presente la influencia de la distancia en la resolución de los picos observados el espectro ya que si acercamos demasiado la muestra, aumenta el ángulo sólido y la posible pérdida parcial de energía de las partículas alfa emitidas por la muestra al atravesar un mayor espesor de la ventana del detector, con lo que se ensanchan los picos. Además a distancias muy cercanas entre la muestra y el detector aumenta notablemente el riesgo de contaminación en él debido a la posible implantación de núcleos de retroceso. Así, la distancia escogida es consecuencia de un compromiso, habiendo quedado fijada en 5,5 mm. En concreto, en la segunda posición de todas las disponibles en la cámara de medida (ver Figura 4.6).

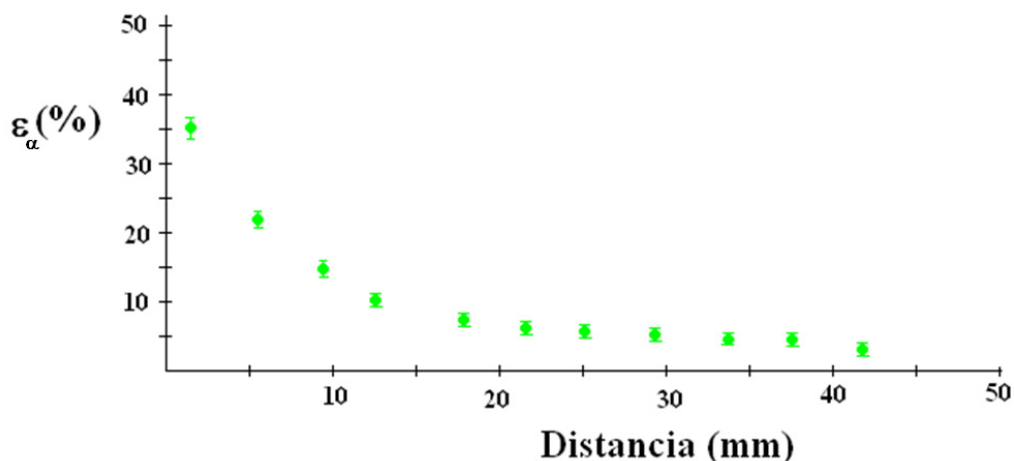


Figura 4.9. Variación experimental de la eficiencia con la distancia muestra-detector [Vioque, 2000].

Usando la ecuación 4.4 y despejando la eficiencia como incógnita, al conocerse la actividad de la muestra patrón de ^{241}Am se pueden determinar las eficiencias de cada una de las cámaras (R se supone 100% por no haber procedimiento radioquímico en esta medida). Estas eficiencias, determinadas para una distancia muestra-detector de 5.5 mm en las ocho cámaras del sistema Alpha Analyst se recopilan en la Tabla 4.3

Cámara	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
ε _α (%)	18,3±1,1	23,0±1,3	20,8±1,2	21,9±1,2	21,2±1,2	23,4±1,3	19,4±1,2	22,2±1,3

Tabla 4.3. Resultados experimentales en eficiencias de las cámaras alfa.

Si calculamos el factor geométrico (subtendido entre muestra-detector) que se encuentra tabulado en función de tres parámetros (radio de la plancheta, radio del detector y distancia entre ambos) en [García-León et al 1984], se comprueba que los resultados de eficiencia obtenidos se corresponden con la fracción de ángulo sólido subtendido por la muestra respecto del detector. Concretamente, para nuestras condiciones de medida (radio de fuente=11mm, radio de la ventana activa del detector=11.97mm y distancia entre ambos de 5,5mm) obtenemos una componente geométrica según se muestra en la Figura 4.10 cuyo valor interpolado se encuentra entre el 22 y 23%. Se corrobora así que prácticamente el 100% de las partículas que llegan al detector son detectadas en la mayoría de los detectores. De esta forma se verifica la suposición de que la eficiencia intrínseca de los detectores es muy cercana al 100%, y la nula influencia de los factores de autoabsorción en la muestra y de absorción en la trayectoria de las partículas alfa entre muestra y detector [Vioque, 2002]. No obstante, el detector de la cámara 1A (y en menor medida el de la 4A) presentan una eficiencia un 15% más baja que el factor calculado, lo que nos hace pensar que el detector no es tan eficiente como los demás (descartamos la autoabsorción en la muestra pues es la misma plancheta en todas las medidas y también es el mismo el grado de vacío en las cámaras).

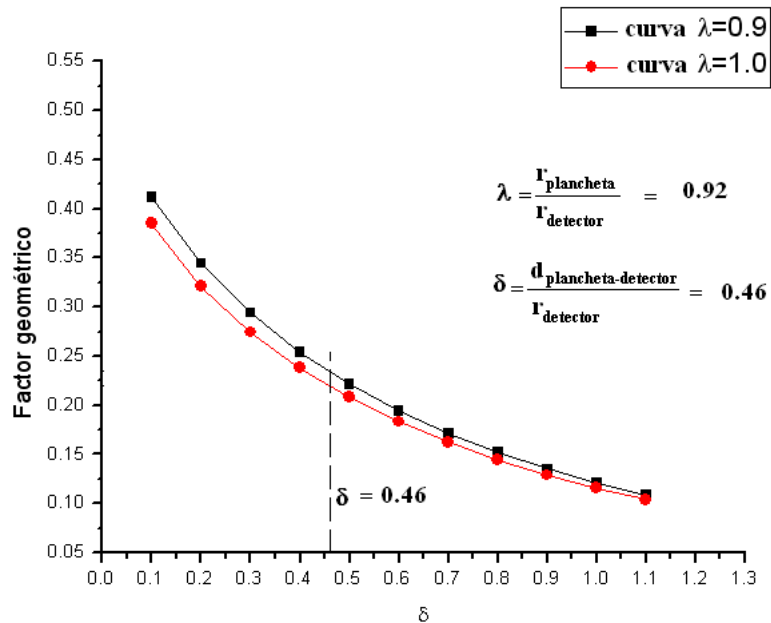


Figura 4.10 Interpolación en función de δ y λ [García-León et al 1984] como parámetros geométricos para obtener el factor geométrico subtendido entre plancheta y detector, expresado en tantos por 1.

4.5.3 Rendimiento químico

Existe un tratamiento previo en las muestras que van a ser medidas por espectrometría alfa en el que se procede al aislamiento de los radionucleidos de interés y a su deposición en finas láminas por electrodeposición, para una apropiada medida. En estos procesos químicos, una fracción de la cantidad de radionucleido o radionucleidos presentes originalmente en la muestra pueden no llegar a encontrarse finalmente depositados en la plancheta. Ello hace que inmediatamente surja la siguiente pregunta ¿Cómo podemos determinar el rendimiento del proceso químico aplicado?, o lo que es lo mismo, ¿cómo podemos determinar la fracción de la cantidad del radionucleido o radionucleidos de interés originalmente en la muestra analizada, que se encuentra finalmente en la plancheta a medir?

Para determinar el valor de esta fracción, se añade a la muestra (antes de aplicar el proceso químico) una cantidad conocida de un trazador que se comporte químicamente igual que el elemento que nos interesa en la muestra, asegurándonos de que lo añadido no se encuentre presente en ella. Así, cuando trabajemos en la determinación de los isótopos de U naturales, añadiremos una actividad conocida de ^{232}U a la muestra, para los isótopos de Torio el ^{229}Th y el ^{209}Po como trazador interno para el Po. Evidentemente, las energías de emisión de estos radionucleidos son tales que no interfieren con los ya existentes en la muestra (debido en parte, al poder de resolución de los detectores) (ver Tabla 4.1). En cuanto al Po, indicar que se puede usar como trazador el ^{208}Po [Zidan et al, 2001] si bien el ^{209}Po presenta varias ventajas sobre el ^{208}Po , lo que lo hace más interesante:

- i) la energía de emisión del ^{209}Po (4.88 MeV) está más alejada del ^{210}Po (5,30 MeV) que la del ^{208}Po (5,11 MeV) lo que hace que sea menos propenso a interferencias entre ambos emisores.

- ii) La forma de producción de este isótopo mediante la reacción $^{209}\text{Bi} (p, n) ^{209}\text{Po}$ hace que tenga una alta pureza.
- iii) El ^{209}Po ($T_{1/2}= 102$ a) tiene un periodo de semidesintegración mayor que la del ^{208}Po ($T_{1/2}=2,898$ a), aunque algunos autores alargan aún más la del ^{209}Po hasta los 128 a [Collé et al, 2007].

Así, si nos centramos por ejemplo en el U, al conocer en cada muestra la actividad añadida de ^{232}U y usando la ecuación 4.4 (con ϵ e I conocidos, y N obtenido del espectro) podemos despejar el valor de R que asumimos será idéntico siempre que no exista fraccionamiento isotópico para el resto de isótopos de uranio en la muestra, pues las técnicas químicas no distinguen entre ellos. Análogamente se haría para los isótopos de Th y de Po.

No obstante, el uso de trazadores internos permite determinar de una forma alternativa las actividades de los radionucleidos de interés sin utilizar el concepto de rendimiento químico. Este método es conocido como el método de *dilución isotópica* y se fundamenta en la determinación de la actividad del radionucleido problema a partir del cociente entre las cuentas determinadas en el espectro en el pico del trazador y en el pico del radionucleido, tal y como se detalla en la ecuación 4.5.

$$\left. \begin{aligned} A_i (Bq) &= \frac{N_i}{t \cdot \epsilon \cdot I_i \cdot R} \\ A_{\text{traz}} (Bq) &= \frac{N_{\text{traz}}}{t \cdot \epsilon \cdot I_{\text{traz}} \cdot R} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} t \quad \epsilon \quad R \\ \text{coinciden} \\ \text{para ambos} \end{array} \rightarrow \frac{A_i (Bq)}{A_{\text{traz}} (Bq)} = \frac{N_i \cdot I_{\text{traz}}}{I_i \cdot N_{\text{traz}}} \quad (4.5)$$

En la ecuación anterior el subíndice “i” representa al isótopo que queremos estudiar y el subíndice “traz” al trazador. Así obtenida, la concentración de actividad lleva asociada una menor incertidumbre que si se obtiene mediante la ecuación 4.4. Pero entonces, si podemos obtener la concentración de actividad obviando la eficiencia ¿para qué calibrar en eficiencia?. La respuesta es sencilla, la necesitamos para la obtención del rendimiento químico, pues este parámetro nos indica las pérdidas producidas en el tratamiento sufrido por la muestra. En nuestro laboratorio tenemos como criterio interno que rendimientos químicos inferiores al 30% implica descartar los resultados de actividad obtenidos, procediendo a repetir todo el proceso en la muestra cuando esto ocurre. En este sentido, nuestros resultados tras participar en ejercicios de interlaboratorios (como se muestra en el capítulo siguiente) se encaminan en esta dirección.

4.5.4 Actividad Mínima Detectable (AMD) en espectrometría α

En este contexto de trabajo, y según muestra el apéndice 3, en la Tabla A3.1, podemos calcular el valor de la AMD para nuestras condiciones de medida. Los valores (Tabla 4.4) para los isótopos de U, Th y Po en las cámaras del Alpha Analyst, se han obtenido suponiendo rendimientos químicos promedios del 50% para los distintos isótopos. La ecuación usada ha sido la A3.25 (para un 95% de nivel de confianza $K=1,645$):

$$AMD)_{Hartwell} = \frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} \left(K^2 + 2K \sqrt{N_B + \frac{N_B \cdot t_B}{t_T}} \right)$$

Es de destacar, que en este caso la AMD es en general tres órdenes de magnitud inferior a la de espectrometría gamma, debido en parte a los prácticamente nulos valores de fondo que presenta nuestro sistema espectrométrico.

Cámara	Radionúclido	t _B (s)	t _T (s)	ε	AMD _{hartwell} (mBq)
1A	²³⁸ U	148841	167953	0,18	0,97
	²³⁵ U	148841	167953	0,18	0,97
	²³⁴ U	148841	167953	0,18	1,52
1B	²³⁸ U	453759	865952	0,23	0,27
	²³⁵ U	453759	865952	0,23	0,23
	²³⁴ U	453759	865952	0,23	0,29
3A	²³² Th	148624	525051	0,21	0,25
	²³⁰ Th	148624	525051	0,21	0,42
3B	²³² Th	334421	400000	0,23	0,49
	²³⁰ Th	334421	400000	0,23	0,67
4A	²¹⁰ Po	444545	605253	0,19	0,41
4B	²¹⁰ Po	348016	384747	0,22	0,36

Tabla 4.4 Valores de AMD en algunas cámaras alfa

De esa tabla se pueden extraer varias conclusiones:

- Se puede ver cómo, con tiempos de medida menores a 200000s (Cámara 1A) se obtiene un AMD inferior al mBq y tiempos de medida superiores un factor 2 o 3 (Cámara 1B) disminuyen en ese mismo factor el AMD.
- Se observa una pequeña contaminación en el ROI del ²³⁴U de la cámara 1A.
- También hay algo más de fondo en la ROI del ²³⁰Th que en la del ²³²Th, derivado de la cercanía a la ROI del ²²⁹Th.

4.6 Radioquímica de U, Th y Po

Con todo lo visto hasta el momento, se puede obtener la actividad de un emisor alfa analizando su espectro de emisión. Pero en todo este proceso aún falta por describir una etapa muy importante ¿qué procedimientos hay que aplicar a cada muestra hasta dejar separados los radionucleidos de interés y depositados en una fina capa sobre una plancheta?. El apéndice 4 recoge los tratamientos radioquímicos con los que se ha trabajado en esta tesis si bien se han desarrollado varias novedades en este apartado que se describirán en detalle en el capítulo siguiente. El tratamiento radioquímico de actínidos aplicado se puede vertebrar en tres etapas: preconcentración, separación y preparación de fuentes.

4.6.1 Etapa de preconcentración

En esta etapa inicial hay que conseguir concentrar los elementos de interés desde un volumen inicial hasta un volumen final mucho menor. En el caso de matrices líquidas se

realiza mediante la precipitación de actínidos (Tabla A4.1), y para matrices sólidas una etapa previa de digestión que ponga todos los analitos en disolución (Tablas A4.2 y A4.3) seguida, igual que en líquidos, de precipitación de actínidos.

En cuanto a la digestión de muestras sólidas, se han aplicado técnicas de lixiviado y también se ha usado por primera vez en nuestro laboratorio un sistema digestor microondas, motivo que hace que dediquemos en el apartado siguiente una introducción sobre este tipo de técnica. Adicionalmente se ha puesto a punto por primera vez en nuestro grupo una técnica de disolución total para disolver muestras refractarias denominada *fusión alcalina*, que será descrita en detalle en el capítulo siguiente.

4.6.2 Etapa de separación

Una vez la muestra está disuelta en un pequeño volumen, tendremos que separar/aislar los elementos. En este sentido, varios procedimientos pueden encontrarse en la literatura: extracción solvente líquido-líquido, uso de columnas de intercambio iónico o mediante la aplicación de extracción cromatográfica entre otros [Prasada et al, 2006]. En nuestro grupo de investigación, con amplia experiencia en la extracción solvente líquido-líquido mediante Tributílfosfato (TBP) (Figura A4.1 del Apéndice 4) [Martínez-Aguirre, 1991], esta será la técnica usada en la mayoría de muestras en este trabajo. Recientemente en nuestro laboratorio [Lehritani, 2012] otra técnica de extracción cromatográfica ha sido puesta a punto mediante resinas UTEVA (Figura A4.2). Como ninguna de estas dos técnicas han sido puestas a punto por mí, se describen brevemente en el Apéndice 4, pero como usuario de ambas metodologías si que he participado directamente en una comparativa entre ambas [Lehritani et al, 2012] que se muestra en el capítulo siguiente.

4.6.3 Etapa de preparación de fuentes

En esta etapa final, tras tener por separado cada una de las fracciones que contienen los elementos de interés, se pretende conseguir fuentes delgadas que minimicen la autoabsorción en la propia muestra.

a) Fuentes de U y Th

Varios procedimientos se describen en la bibliografía para distribuir homogéneamente isótopos en una fina capa: evaporación usando solventes orgánicos [Lally et al 1984], coprecipitación de actínidos con tierras raras como Nd o Ce [Hindman, 1983], [Sill et al 1981] o mediante electrodeposición sobre discos metálicos [Hallstadius, 1984]. En nuestro caso, optamos por esta tercera vía tal y como se muestra en la Tabla A4.5. No obstante, algunos parámetros se han optimizado en la re-adaptación a nuestro laboratorio tal y como se muestra en el capítulo siguiente.

b) Fuentes de Po

La buena disposición bien conocida del Po por autodepositarse sobre superficies metálicas, hace que sea usada para una separación eficiente de otros emisores α . Así

que la deposición espontánea es la característica más común encontrada en la literatura para obtener fuentes delgadas de este elemento.

El medio donde se lleva a cabo será HCl 2M según se indica en la Tabla A4.6, si bien en la literatura se encuentran molaridades que van desde 0,1M [Blanchard, 1966] hasta 12M [Chen et al, 2001]. También las cantidades de ascórbico para reducir el Fe^{+3} a Fe^{+2} que se añaden oscilan entre los 0,05-0,2 g [Blanchard, 1966], [Martín y Blanchard, 1969]. Los tiempos de agitación también varían desde 1,5-24 h según distintos autores con una media de 5-6 horas a 80-90°C, y se usan planchetas de Ag, Cu o Ni. Por estos motivos en el capítulo siguiente hay un apartado dedicado a optimizar este procedimiento en nuestro laboratorio.

Indicar no obstante, que también la electrodeposición sobre planchetas de acero se ha usado para el Po. Con tiempos de 18 h según [Ordoñez-Regil y Iturbe, 1993] o hasta 5 h [Miura et al, 2000] sin que se hayan obtenido mejores resultados que con la autodeposición [Murray et al, 2007].

En todo momento durante los procesos de radioquímica, nunca se deben superar los 100°C para evitar la volatilidad de este elemento ya que presenta pérdidas a partir de esa temperatura [Martín y Blanchard, 1969] llegando a perderse el 90% cuando la temperatura sube a 300°C. No obstante, la pérdida puede variar según la forma química en la que se encuentre, por ejemplo, en complejos orgánicos y haluros es particularmente volátil perdiéndose por completo a 200°C [Mabuchi, 1963] o en calcinaciones en seco se empieza a perder en 100°C y desaparece por completo a los 800°C [Clearly y Hamilton, 1968].

4.7 Digestión asistida con microondas

Inicialmente, la puesta en disolución de muestras sólidas necesaria en la etapa de preconcentración según se ha mostrado en el apartado anterior, se ha llevado a cabo siempre en atmósfera abierta, esto es, mediante reactivos, agitación y calor actuando sobre la muestra bajo campana extractora en el laboratorio. Esta metodología conlleva procesos de varias horas y en ocasiones, sólo para llevar a cabo un lixiviado, sin llegar a disolver por completo según qué tipo de muestra. Por el contrario, la digestión vía microondas se ha mostrado rápida, altamente eficiente y con un consumo de reactivos mucho menor de la vía tradicional.

En esencia, la digestión se lleva a cabo cuando la muestra+reactivos se calientan tras absorber la energía de microondas, tratándose pues de un calor generado internamente, no aplicado desde el exterior. El que se lleve a cabo en vasijas cerradas, permite trabajar con altas temperaturas y presiones que generan altas tasas de reacción llegándose a descomponer potencialmente matrices muy complejas hasta una disolución total. Pasamos pues a describir brevemente la base teórica que subyace en este tipo de métodos.

4.7.1 Principios de la digestión en atmósfera cerrada con microondas

Las microondas se encuentran en el espectro electromagnético comprendidas entre los 300 MHz y los 300 GHz de frecuencia (o 0,1-100 cm en cuanto a longitud de onda), si bien la de los sistemas digestores es de 2450 ± 50 MHz calentando las sustancias directamente a través de dos efectos: polarización molecular y conducción iónica.

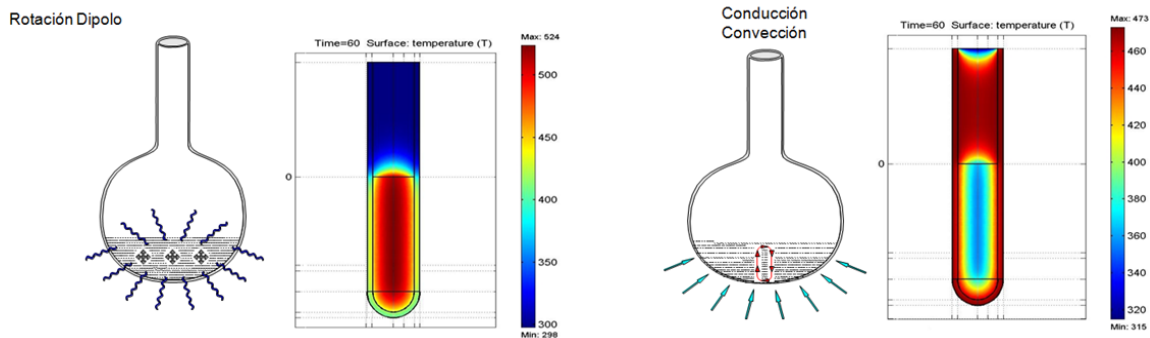


Figura 4.11 Temperaturas generadas por rotación de dipolos y conducción iónica en el interior de una vasija del microondas (izquierda) y mediante calentamiento convencional (derecha). Imágenes suministradas por Anton Paar.

Polarización molecular: Aquellas moléculas que contengan agua o ácido serán polares y bajo la acción del campo eléctrico de las microondas, estas moléculas se alinean y cambiarán sus direcciones de ánodo/cátodo a la velocidad de 2.450.000.000 veces por segundo de forma que generarán gran cantidad de calor mediante colisión y fricción. La efectividad es función del momento dipolar.

Conducción iónica: las moléculas de algunos ácidos inorgánicos disueltas en agua se ionizan formando iones que fluirán dando una corriente y generando una alta velocidad de fricción/colisión con las moléculas e iones que los rodean. De esta forma transforman la energía de microondas en energía calórica. La efectividad es función de la concentración.

En general durante la interacción de las microondas con la materia, cabe esperar tres tipos de comportamientos (Figura 4.12):

- a) conductores eléctricos, que reflejan las ondas electromagnéticas de su superficie, por lo que el material no se calienta por microondas, pero en respuesta a ellas los electrones que se mueven libremente por su superficie generan un flujo que puede calentar el material a través de un mecanismo calorífico de resistencia óhmica.
- b) materiales dieléctricos (aislantes), que son transparentes a ellas, por lo que no sentirán su presencia y no habrá generación de calor.
- c) materiales parcialmente dieléctricos y sustancias polares, que absorben la energía electromagnética que llevan las microondas.

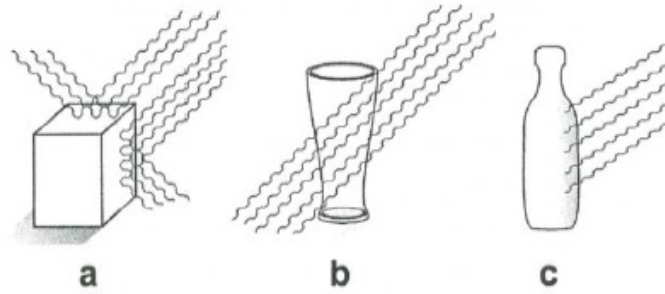


Figura 4.12 Comportamiento de distintos materiales ante las microondas.

Así que los valores de las constantes dieléctricas (ξ_r , que determinan la habilidad de una sustancia para almacenar carga) de los distintos materiales, están correlacionadas con el hecho de que un material absorba, y por tanto se caliente al ser sometido a microondas, o por el contrario no reaccione ante ellas. Estas constantes dieléctricas dependerán del estado de la sustancia, su temperatura, voltaje y frecuencia del campo eléctrico aplicado. En el caso de campos eléctricos oscilantes, la constante dieléctrica, ξ_r , pasa a denominarse permeabilidad eléctrica (ξ^*) [Metaxas, 1983], una magnitud compleja según muestra la ecuación 4.6 que mide la habilidad del material dieléctrico para absorber y almacenar energía potencial eléctrica.

$$\xi^* = \xi' - i\xi'' \quad (4.6)$$

Donde ξ' , la parte real, caracteriza la capacidad del material de ser polarizado por un campo eléctrico y por lo tanto, la habilidad de las microondas de propagarse por su interior. A bajas frecuencias este parámetro alcanzará su máximo que es ξ_r . La parte imaginaria ξ'' , denominado factor de pérdida, indica la capacidad del material de disipar energía es decir, la eficiencia de conversión de radiación electromagnética en calor, que alcanzará su máximo cuando la permitividad real disminuye gradualmente. Estos parámetros se usan para caracterizar materiales bajo la acción de campos de microondas definiendo la *tangente de pérdida* ($tg\delta$) según la ecuación 4.7 que será dependiente de la frecuencia y la temperatura.

$$tg\delta = \frac{\xi''}{\xi'} \quad (4.7)$$

A mayor tangente de pérdida, mayor conversión de energía microondas en energía térmica, por lo que para un calentamiento efectivo, se debe tener un material con ξ' moderado que permita la penetración de las microondas en el material y un alto ξ'' que implica una alta capacidad de disipación.

No obstante, existe otro parámetro importante en esta conversión de energía pues una sustancia con alto valor de $tg\delta$ corre el riesgo de calentarse mucho en sus capas externas, pero no así en su interior. Se define entonces la *profundidad de penetración* D_p , (ecuación 4.8) como la distancia a la que la densidad de potencia de microondas en un material se ha reducido un 37% (que es $1/e$) en relación a su valor en la superficie del material.

$$D_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\xi'}}{2\pi \sqrt{\xi''}} \quad (4.8)$$

Donde λ_0 es la longitud de onda de la radiación incidente. Así por ejemplo, si nos fijamos en la Tabla 4.4, en el agua a 25 °C la profundidad de penetración es de 1,4 cm

mientras que a 95°C es de 5,7 cm. Esto implica que en una digestión con grandes volúmenes de agua, sólo las capas más externas reaccionarán generando gran cantidad de calor y será por convección la forma en la que este calor llegue a las capas interiores (Observar la derecha en la Figura 4.11).

Material	Temperature (°C)	Penetration depth (D_p) (cm)
Water	25	1.4
Water	95	5.7
Ice	-12	1100
Paper, cardboard	25	20..60
Wood	25	8..350
Rubber	25	15..350
Glass	25	35
Porcelain	25	56
Poly(vinyl chloride)	20	210
Epoxy resin (Araldite)	25	4100
Teflon	25	9200
Quartz glass	25	16000

Tabla 4.4 Profundidad de penetración (D_p) de microondas (2,45 MHz) en algunos materiales comunes [Kubel, 2005].

La tasa con la que aumenta la temperatura en un microondas, dependerá también de la forma y tamaño de la sustancia. A mayor masa, mayor calor se genera en la reacción (en rango de 1-100g de muestra), como se muestra en [Bram et al, 1990].

Adicionalmente, el objetivo de llevar a cabo estos procesos en atmósfera cerrada es doble: pues se calientan las muestras más rápidamente, ayudando a su completa disolución y por otro lado, se evita la pérdida de analitos.

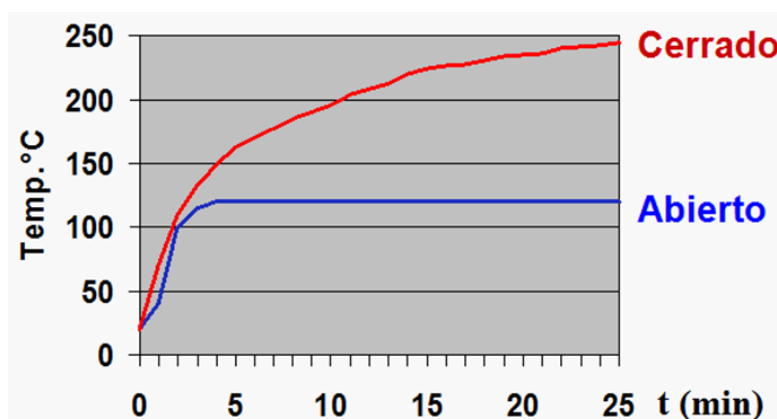


Figura 4.13 Comparativa entre dos procesos de digestión: en abierto y cerrado. Fuente: Anton Paar

En el caso del Po por ejemplo, volátil cuando se superan los 105°C, es un claro ejemplo. En las vasijas se mantienen todos los gases con temperaturas de hasta 280°C durante la digestión y se enfrían hasta los 50°C antes de poder abrir la vasija, por lo que en condiciones normales, no se habría perdido muestra. La Figura 4.13 da idea de qué temperaturas se alcanzan en el interior de las vasijas de digestión y se entiende el porqué de la eficiencia de descomposición y rapidez de los digestores microondas.

4.7.2 Sistema digestor

Cuando se habla de un microondas como sistema digestor, no sólo nos referimos al aparato en sí, que deberá estar equipado con una serie de sensores adicionales (que controlen en esencia presión y temperatura) sino que existe un segundo elemento esencial: el rotor, donde se alojan las celdas de reacción que contienen las muestras (Figura 4.14).

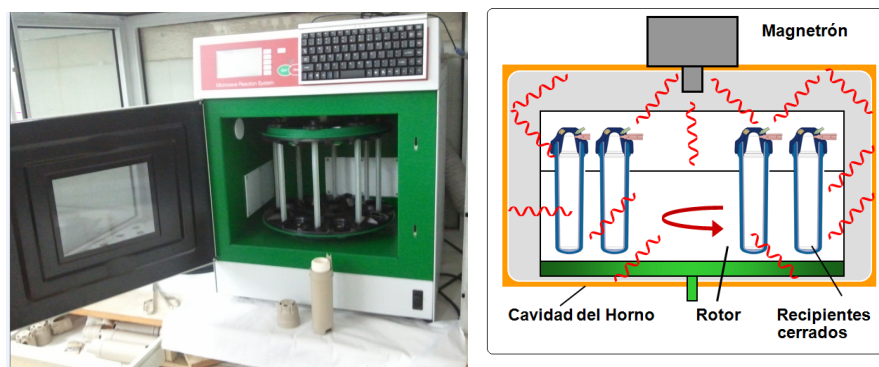


Figura 4.14 (Izquierda) Fotografía del sistema digestor Multiwave 3000 de Anton Paar en nuestro laboratorio. (Derecha) Esquema de funcionamiento.

Nuestro microondas viene equipado con un sensor de presión que mide en tiempo real la presión en cada una de las celdas de reacción, y en caso de aumentar demasiado, se regula la potencia de microondas para que se estabilice el procedimiento en curso. En casos extremos de reacciones espontáneas donde se alcanzan presiones por encima de lo permitido, las celdas de reacción poseen un disco de seguridad que se rompería por esta sobrepresión y al terminar la digestión, sabríamos que en esa celda, se ha liberado gas/muestra, por lo que quedaría invalidado el procedimiento. En esos casos, automáticamente, el sistema digestor pone en marcha una unidad de extracción de aire que ventila automáticamente el interior, extrayendo todo el gas liberado.

Adicionalmente, también se mide la temperatura mediante sensores de infrarrojo en cada celda. Esta medida es cercana a su temperatura real, pero no exacta dado que usa variaciones en el color de los liners para inferir qué temperatura hay en su interior. Existe la posibilidad de añadir una sonda real de temperatura en el sistema, si bien la diferencia entre una lectura real (mediante sonda) y una estimada (mediante infrarrojos) se puede apreciar en la Figura 4.15 (suministrada por el fabricante). Se observa un comportamiento bastante análogo, pero la señal por infrarrojos no permite detectar subidas instantáneas de temperatura en la celda por procesos espontáneos, pudiendo subestimar entorno a un 10% como máximo y de forma puntual, la lectura de un sensor real según el fabricante.

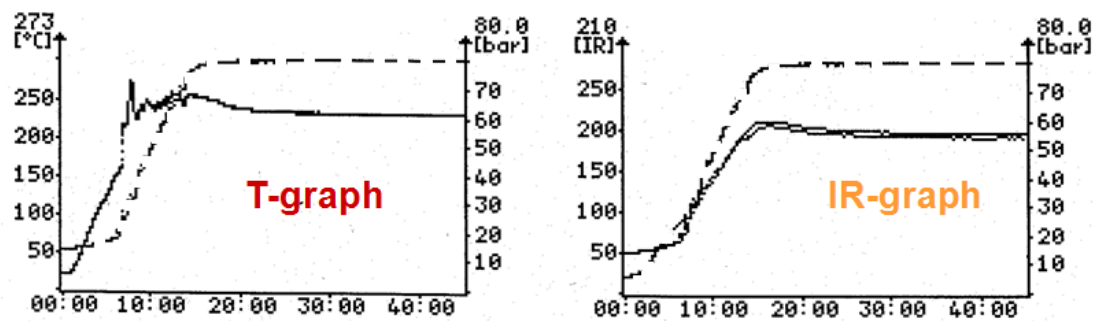


Figura 4.15 En línea discontinua, la presión en bares. En línea continua a la izquierda, la lectura de un sensor de temperatura, a la derecha, la lectura de un sensor de Infrarrojos. Datos de una digestión de 45 minutos.

El equipo se configurará en cada digestión con un programa adecuado a la matriz de trabajo. Eso conlleva definir la potencia (hasta un máximo de 1400 W) y el tiempo de aplicación. Los sensores, irán generando datos y controlando presiones y temperatura en el interior de cada celda hasta que se acabe el proceso programado. Después, un sistema de ventilación, se encarga de refrigerar el interior y hasta que la temperatura en las celdas no está por debajo de los 50°C, no se permite el acceso a ellas.

Los tiempos oscilan entre los 30 y 60 minutos por tanda de digestión, por lo que son bastante más cortos que los mostrados en el Apéndice 4 con procesos de digestión en abierto.

Celdas de reacción del XF100

En cuanto a las celdas de reacción que se sitúan en el rotor y donde se lleva a cabo la digestión, el fabricante ofrece cuatro modelos de celdas de reacción (Figura 4.16). Según la robustez de los materiales usados y su composición, unas celdas serán más adecuadas que otras en función del tipo de matriz con la que se vaya a trabajar. En nuestro caso hemos optado por un sistema rotor de 8 celdas de reacción modelo XF100 pensando en las muestras de carácter refractario que cabe encontrar entre las que componen este trabajo.

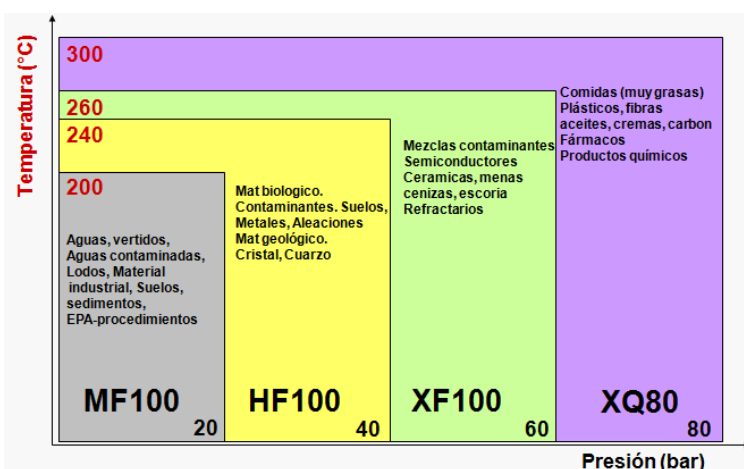


Figura 4.16 Posibles configuraciones de las vasijas de reacción según el uso que se vaya a hacer del sistema digestor. Datos correspondientes a la casa Anton Paar.

El esquema de componentes de una de las ocho celdas se puede observar en la Figura 4.17 conjuntamente con su descripción técnica. Al ver el volumen de la celda de reacción se puede concluir que no admite grandes volúmenes de muestra. De hecho, en el caso de sustancias sólidas, masas de entre 0,1 g y 0,5 g es lo habitual para cada celda de reacción. El que sean 8 celdas, permite entonces cierta flexibilidad a la hora de la digestión de algunos gramos de muestra.

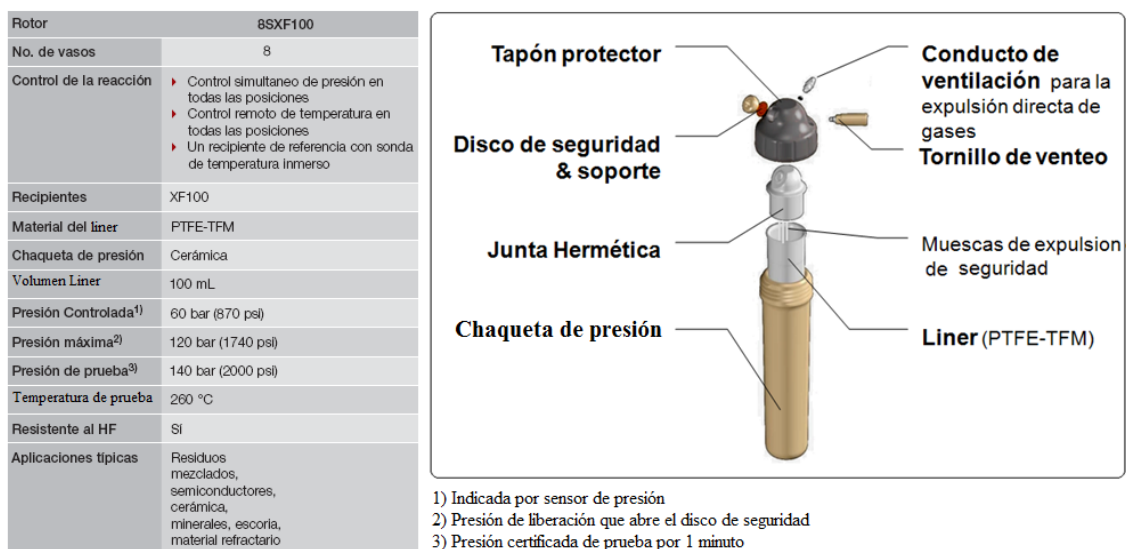


Figura 4.17 Descripción de la celda para rotor XF-100 de Anton Paar

El sistema digestor, incorpora una extensa librería con procedimientos pre-instalados que facilitan al usuario la elección del programa adecuado en cada tipo de matriz con la que se trabaja. En este sentido, se puede encontrar en el Apéndice 6 un listado con las características más notables de los reactivos que se usan en las digestiones con este sistema, así como los programas aplicados a distintas digestiones usadas en este trabajo. Por ejemplo, el uso de HF para conseguir disoluciones completas, lleva asociado una segunda etapa de complejación con ácido bórico H_3BO_3 .

CAPÍTULO 5

AVANCES EN ESPECTROMETRÍA ALFA

5.1 Mejoras introducidas en el pretratamiento de muestras

5.1.1 Método de fusión alcalina

5.1.2 Test de homogeneidad tras la fusión

5.1.3 Digestión mediante microondas

5.2 Comparativa entre dos métodos de separación

5.3 Optimización de parámetros en la preparación de fuentes:

5.3.1 en la electrodeposición de Th

5.3.2 en la autodeposición de Po

5.4 Verificación de resultados:

5.4.1 Muestras de referencia

5.4.2 Participación en ejercicios de intercomparación

Como se ha comentado en el capítulo anterior, la espectrometría alfa requiere de procedimientos radioquímicos para separar o aislar los elementos de interés. Este capítulo está relacionado con aspectos novedosos en esta línea aportados en esta tesis por ser la primera vez que se llevan a cabo en el seno de nuestro grupo de investigación.

Métodos de digestión total, comparativa entre distintos métodos de separación, y optimización de parámetros en los procesos de preparación de fuentes, conforman el contenido de este capítulo. En un último apartado, se aplica toda esta metodología a distintas muestras de referencia y se muestran los resultados tras haber participado en varios ejercicios de intercomparación a nivel nacional e internacional.

5.1 Mejoras introducidas en el pretratamiento de muestras

En gran cantidad de actividades industriales NORM, los materiales a analizar en ocasiones tienen la particularidad de presentar una componente refractaria importante. Ello implica que la aplicación de métodos de digestión convencionales como los descritos en el Apéndice 4 no sean lo suficientemente efectivos para lograr la disolución completa de la muestra y la consiguiente liberación total de los radionucleidos de interés. Este hecho, unido a intentar evitar el uso de HF en digestiones en abierto, nos ha llevado a la búsqueda en nuestro laboratorio de un método de disolución total de minerales y materiales que puedan tener una componente refractaria para conseguir este propósito.

El método propuesto se ha puesto a punto principalmente con muestras de ilmenita (material NORM) utilizada como materia prima en la industria del dióxido de titanio TiO_2 . Alícuotas de esta ilmenita fueron inicialmente tratadas mediante ataque ácido convencional con HNO_3 y HCl , obteniéndose concentraciones de actividad de isótopos de U y Th (Tabla 5.1) que no coinciden con las medidas gamma (Tabla 5.2) realizadas en las mismas muestras. Se obtienen siempre resultados muy por debajo de los valores que cabría esperar en principio, asumiendo equilibrio secular en ambas series radiactivas en esa materia prima lo que nos corroboraba que la disolución de la muestra no había sido completa.

α	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{230}Th (Bq/kg)
Ilmenita	28 ± 1	20 ± 1	205 ± 7	33 ± 1

Tabla 5.1. Resultados alfa de la muestra de ilmenita tratada mediante ataque ácido convencional.

Los resultados alfa de la serie del ^{238}U daban un valor aproximado de 30 Bq/kg mientras que los gamma estaban en torno a 100 Bq/kg. En cuanto a la serie del ^{232}Th , 200 Bq/kg vía alfa frente más de 300 Bq/kg vía gamma. Todo esto nos indica que una fracción importante de la ilmenita no ha respondido al ataque ácido lo que justifica la necesidad de una disolución total de la muestra.

γ	Serie del ^{238}U (Bq/kg)		Serie del ^{232}Th (Bq/kg)		
	$^{226}\text{Ra} \Rightarrow ^{214}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra} \Rightarrow ^{214}\text{Bi}$	$^{228}\text{Th} \Rightarrow ^{212}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th} \Rightarrow ^{212}\text{Bi}$	$^{228}\text{Ra} \Rightarrow ^{228}\text{Ac}$
Ilmenita	98 ± 5	91 ± 5	315 ± 16	322 ± 18	303 ± 18

Tabla 5.2. Resultados gamma de la muestra de ilmenita molida.

5.1.1 Método de Fusión alcalina

En la bibliografía existen descritos distintos procesos de fusión mediante distintas sales como Na_2CO_3 , Na_2O_2 , NaOH o H_3PO_4 entre otras [Sill, 1977], [Jeffrey et al, 1975], [Jackson et al, 1994] o [Andrade et al, 1997], si bien el método seguido por nosotros usará como fundente el KHSO_4 . Dicho proceso procede de los análisis rutinarios que se llevan a cabo en el control de la composición y elementos traza en la materia prima y co-productos de la industria del TiO_2 mediante técnicas como ICP [Korn et al, 2002] o

AAS [Radhamani et al, 2007] y que termina con la muestra completamente disuelta en medio sulfúrico. Ahora bien, el protocolo seguido en nuestro laboratorio en la separación secuencial U/Th requiere trabajar con una disolución en medio nítrico en lugar de sulfúrico. Esto implica la necesidad de añadir un paso intermedio que nos cambie de medio sulfúrico a nítrico para poder seguir a continuación con la coprecipitación de actínidos y la separación secuencial de U y Th (No se contempla Po pues en este proceso se volatiliza).

El procedimiento de fusión consiste en los siguientes pasos [Tioxide, 2008]:

- 1) Se coloca en un crisol de cuarzo 25 g de sal de KHSO_4 .
- 2) Se funde la sal mediante mechero Bunsen y tras estar completamente transparente, se deja enfriar.
- 3) Con la sal fría, se añaden 0,2 g de ilmenita (previamente tamizada con un tamaño de grano no mayor de 60 μm) y los trazadores de U y Th. Se procede entonces con una nueva etapa de fundición hasta que la mezcla tome un color caramelizado.
- 4) En ese instante, se retira el crisol del quemador bunsen y se lleva a un horno previamente calentado a 800°C donde se lleva a cabo la fusión durante 20 minutos. Mientras tiene lugar la fusión en el horno, se prepara un vaso con 250 ml de H_2SO_4 al 10% y se pone a calentar suavemente hasta una temperatura cercana a su punto de ebullición.
- 5) Se saca el crisol del horno (con la mezcla de color naranja) y se deja enfriar hasta que tome un color blanquecino.
- 6) Entonces se deposita el crisol completo en el preparado de H_2SO_4 que debe estar entorno a los 90°C. Tras introducirlo en dicha disolución, se deja unos minutos hasta que se disuelva por completo su contenido.

Tenemos entonces una disolución de H_2SO_4 al 10% que contiene nuestra muestra completamente disuelta. En principio nos queda la duda de si la disolución era al 10% en peso o al 10% en volumen, así que disolvimos sendas alícuotas por duplicado para tener algo de reproducibilidad en las dos disoluciones de sulfúrico. Esto generó cuatro alícuotas (A, B, C y D) según se indica en la Figura 5.1. Como el tiempo usado en evaporar esas disoluciones era considerable (pues luego teníamos que cambiar a medio nítrico para seguir con el proceso radioquímico), en la siguiente prueba se optó por reducir a 100 mL la cantidad de sulfúrico donde se disuelve el contenido del crisol. Así se generaron las alícuotas E y F. Otro paso más fue disolver directamente en nítrico 8M el contenido del crisol, evitando el sulfúrico. Bajo estas condiciones se procedió a trazar antes y después de la fusión, por ver si eso afectaba también. Generamos entonces cuatro nuevas alícuotas G, H, I y J de la misma muestra de ilmenita.

Con las alícuotas A hasta F se necesita una etapa de evaporación que alarga notablemente el procedimiento radioquímico. Tras esa evaporación se cambia a HNO_3 8M, mientras el resto, G-J ya están en ese medio. Las 10 alícuotas en HNO_3 se evaporan hasta 10 mL y se completa con agua hasta los 50 mL, aplicando a continuación el procedimiento de precipitación de actínidos seguido de separación mediante TBP y electrodeposición. Los resultados de U y Th obtenidos se muestran en la Figura 5.2 mientras que el rendimiento químico se muestra en la Figura 5.3.

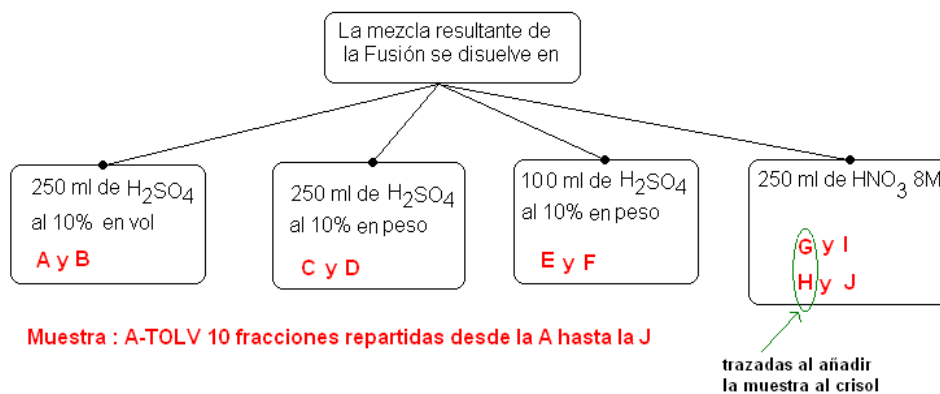


Figura 5.1 Distintas disoluciones en las que se disuelve el contenido del crisol tras la fusión alcalina y etiquetado de alícuotas.

Tanto en los resultados de U como en los de Th se observa cierta homogeneidad de manera que la primera conclusión relevante en nuestro estudio es que no se encuentran diferencias notables a la hora de disolver el resultado de la fusión en sulfúrico o en nítrico. Ello nos permite no sólo cambiar de medio, sino, de cara al consumo de tiempo de laboratorio y de reactivos, reducir el volumen de la disolución, que actualmente se encuentra fijado en 100 mL de HNO₃ 8M (y no en los 250 ml de H₂SO₄ al 10% iniciales). Como segundo resultado relevante de este conjunto de datos se observa que ahora, el ²³⁸U, ²³⁴U y ²³⁰Th oscilan en torno a los 100 Bqkg⁻¹ coincidiendo plenamente con los resultados de la espectrometría gamma de esta muestra de ilmenita (Tabla 5.2). Exactamente los promedios con sus desviaciones estándar son (en Bqkg⁻¹) 82±7 para ²³⁸U, 96±6 para ²³⁴U y 103±5 para ²³⁰Th. De la misma manera, los resultados para el ²³²Th pasan de 200 a 301±41 Bqkg⁻¹ y también corroboran el equilibrio secular que cabría esperar en esta muestra. Adicionalmente se ha encontrado que no hay pérdidas significativas en cuanto a rendimiento relacionado con el hecho de añadir el trazador antes o después del proceso de fusión.

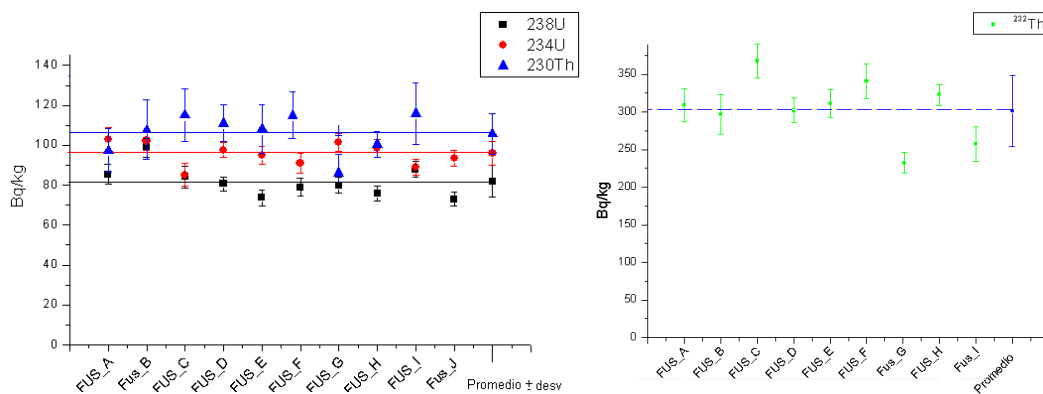


Figura 5.2 Concentración de actividad en isótopos de U y Th en las diez alícuotas de ilmenita usadas en la puesta a punto del procedimiento de fusión alcalina. Izquierda isótopos de la serie del ²³⁸U y derecha, del ²³²Th. Las líneas horizontales representan el promedio (con incertidumbres siempre a 1-σ).

En la Figura 5.3 se muestra el rendimiento químico en este conjunto de alícuotas encontrándose un promedio del 48% para U y 28% para el Th. No son resultados que destaquen, pero si atendemos a la tendencia que se muestra, se puede ver claramente como aquellos casos en los que entró en juego el H₂SO₄ el rendimiento químico es notablemente inferior de aquellos en los que se disuelve la muestra directamente en nítrico 8M. En esa Figura, (y también en la 5.2) se pierde el punto experimental J de Th por error en laboratorio. Si se hace el promedio de las alícuotas disueltas directamente en HNO₃ (G, H, I, J) tenemos un rendimiento químico del 60% para el U y un 44% para Th.

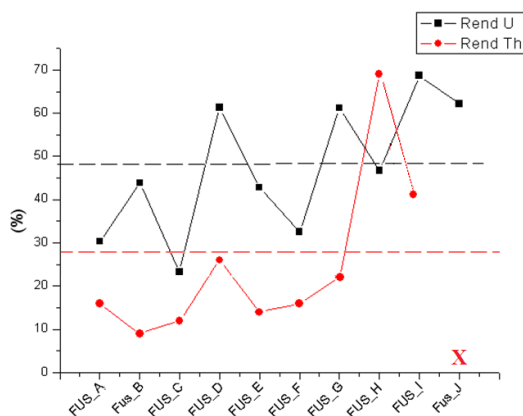


Figura 5.3 Rendimiento químico en las 10 alícuotas en la puesta a punto de la fusión.

Adicionalmente se analizaron las sales usadas como fundente (KHSO₄) por si contribuyesen con algo de U o Th. Se realizó el análisis por duplicado con sendas muestras de 5 y 10 g de sal. Los resultados corroboran que las sales usadas no aportan ni U ni Th a la muestra de manera apreciable generando ambas alícuotas valores de AMD en U y Th.

5.1.2 Test de homogeneidad tras la fusión

Se tomó otra alícuota de la misma muestra a la que se le aplicó esta técnica y tras disolverla directamente en nítrico, se procedió a repartirla en 5 fracciones (4 del 10% y una quinta del 60%) según muestra la Tabla 5.3. Cada una de estas fracciones se trató como una muestra líquida, midiendo el U y Th en ellas.

Fracción	% de la disolución	²³⁸ U (Bq/kg)	²³⁴ U (Bq/kg)	²³⁰ Th (Bq/kg)	²³² Th (Bq/kg)
A1	9,6	89±7	106±8	118±14	290±28
A2	9,7	95±11	116±12	123±14	363±33
A3	9,6	78±5	93±6	90±14	205±26
A4	10,3	75±6	97±7	82±9	249±21
Resto	60,9	81±3	95±4	101±6	302±14

Tabla 5.3 Fracciones en las que se reparte una disolución de HNO₃ 8M con el contenido de una fusión y resultados de U y Th en las distintas fracciones.

Partimos de que 0,2 g de ilmenita están completamente (y homogéneamente) disueltos en los 82,4 g de disolución generada y sacando los factores adecuados, traducimos la concentración de actividad de la disolución en concentración de actividad de la muestra. Los resultados obtenidos de este ejercicio se muestran en la Tabla 5.3 y la Figura 5.4. Los rendimientos químicos generan un promedio de 67% para U y 62% para Th.

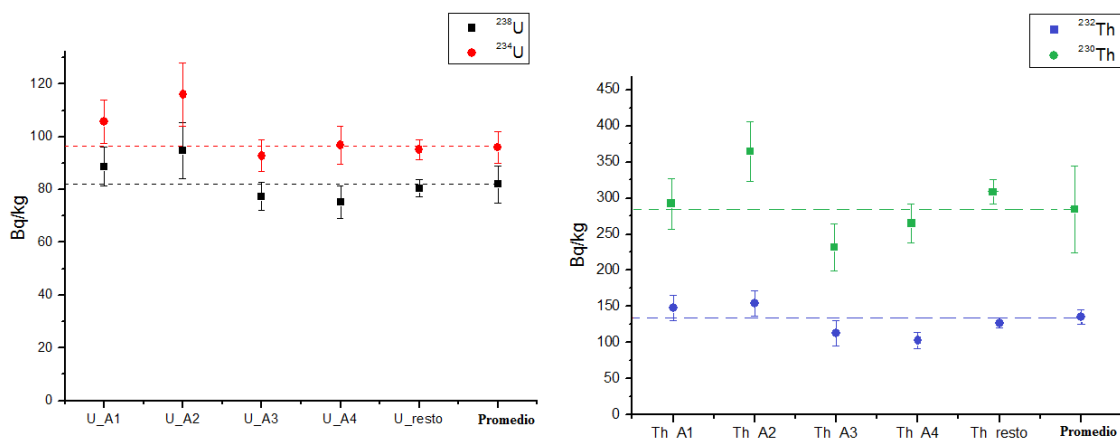


Figura 5.4 Concentración de actividad en las distintas fracciones en las que se ha dividido una alícuota. Las líneas discontinuas representan el promedio de las 5 fracciones para cada isótopo.

Tras analizar los resultados de esta prueba, se puede observar cómo la disolución en la que queda la muestra en medio nítrico es relativamente homogénea, si bien la fracción resto, con un 60% de disolución, presenta los valores más ajustados al promedio y precisos (con menor incertidumbre) de las cinco fracciones según se desprende de la Figura 5.4. En la Tabla 5.4 se comparan los promedios de estas 5 fracciones de este test de homogeneidad con el promedio de las 10 alícuotas (de la A a la J), para lo que se usa el Z-score y el U-test definidos en el apéndice 7 [IAEA, 2008] y donde el valor de referencia será el promedio de las 10 alícuotas y el valor obtenido será el promedio del test de homogeneidad. De acuerdo con ambos parámetros, y según los valores que se muestran en la Tabla 5.4 los dos grupos de resultados comparados presentan resultados satisfactorios.

Grupo de resultados procedente de:	Promedio \pm desv. estándar			
	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{230}Th (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)
10 alícuotas (desde A hasta J)	82 \pm 7	96 \pm 6	103 \pm 5	301 \pm 41
Test homogeneidad (A1, A2, A3, A4 y resto)	83 \pm 8	101 \pm 10	100 \pm 15	282 \pm 59
$ Z - score $	0,12	0,52	0,29	0,63
U test	0,09	0,43	0,19	0,26

Tabla 5.4 Comparativa entre los resultados de la puesta a punto del proceso con 10 alícuotas y del test de homogeneidad resultantes del proceso de fusión.

Así pues, queda probado que la sustitución del H_2SO_4 por HNO_3 es bastante factible e incluso mejora los rendimientos químicos de todo el proceso. Por lo cual el método queda definitivamente como se indica en la Figura 5.5 donde el volumen de HNO_3 en el que se disuelve el contenido del crisol queda fijado en 100 mL.

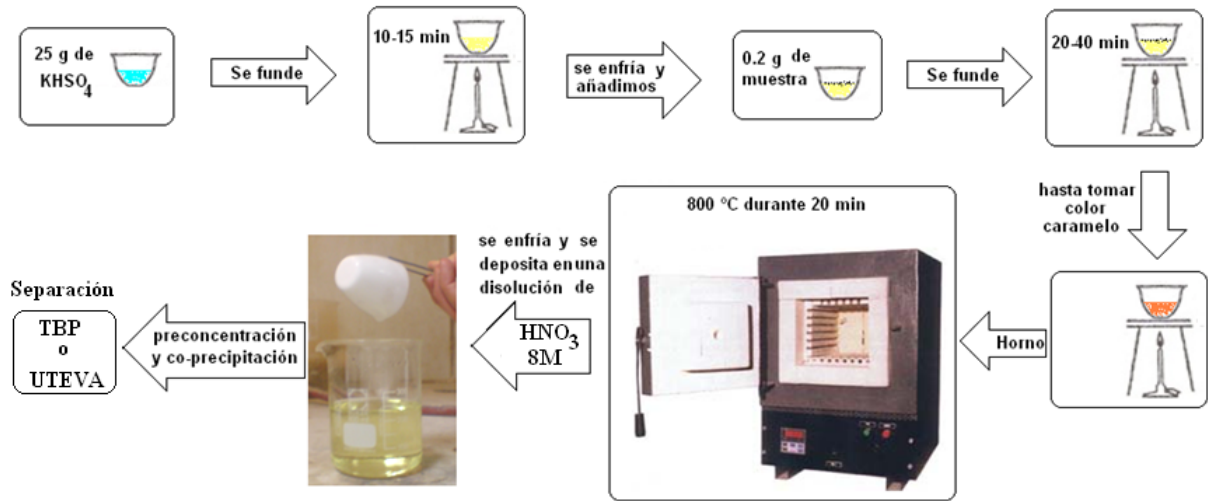


Figura 5.5 Etapas en el proceso de fusión alcalina mediante $KHSO_4$.

Este procedimiento ha sido aplicado a dos muestras de ilmenitas con distintos orígenes que previamente habían sido digeridas vía agua regia en abierto y también medidas vía gamma (Tabla 5.5). Los resultados vía alfa, se muestran en la Tabla 5.6. En principio, los resultados gamma en la serie del ^{238}U son análogos a la ilmenita usada en la puesta a punto en la fusión con valores en torno a 100 Bq/kg. En cuanto a la serie del ^{232}Th la ilmenita tipo estándar (ILM_S) está por los 400 Bq/kg mientras la ilmenita tipo Bémax (ILM_B) está por los 300 Bq/kg.

γ	Serie del ^{238}U (Bq/kg)		Serie del ^{232}Th (Bq/kg)		
	$^{226}Ra \Rightarrow ^{214}Pb$	$^{226}Ra \Rightarrow ^{214}Bi$	$^{228}Th \Rightarrow ^{212}Pb$	$^{228}Th \Rightarrow ^{212}Bi$	$^{228}Ra \Rightarrow ^{228}Ac$
ILM_S	94±17	92±17	355±62	412±79	394±77
ILM_B	93±17	91±17	264±46	298±58	297±58

Tabla 5.5 Resultados gamma en ilmenitas

α	Resultados vía leaching (Bq/kg)				Resultados vía fusión (Bq/kg)			
	Serie ^{238}U			Serie ^{232}Th	Serie ^{238}U			Serie ^{232}Th
	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th
ILM_S	14±1	13±1	27±1	194±6	87±4	110±5	130±13	370±30
ILM_B	41±2	22±1	24±1	178±6	100±5	112±5	112±9	280±18

Tabla 5.6 Resultados alfa en ilmenitas.

Con rendimientos químicos para uranio por encima del 65% en las dos muestras y del 30% en el caso del Th. De nuevo se aprecia cómo la alta componente refractaria de la ilmenita, hace que un leaching con agua regia sea completamente insatisfactorio a la

hora de evaluar la concentración de actividades y se observa cómo los resultados gamma y los obtenidos vía fusión son perfectamente compatibles.

5.1.3 Digestión mediante microondas

Con todo lo expuesto en el capítulo anterior sobre microondas y teniendo en cuenta los procedimientos de digestión mostrados en el Apéndice 6 que hemos usado en nuestro sistema Multiwave 3000 de Anton Paar, la Tabla 5.7 resume los pros y contras de un sistema digestor desde nuestra experiencia de laboratorio tras la realización de esta tesis.

Ventajas	Desventajas
Altas Temperaturas	Masa de la muestra limitado
Química simple	Picos de Presión
Método rápido	Elevado coste del equipo (28 K€ *)
Reactivos mínimos	Protocolo de mantenimiento
Sin pérdida de analitos	
Contaminación mínima	

Tabla 5.7 Pros y contras de un sistema digestor (*) precio en 2010

Tras la adquisición de este equipo, uno de los primeros test a que se sometió consistió en la digestión de cuatro alícuotas de la misma ilmenita usada en la puesta a punto con el método de fusión alcalina.

El procedimiento llevado a cabo sobre las alícuotas de ilmenita (Tabla A6.2), y dado que queremos disolución total de la muestra, implica el uso de HF (procedimiento de 50 minutos con potencia de hasta 1200W usando $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$). Si bien no se ha querido usar este ácido en digestiones en abierto (por la corrosión que genera en la campana extractora en la que se trabaja con él), si se ha usado al ser ahora en atmósfera cerrada. En este caso, el uso de HF conlleva una segunda etapa de complejación con H_3BO_3 (Tabla A6.3) que hace que el tiempo total de microondas pase de una hora a dos, comparable al tiempo que se necesita para hacer una fusión alcalina y un factor 8 inferior al tiempo en un leaching con agua regia (del orden de 16 horas, según se indica en el Apéndice 4), donde además, sólo se consigue una digestión parcial de la muestra.

Los parámetros medidos en el microondas durante una de las digestiones de ilmenita, con 8 celdas de reacción, se muestra en las dos fotografías de la Figura 5.6. A la izquierda, se puede apreciar cómo la potencia sube en rampa hasta los 1200 W y llegando el minuto 20 de la digestión empieza a bajar. El motivo en este caso es porque la presión (línea roja) está llegando a los 60 bares, de forma que automáticamente el equipo reacciona bajando la potencia.

Adicionalmente, los sensores de infrarrojo nos van dando la lectura de la temperatura en las 8 celdas de reacción (imagen de la derecha), observando cómo las temperaturas en el interior oscilan entre los 190-220°C en las distintas celdas de reacción.

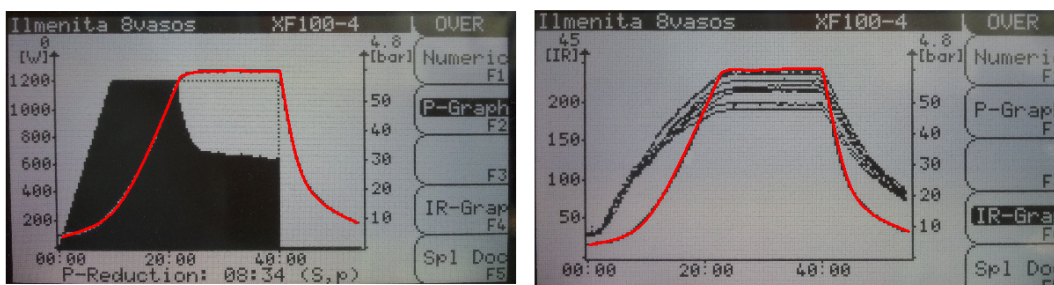


Figura 5.6 Parámetros en una digestión de ilmenita en la que se llega suavemente al nivel umbral de presión y el equipo reacciona bajando moderadamente la potencia.

En la siguiente Figura 5.7, (en rojo la línea de presión) se presentan dos imágenes análogas a las anteriores pero de otra digestión en la que se aprecian picos de presión que hacen que el sistema reaccione rápidamente bajando su potencia a cero (imagen de la izquierda) sobre el minuto 25 de la digestión, para luego, seguir con la digestión. No obstante, se aprecia en la imagen de la derecha cómo las temperaturas en el interior bajan levemente unos grados en la etapa central de la digestión para subir de nuevo en la etapa final.

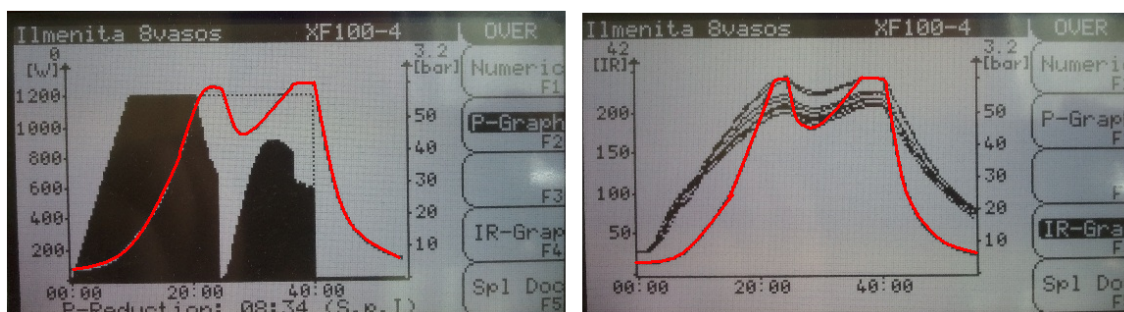


Figura 5.7 Parámetros en una digestión de ilmenita con claro ejemplo de sobrepresión espontánea y reacción del equipo microondas.

Ambos procesos (tanto el de la Figura 5.6 como 5.7) resultaron en digestiones exitosas con sendas disoluciones completamente transparentes tras haber introducido 0,2 g de ilmenita en cada liner. En una única ocasión (con más de 50 digestiones realizadas) se produjo una sobrepresión súbita que paró automáticamente el sistema digestor teniendo que repetir ese proceso de nuevo y usando en ese caso (un sedimento) menor cantidad de muestra (a priori no sabemos qué fracción orgánica contiene y eso puede generar procesos espontáneos que aumenten rápidamente la presión en el sistema, deteniéndolo por completo). Con lo que se confirma, el sistema digestor como una excelente opción para la puesta en disolución de analitos que nos interesen en casi cualquier tipo de muestra con la que se tenga que trabajar.

Los resultados obtenidos con microondas sobre las cuatro alícuotas de ilmenita (ILM_Micro_A hasta la D), se trataron posteriormente mediante TBP y aunque se hayan alcanzado temperaturas del orden de los 200°C, al ser en atmósfera cerrada, el Po que antes se volatilizaba en la fusión, ahora estará disponible como analito, siendo esta, la primera vez que se mide el ^{210}Po en muestras de ilmenita en nuestro laboratorio. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados de U y Po pertenecientes a la serie del ^{238}U quienes

presentan buen acuerdo con los resultados anteriores de fusión (que a su vez coincidían con los de gamma) con rendimientos químicos aceptables.

En cuanto a ^{210}Po , cuyo promedio se sitúa en 112 ± 17 Bq/kg, se corrobora el valor encontrado anteriormente del equilibrio secular que cabe esperar en los radionucleidos de la serie del ^{238}U que se sitúa en torno a los 100 Bq/kg para esta muestra de ilmenita.

Muestra	^{238}U (Bq/kg)	Rend U (%)	^{234}U (Bq/kg)	^{210}Po (Bq/kg)	Rend Po (%)
ILM_Micro_A	102±6	64	115±6	117±9	55
ILM_Micro_B	72±4	58	91±5	131±10	45
ILM_Micro_C	80±4	51	92±4	110±7	32
ILM_Micro_D	83±5	51	103±5	90±3	46
Promedio Microondas	84±13	56	100±11	112±17	45
Promedio Fusión	82±7	48	96±6	X	X

Tabla 5.8 Concentración de actividades ^{238}U , ^{234}U y ^{210}Po tras digestión vía microondas en cuatro alícuotas de ilmenita. Las incertidumbres asociadas a los promedios son las desviaciones estándar de las 4 muestras en el caso del microondas.

Los resultados de Th, tanto el ^{230}Th como el ^{232}Th no han resultado satisfactorios por varios motivos (Tabla 5.9). En el caso del primero, los espectros de Th salieron contaminados con U, lo que imposibilita la medida adecuada del ^{230}Th según se aprecia en la Figura 5.8 donde la cola de baja energía del ^{234}U interfiere notablemente sobre el ROI del ^{230}Th . Esto nos indica que el proceso de purificación que aplicamos al Th mediante resinas de intercambio iónico AG1-X8 (Tabla A4.4) no está siendo eficiente.

	^{232}Th (Bq/kg)	Rend Th (%)
ILM_Micro_A	321±31	16
ILM_Micro_B	292±27	19
ILM_Micro_C	292±17	19
ILM_Micro_D	314±18	29
Promedio Microondas	304 ±14	
Promedio Fusión	301±41	

Tabla 5.9 Resultados de Th en las cuatro alícuotas digeridas con microondas y comparativa con el promedio obtenido mediante fusión.

Otro aspecto a destacar son los bajos rendimientos obtenidos para el Th, pues si bien generan un valor bastante congruente con los resultados de fusión, en ningún caso superan el 30%. Esto motiva que probemos otros métodos de separación como las resinas UTEVA, descartando que estos bajos rendimientos tengan nada que ver con el proceso de digestión mediante microondas (hipótesis que posteriormente tendremos que revisar).

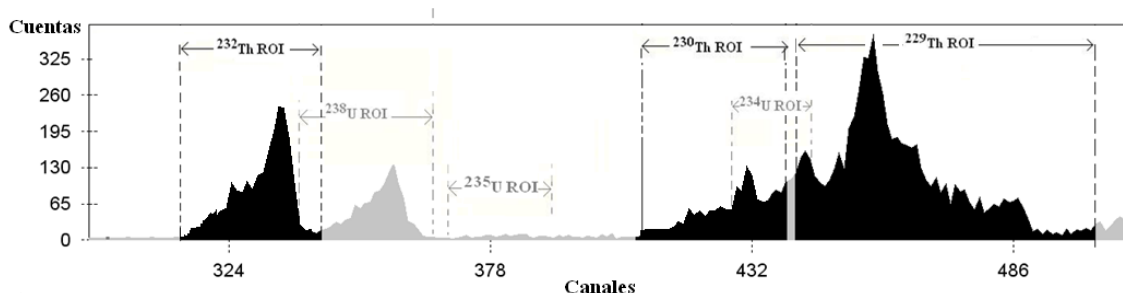


Figura 5.8. Espectro de Th de una de las muestras de ilmenita digerida con el microondas seguida de separación con TBP.

Así pues, como ejercicio final en cuanto a métodos de disolución se refiere procedemos a llevar a cabo la digestión por microondas de una serie de muestras procedentes del proceso industrial del TiO_2 que serán: ilmenitas (tres tipos: ILM, ILM_S e ILM_B), escorias y lodos. Siendo las ilmenitas las muestras con las que ya se trabajó en fusión, la escoria procede de ilmenita que ha sido tratada en la industria de la acería donde se ha retirado gran parte del Fe que contienen, por lo que es de esperar que esta escoria de ilmenita, tenga mayor proporción de Ti que las ilmenitas. Y los lodos, que se corresponden con la materia sólida remanente no disuelta tras el ataque inicial a la ilmenita con H_2SO_4 al 98% en el proceso industrial, con lo que contendrá la fracción inatacada que no ha respondido a dicha digestión y una muy alta componente refractaria. La separación en estas 5 muestras ha sido llevada a cabo mediante resinas UTEVA en lugar del TBP y los resultados se presentan en la Tabla 5.10. Los rendimientos químicos promedios en U son 50%, 61% y 63% para leaching, fusión y microondas respectivamente y en cuanto al Th en el mismo orden 38%, 67% y 29%. Comentar que se vuelven a obtener bajos rendimientos de Th en las alícuotas digeridas en microondas, pero en esta ocasión se han usado resinas UTEVA, que han separado sin problema la fracción de U que antes interfería con el Th. Tras consultar con el fabricante [Triskem, 2010], nos indica que el haber usado H_3BO_3 en la complejación afecta al rendimiento de las UTEVA y nos plantean varias soluciones que han solucionado parcialmente el problema. En la Tabla no se adjuntan los resultados de ^{234}U porque son similares a los de ^{238}U .

Muestra	Leaching			Fusión alcalina			Microondas		
	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th
ILM_B	41±1	30±1	224±7	101±5	112±9	279±18	85±9	100±6	263±15
ILM_S	14±1	34±1	244±7	87±4	130±13	363±30	64±4	98±7	297±10
ILM	28±1	41±2	258±8	83±7	107±8	301±28	84±13	102±8	305±15
Lodo	8±1	17±1	41±1	142±12	299±18	247±23	132±13	257±21	199±34
Escoria	1,7±0,4	8±1	6±1	11±2	25±5	32±6	13±4	22±7	31±8

Tabla 5.10. Intercomparación de tres métodos de disolución de muestras con componentes refractarias considerables pertenecientes a la industria NORM del TiO_2 .

De nuevo aquí, se observa el mismo comportamiento anterior, esto es, leaching llevando a cabo una digestión incompleta y fusión/microondas dando resultados compatibles entre sí. En particular es destacable la diferencia del resultado obtenido tanto en lodos como en escoria, pues hay un orden de magnitud entre los resultados del leaching y los métodos de disolución total.

Concluimos en este apartado que, por simplicidad en la ejecución, la rapidez, economía de reactivos y la no-pérdida de analitos, la digestión con microondas es la mejor opción para llevar a cabo digestiones completas. Por el contrario, requiere de una considerable inversión inicial y un buen uso del sistema y de sus componentes para que prolongue su vida útil lo máximo posible. No obstante, la fusión alcalina, obtiene el mismo resultado y siendo más rápida que un leaching convencional, no requiere invertir grandes presupuestos en material de laboratorio cuando se requieren digestiones completas y se evita además el uso de HF en abierto.

5.2 Comparativa entre dos métodos de separación

En el apéndice 4 sobre radioquímica (Figuras A4.1 y A4.2 además de la Tabla A4.4) se exponen los dos métodos de separación radioquímica usados en este trabajo: líquido-líquido don TBP y extracción cromatográfica con UTEVA. En un trabajo conjunto con Mouloud Lehitani [Lehitani, Mantero et al, 2012] mostramos las ventajas e inconvenientes de cada método de separación. Una comparativa de ambas metodologías se puede observar en la Figura 5.9 donde se aprecia el ahorro de tiempo y reactivos que supone el uso de las resinas UTEVA.

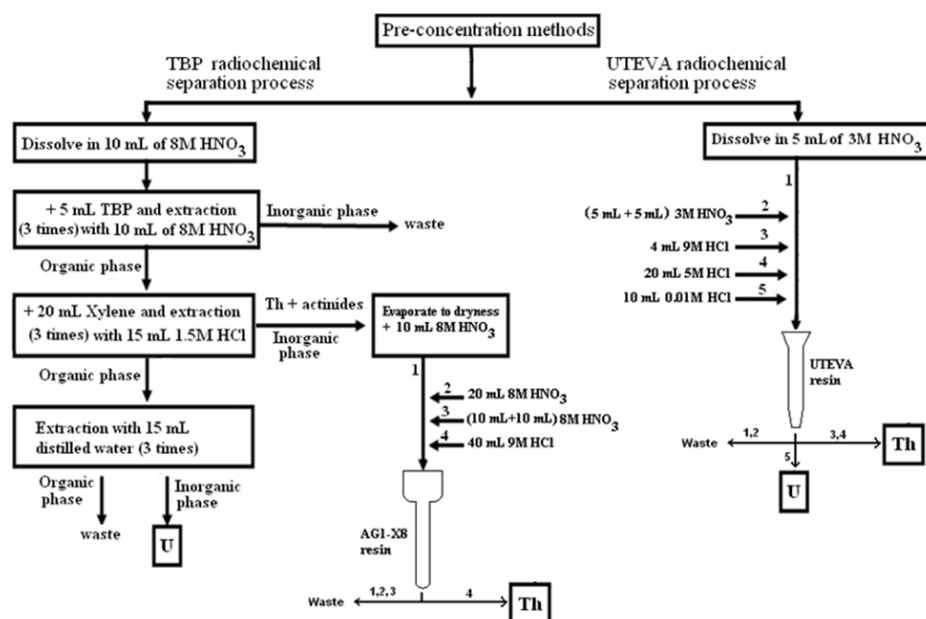


Figura 5.9 Descripción del procedimiento de separación U/Th mediante TBP y UTEVA

Otra de las ventajas que presenta el uso de esta resina es la mejor separación U/Th que el procedimiento de purificación de Th usado con el TBP como se ha mostrado en la página anterior (ejemplos sobre muestras medioambientales que presentan este comportamiento se muestran en esa publicación conjunta). En la Tabla 5.11 se muestran otros parámetros asociados a estos dos procedimientos como los residuos que se generan en uno y otro método.

Concepto	TBP + purificación de Th	UTEVA
Tiempo empleado	3,5 h (1,75 TBP+1,75 AG1-X8)	1,5 h
Reactivos necesarios	5 mL de TBP 20mL de Xyleno 80 mL de HNO ₃ 8M 45 mL de H ₂ O 7,5 g de resina AG1-X8	15 mL HNO ₃ 3M 4 mL HCl 9M 20 mL HCl 5M 10mL HCl 0,01M 1 columna UTEVA
Residuos generados	TBP+Xyleno Resina AG1-X8	Columna UTEVA

Tabla 5.11 Tiempo, reactivos y residuos generados según el método de separación utilizado.

En este estudio comparativo, dada la idea generalizada que existe de que el uso de resinas cromatográficas es caro, se ha incluido también una comparativa del coste en reactivos de uno y otro método, encontrando que ambos son similares. Más concretamente, con precios de 2012, resulta entre 10,50-13,00€ para una muestra tratada por UTEVA (según las resinas sean adquiridas en lotes de 20, 50 o 200 unidades) y por 14,22€ vía TBP. Y si a esto unimos la reducción de tiempo de trabajo en laboratorio, la casi nula generación de residuos y la posibilidad de reutilización de las resinas UTEVA (como mínimo hasta tres veces según se obtiene de los resultados presentados en la publicación conjunta [Casacuberta et al, 2012]), encontramos en estas resinas una alternativa muy ventajosa al método de TBP cuando se determina U y Th.

5.3 Optimización de parámetros en la preparación de fuentes

Tras llevar a cabo varias medidas en muestras ambientales de U y Th encontramos inicialmente rendimientos que eran aceptables en el caso del U (entre 40-70%) pero bajos en el caso del Th (20-30%). En relación a este último, nos planteamos mejorar estos rendimientos y hemos empezado a estudiar la etapa final del proceso radioquímico, la electrodeposición. Algo análogo nos planteamos con la autodeposición para el Po.

5.3.1 Electrodeposición de Th

Inicialmente se aplicó el procedimiento señalado en la Tabla A4.5 que conlleva 1,2 A y 2 horas de electrodeposición para el Th [García-Tenorio et al, 1986]. La primera opción que nos planteamos fue la de modificar estos parámetros. Para ello preparamos una serie de blancos con agua destilada que fueron trazados con las cantidades de ²²⁹Th (30-40 mBq) similares a las que usamos en las medidas anteriores, y aplicamos el proceso descrito para la electrodeposición con dos variantes: variamos la intensidad de corriente desde 0,9A hasta 2,1A a intervalos de 0,3A y variamos el tiempo de electrodeposición para una y dos horas. Para analizar la reproducibilidad de los resultados, se realizaron dos veces cada experiencia (ello implica que se realizaran un total de 20 electrodeposiciones en este ejercicio: 5 valores de intensidades x 2 valores de tiempo x 2 de reproducibilidad).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.12 donde se observa que en vez de trabajar a 1,2A durante dos horas, se puede obtener un 10% más de rendimiento si se realiza la electrodeposición a 1,5A durante ese mismo tiempo. Teniendo en cuenta que el mejor resultado es un 88,8% de rendimiento, significa que en el mejor de los casos, ya estamos perdiendo más de un 10% de la fracción de Th de la muestra sólo en la etapa final del procedimiento de electrodeposición. El repetir los puntos experimentales también para una hora, se hizo para corroborar el parámetro temporal y ver si se podía ganar tiempo en la electrodeposición. El hecho de que a 1,8 A el rendimiento para 2 horas sea menor que para una hora se puede deber a que con esas intensidades, el calor generado empieza a ser tal que parte de la muestra se evapora, disminuyendo así el electrolito presente y por tanto, el rendimiento. Esto justifica que para la máxima intensidad (2,1 A), transcurrida hora y media, se haya evaporado todo el electrolito invalidando así este punto experimental.

Durante mi estancia en la Norwegian Radiation Protection Authority (NRPA) en Oslo observé que con un sistema de electrodeposición análogo y un método muy similar, obtenían rendimientos superiores al 90% para el Th tras 1 h a una intensidad de 1 A. Me planteé llevar a cabo un ejercicio similar al realizado en nuestro laboratorio, pero en este caso, haciendo el estudio (por triplicado para cada intensidad) con variaciones de intensidad desde 0,6 hasta 1,4 A, según aparece en la Tabla 5.12.

Laboratorio	Intensidad (A)	Rendimiento químico (%) (promedio ± desv. est)	
		1 hora	2 horas
NRPA (Oslo)	0,6±0,1	92,7±4,2	
	0,8±0,1	96,0±1,2	
	1,0±0,1	94,5±1,9	
	1,2±0,1	93,7±5,0	
	1,4±0,1	91,7±1,5	
Facultad de Física (Sevilla)	0,9±0,1	76,5±1,9	80,4±7,1
	1,2±0,1	78,9±9,4	78,8±4,6
	1,5±0,1	81,9±2,6	88,8±7,6
	1,8±0,1	78,9±10,7	74,4±1,6
	2,1±0,1	71,4±2,1	X

Tabla 5.12 Resultados de variar tiempo e intensidad de electrodeposición del Th en dos laboratorios. Se resaltan los valores de intensidad que han dado rendimientos máximos en cada laboratorio.

Tras observar los dos grupos de resultados hay una cuestión clara, el sistema noruego es más eficiente que el nuestro, (aunque en verdad, si tenemos en cuenta las incertidumbres, este comentario no es tan evidente, pues a 3-σ casi se solapan ambos rendimientos máximos). Encontramos en la NRPA que a 0,8A se obtiene el máximo de eficiencia, si bien la diferencia con 1A (que es la intensidad a la que ellos trabajan normalmente) implica apenas de un 1,5% de rendimiento menos, por lo que en el caso de este laboratorio, están usando un amperaje óptimo en sus electrodeposiciones. Además, ganan también tiempo, pues electrodepositan 1 h.

Pero, ¿porqué nuestro máximo de rendimiento se da para 1,5A y en la NRPA para 0,8A?. La clave creemos que está en la diferencia del tamaño entre las planchetas. De entrada nuestras planchetas tienen un diámetro de 2,3cm ($4,15\pm 0,03\text{ cm}^2$) frente a 1,7cm ($2,26\pm 0,04\text{ cm}^2$) de las usadas en la NRPA. Por este motivo si se toma el cociente Intensidad/área y se representan en la Figura 5.10 los datos de la Tabla anterior. Se puede observar que el máximo de rendimiento se obtiene en ambos laboratorios para el mismo valor del cociente intensidad/superficie que se sitúa en unos $0,35\text{ A/cm}^2$. En este punto, acudimos a [Lally et al., 1984] donde se indica que las electrodeposiciones, utilizando soluciones acuosas, se realizan normalmente con una corriente de capacidad suficiente para dar $0,3\text{ A/cm}^2$ lo que corrobora nuestros resultados experimentales.

Sin embargo, recordemos que hay otros tipos de electrolitos [Zarky et al, 2001] donde la disolución en lugar de ser en medio acuoso sulfúrico es un medio orgánico (mezcla de etanol y HCl 0,45M). En esa situación, los rendimientos se optimizan para 3A donde el cociente intensidad/superficie resulta $0,954\text{ A/cm}^2$ siendo prácticamente el triple que en soluciones inorgánicas.

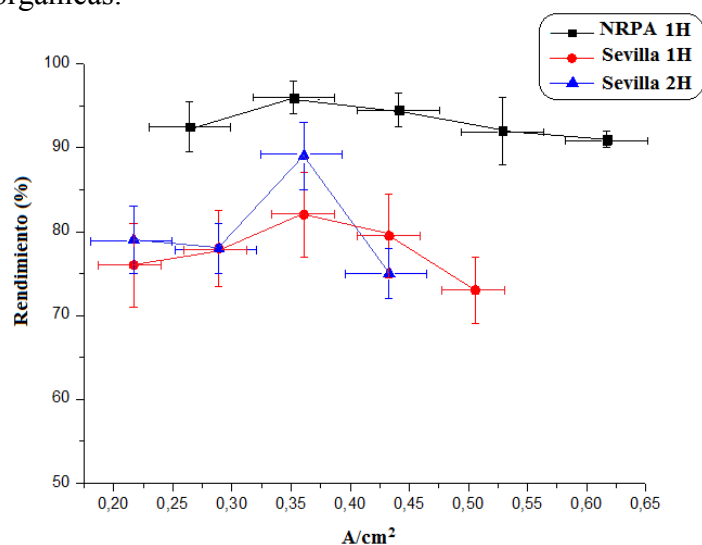


Figura 5.10 Variación de parámetros en la electrodeposición del Th en dos laboratorios (Facultad de Física en Sevilla y NRPA en Oslo).

Aparte de la diferencia en tamaño de plancheta, nos planteamos revisar el resto de metodología tratando de encontrar diferencias entre uno y otro laboratorio. En ambos se usan ánodos de Pt y llevan la disolución con el electrolito en medio sulfúrico al mismo pH que en nuestro laboratorio. En cuanto a las cámaras de medida, en la NRPA presentan eficiencias entre 22-25%, prácticamente las mismas que nuestras cámaras alfa. No obstante, hay varios parámetros que difieren: la fuente de tensión que genera la corriente, los materiales que componen la plancheta de acero o el uso de un baño térmico durante la electrodeposición. Este último dispositivo (Figura 5.11 izquierda), hace que el calor disipado en la solución durante la electrodeposición sea absorbido y no se evapore electrolito durante el proceso. Como hipótesis, pensamos que este último puede ser el elemento diferenciador que justifique esa divergencia de casi un 10% en el máximo rendimiento químico encontrado en la electrodeposición del Th. Otro parámetro diferente es el volumen de la disolución, mientras que nosotros generamos 10 mL, en la NRPA se generan esos 10 mismos mL pero después se completa con agua destilada hasta los 15-20 mL en la celda de electrodeposición. En este punto se deja una línea abierta para seguir trabajando en el futuro.

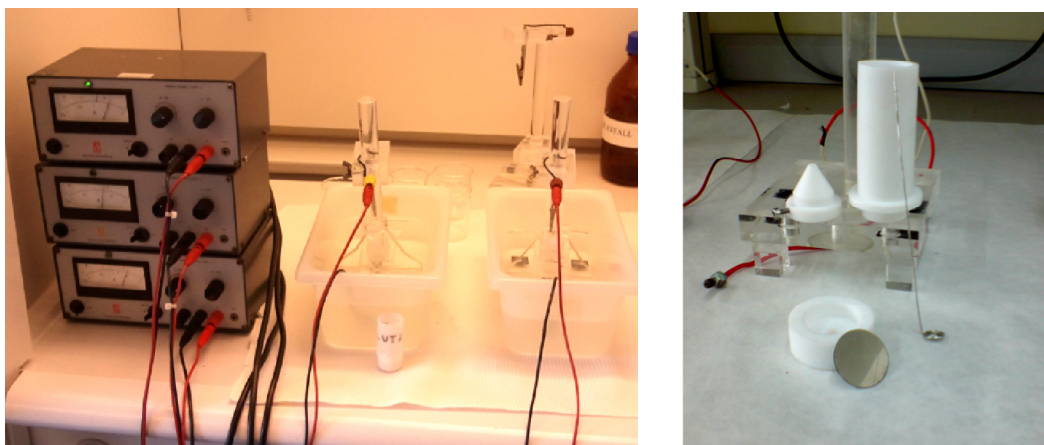


Figura 5.11 (izquierda) sistemas de electrodeposición en la NRPA. (derecha) Celda de electrodeposición del laboratorio en Sevilla.

Los rendimientos bajos en Th (20-25%) obtenidos inicialmente en matrctes líquidas, tras cambiar la electrodeposición a 1,5A suben hasta un 30-40% desde entonces, si bien se obtienen rendimientos más altos en Th (60%) [Mantero, 2007], para matrctes sólidas inorgánicas, lo que nos hace plantearnos de cara a un futuro cercano la optimización en el apartado de preconcentración para matrctes líquidas.

5.3.2 Autodeposición de Po

Análogamente a lo realizado con el Th, nos planteamos optimizar el método de autodeposición de Po respecto del que se indica en la Tabla A4.6. Es claro en la literatura [Murray et al, 2007] que para minimizar los tiempos de autodeposición se requieren altas temperaturas, con agitación y pequeños volúmenes de disolución. En nuestro caso, se ha trazado con ^{209}Po un volumen fijo de 50mL de HCl a pH 2 y se ha llevado a una temperatura de 80-90°C. En ese momento, se han usado tanto planchetas de Ag (la más usada en la bibliografía [Vesterbacka et al. 2005]), como de Cu [Vrecek et al. 2004], siempre del mismo tamaño (2,3cm de diámetro) pues si bien es sabido que la tasa de deposición aumenta si se aumenta la superficie metálica [Smith y Hamilton, 1984] por el contrario, se disminuye la eficiencia de recuento en los detectores, así que el tamaño de plancheta, se ha mantenido estable. En este sentido, un ingenioso estudio [Holm et al. 2013] ha usado directamente monedas para llevar a cabo la autodeposición de Po encontrando buenas resoluciones para el baht tailandés realizado en acero con cobertura de Ni y con un precio por moneda de 2,6 céntimos de €.

Otro importante parámetro ampliamente discutido en la bibliografía es el tiempo de autodeposición. Encontramos tiempos de agitación que varían desde 1,5h hasta 24 h según distintos autores con una media de 5-6 horas a 80-90°C. En este trabajo, en primera aproximación a este problema, elegimos 2 y 4 horas, pues de acuerdo con las conclusiones del estudio comparativo sobre metodología de Po en [Murray et al, 2007] entre 2 y 3 horas será suficiente.

Adicionalmente se han usado dos sistemas distintos de agitación, que denominaremos *mosca* y *disco rotatorio*. El método “mosca” es el que se utiliza actualmente en el grupo y consiste en depositar la plancheta en el fondo y agitar mediante una mosca

magnética la disolución mientras se lleva a cabo el proceso. El método “disco” proviene de [Hamilton y Smith, 1986] y consiste en un disco cilíndrico de teflón al que se le ha introducido un imán en su interior para que gire y en la superficie superior se ha hecho un rebaje donde se coloca la plancheta. Este rebaje está descentrado para que la plancheta se traslade en torno al centro de giro y se mueva al unísono con el disco. Ambos sistemas de agitación se pueden ver en la Figura 5.12 (izquierda).

Se han realizado tres réplicas en cada configuración de trabajo, para así sacar promedios y ver la reproducibilidad. Con la variación de parámetros planteada pretendemos, ver si se puede con nuestras condiciones de laboratorio ahorrar tiempo, cambiar las planchetas de Cu por las de Ag (con el fin de no tener que reutilizar las de Ag), y ver qué sistema de agitación genera menor capa sobre la superficie de la plancheta que luego repercute en la resolución del espectro. Para responder a estos objetivos, se han estudiado el rendimiento químico y la resolución del pico de ^{209}Po (tanto la FWHM como la FTWM, ver en la Figura 5.12, derecha). Todos los espectros se han medido el mismo tiempo preestablecido de un día y medio.

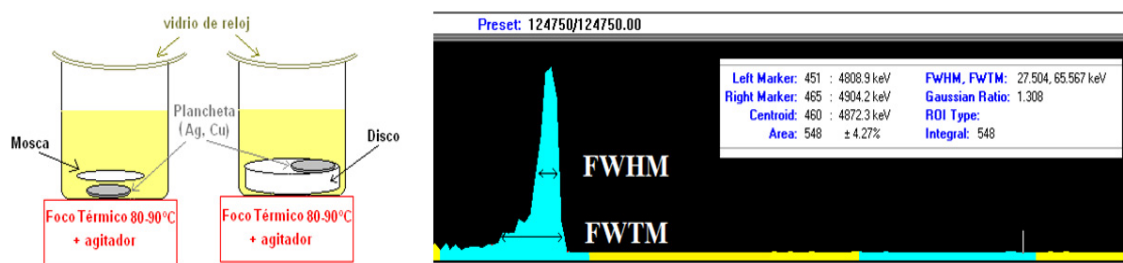


Figura 5.12 (izquierda) Esquema de los dos sistemas de agitación estudiados en la autodeposición de Po. (derecha) Captura de pantalla del espectro de ^{209}Po en plancheta de Ag con “disco” y durante 4h. Se muestran los parámetros de resolución asociados.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.13 y cada dato representa el promedio de tres repeticiones y como incertidumbre su desviación estándar. Atendiendo a los rendimientos químicos encontrados, no podemos decir que ningún método de agitación sea superior al otro, tampoco diferencia entre 2 y 4 horas, ni diferencia entre Ag y Cu. Sin embargo, atendiendo a la resolución (FWHM) sí se observa sistemáticamente que tras 4 horas se obtienen mejores resoluciones que tras 2 y el mismo comportamiento se observa en la FWTM, aunque en menor grado. Además, tras 2 horas la Ag presenta mejor resolución que el Cu, lo que indica que es más adecuada que aquel para tiempos cortos, si bien para 4 horas de autodeposición las resoluciones son las mismas en ambos tipos de plancheta.

Somos conscientes de que los rendimientos obtenidos en este proceso de optimización no son muy elevados, pues en la bibliografía se muestran rendimientos del 80-90% para estudios similares a este [Blanchard, 1966] o [Chen et al, 2001] entre otros. Indicar aquí que este trabajo ha sido realizado hace más de cuatro años y que hoy día, otros compañeros han retomado este proceso de optimización mejorando los rendimientos aquí mostrados. No obstante, se incluyen en esta memoria pues ha sido un trabajo ya realizado y punto de partida para posteriores estudios. En [Díaz, 2010] se obtienen rendimientos de hasta el $77\pm 4\%$ como promedio sobre tres réplicas, trabajando también con planchetas de Ni y usando sistemas de agitación distintos entre otros parámetros.

Tiempo (h)	Agitación	Plancheta	Rendimiento	FWHM	FWTM
2	Mosca	Cu	56,4±5,2	48,5±10,7	154±16
		Ag	58,9±12,1	42±14,3	135±53
	Disco	Cu	55,1±11	55,5±21,6	208±108
		Ag	51,5±1,2	33,3±10,7	99±29
4	Mosca	Cu	55,6±2,8	27,9±5,8	94±40
		Ag	54,8±5,0	25,5±3,3	101±12
	Disco	Cu	55,5±7,5	23,3±1,2	69±9
		Ag	51,3±1,9	29,6±3,9	98±37

Tabla 5.13 Resultados en el ejercicio de optimización en la autodeposición de Po.

5.4 Verificación de resultados

Toda la metodología de los distintos procedimientos radioquímicos mostrados en este capítulo para U, Th y Po pasan examen bien cuando se aplican sobre muestras cuya concentración de actividad viene certificada en origen (muestras de referencia) o bien participando en ejercicios de intercomparación. Es por eso que este apartado tiene dos áreas cuyo resultado es el de corroborar la bondad de las técnicas aplicadas sobre un amplio conjunto de muestras y matrices.

Los parámetros que usamos para comparar lo obtenido con los valores esperados serán el Z-score y el U-test, ya definidos en el apéndice 7 sobre estadísticos con los criterios de validación entonces comentados y que provienen de [IAEA, 2008] si bien se encuentran en muchos documentos que acompañan a los ejercicios interlaboratorios [IAEA, 2007], [Laruex, 2008], [CSN/CIEMAT, 2009], etc....

5.4.1 Muestras de referencia

Se han usado cinco muestras con valores conocidos de U y Th en tres matrices diferentes: muestras de agua, muestra orgánica y suelo. No se encontró ninguna muestra certificada en Po, pero en la puesta a punto se usaron algunas muestras suponiendo equilibrio secular Pb-Po. No obstante, se participaron en diversos ejercicios de intercomparación con este elemento, como se muestra en el apartado siguiente.

En cuanto a las muestras de agua hemos trabajado con un patrón líquido usado en ICP-MS certificado en ^{238}U y otro patrón certificado en ^{232}Th . Alícuotas de sendos patrones se diluyeron en peso en una cantidad determinada de agua destilada y fueron tratadas como muestras. También una muestra de agua de mar (IAEA 381) ya descrita en el capítulo 3 como muestra de referencia gamma, tenía emisores alfa certificados. Los resultados de en estas muestras se muestran en la Tabla 5.14 donde se indica si la separación ha sido realizada mediante TBP o UTEVA. Recordamos aquí que

inicialmente se empezó a trabajar con TBP pero que a mitad de la tesis se incorpora esta otra metodología (UTEVA) y ambas han sido intercomparadas, por lo que aparecen resultados tanto de una como de otra.

Muestra	Separación	Radionucleido	Referencia (Bq/kg)	medida (Bq/kg)
IAEA 381	TBP	^{238}U	0,042±0,004	0,038±0,003
		^{234}U	0,051±0,006	0,049±0,003
Patrón 238U-ICP	UTEVA	^{238}U	62±1	65±1
Patrón 232Th-ICP	UTEVA	^{232}Th	2025±60	2272±160

Tabla 5.14 Resultados obtenidos sobre muestras de referencia líquidas.

Se ha buscado una muestra de referencia que fuese orgánica, la IAEA 414 ya descrita en el apartado de gammas, que ha sido separada por TBP, donde se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 5.15.

Muestra	Radionucleido	Referencia (Bq/kg)	Actividad medida (Bq/kg)
IAEA 414	^{238}U	1,112±0,050	1,17±0,08
	^{234}U	1,22±0,07	1,11±0,07
	^{232}Th	0,029±0,003	0,036±0,015

Tabla 5.15 Resultados de U y Th en muestra de referencia orgánica (peces).

Una muestra de matriz de suelo (la IAEA375 ya descrita en el capítulo anterior) ha sido analizada vía leaching con agua regia, pero también se ha aplicado sobre ella el método de fusión alcalina. Los resultados se muestran en la Tabla 5.16 donde los valores vía fusión se acercan más a los valores de referencia.

Muestra	Radionucleido	Referencia (Bq/kg)	medida(Bq/kg)	
			Leaching	Fusión
IAEA 375	^{238}U	24±5	17±4	18±3
	^{234}U	25±7	17±3	19±3
	^{232}Th	21±1	16±2	22±2

Tabla 5.16 Resultados de U y Th en muestra de referencia de suelo

Esta muestra de suelo es algo particular y en el propio informe se indica que debido a la relativa proximidad con Chernóbil, existe la posibilidad de “partículas calientes” y que pese a la preparación realizada sobre la muestra, podrían existir inhomogeneidades en algunas alícuotas. La dispersión en los resultados presentados por los laboratorios en cuanto a los resultados de isótopos de U es relativamente alta, lo que hace que nuestros resultados vía leaching, aunque algo alejados, entren en el intervalo a 1- σ si bien el parámetro Z-score del ^{234}U vía leaching en esta muestra, no pasaría el test y sería clasificado como “insatisfactorio”. La Figura 5.13 muestra el Z-score y U-test en los resultados de U/Th de las muestras anteriores donde las muestras líquidas son las que mejores resultados han generado. La radioquímica para la muestra orgánica (IAEA-414) también genera resultados satisfactorios. En la comparativa leaching/fusión sobre el

suelo, la segunda técnica ha generado resultados algo más fieles a los de referencia que los obtenidos mediante leaching. El test de incertidumbres también da resultados aceptables para todas las muestras de referencia.

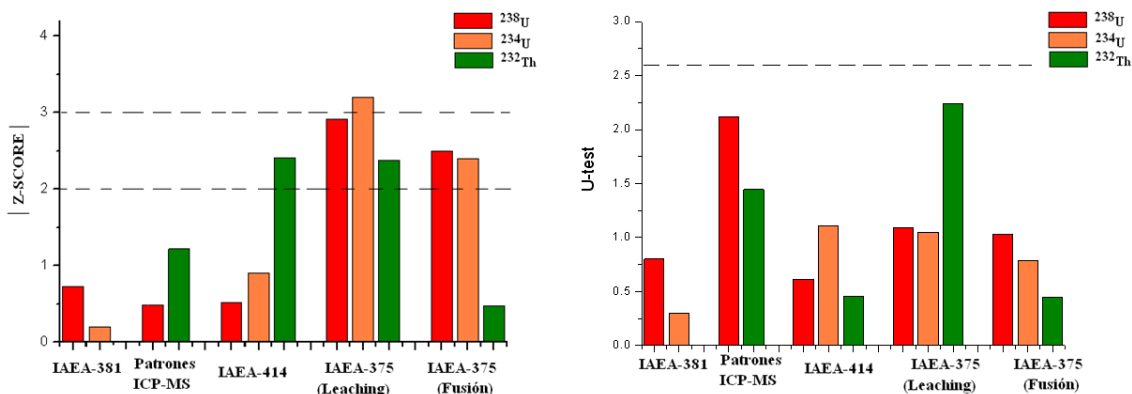


Figura 5.13 Representación del $|Z - score|$ y U-test en las muestras de referencia.

5.4.2 Participación en ejercicios de intercomparación

Al igual que se hizo en el capítulo 3 sobre espectrometría gamma, procedemos aquí validando este apartado metodológico mediante los resultados en distintos radionucleidos emisores alfa medidos en los mismos ejercicios de intercomparación ya descritos anteriormente. Dado que no siempre hay que hacer en una muestra tanto espectrometría alfa como gamma, se realiza una breve descripción en orden cronológico de cada ejercicio comentando detalles no mencionados en el capítulo 3 por estar relacionados directamente con esta técnica espectrométrica. Los datos numéricos se han emplazado en el apéndice 6, mostrando aquí solamente los resultados de aplicar el test de Z-score (Figura 5.14) y el U-test (Figura 5.15) para esos resultados con los que participamos en los correspondientes ejercicios.

[CSN-CIEMAT, 2006] En esta mezcla de maderas se aplicó el procedimiento de digestión en abierto para muestras orgánicas (Tabla A4.3), seguido de separación por TBP. Participamos en el ejercicio como laboratorio número 4, contribuyendo con resultados de ^{238}U y ^{230}Th .

[IAEA, 2007] Creemos que la muerte de Aleksandr Valtérovich Litvinenko, envenenado por ^{210}Po en noviembre de 2006 contribuyó en parte a que la IAEA lanzara este ejercicio de intercomparación en 2007 donde cinco muestras líquidas con cantidades desconocidas de ^{210}Po fueron enviadas a los laboratorios. Se pidió en esta ocasión que la respuesta fuese en 1 semana, pues querían ver la reacción a corto plazo de los laboratorios en casos de emergencia. Participaron 114 laboratorios siendo el nuestro el participante número 43 en este ejercicio.

[IAEA, 2007b] La IAEA en este ejercicio de 2007 genera tres muestras: espinacas, agua y suelo, de las que pide sólo isótopos de U (^{238}U y ^{234}U) en la muestra orgánica. Participan un total de 275 laboratorios de todo el mundo, teniendo nuestro laboratorio la clave 250.

[Laruex, 2008] En la muestra de agua subterránea utilizada para consumo humano y lanzada a nivel nacional por la Universidad de Extremadura, participaron 24 laboratorios. Se nos pide en esta ocasión isótopos de U y ^{210}Po .

[IAEA, 2008] En este ejercicio lanzado en 2008 y con los resultados publicados en 2009, la IAEA reparte seis muestras de las que nos interesan para esta tesis tres: dos de agua (muestras 1 y 2 donde piden ^{238}U y ^{234}U) y una de fosfoyeso (muestra 6 donde piden U y Th). Las muestras de agua eran agua potable recogida en los laboratorios de la IAEA en Seibersdorf y posteriormente trazadas con radionucleidos naturales. Participamos como laboratorio número 103 de un total de 210 de todo el mundo.

[CSN/CIEMAT, 2009] Se reparte un fosfoyeso a nivel nacional donde contribuyen enviando resultados 34 laboratorios de los 44 iniciales a los que se les entregó esta muestra. Nuestro laboratorio en esta ocasión fue el número 26. Es un ejercicio muy completo en el que se piden ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th y ^{210}Po .

[CSN/CIEMAT, 2010] Las cenizas de alimentos se reparten a un total de 45 participantes, si bien en esta ocasión varios de ellos son de Iberoamérica, por pertenecer a un proyecto común para el control en la determinación de radionucleidos en alimentos. Nosotros somos el laboratorio 30 y se piden ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th .

[CSN/CIEMAT, 2011] En esta campaña, un agua ha sido repartida entre un total de 44 laboratorios de los cuales han respondido 38. Nosotros somos el laboratorio 12 de este ejercicio. Se piden ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th y ^{210}Po .

Los resultados mostrados en el ejercicio de 2006 difieren notablemente de los valores de referencia si bien, con un criterio $3\text{-}\sigma$ se solapan. No obstante, esta muestra presentó algún problema en su digestión debido posiblemente a restos de resina en la madera que tras ser calcinada y digerida en el laboratorio, presentaba cierto grado de turbidez en la disolución ácida generada, cuando normalmente suelen ser cristalinas. No obstante se continuó con su tratamiento radioquímico y los resultados obtenidos fueron enviados al ejercicio. Como se puede apreciar en la Figura 5.14 y 5.15 el ^{238}U no pasaría el test del Z-score ni del U-test en esta muestra, si bien el ^{230}Th sería aceptado con precaución.

El resto de resultados en ejercicios de interlaboratorios indican, observando el test Z-score, que la metodología empleada en diversos tipos de matrices genera resultados que estadísticamente, sitúan al 81% de los resultados por debajo de 1 en cuanto a Z-score y el 16% por debajo de 2. Esto nos indica que podemos confiar en nuestras medidas tanto para isótopos de U y Th, como de Po. Igualmente satisfactorios son los resultados del test de incertidumbre estando en su mayoría siempre por debajo del valor establecido de 2,58.

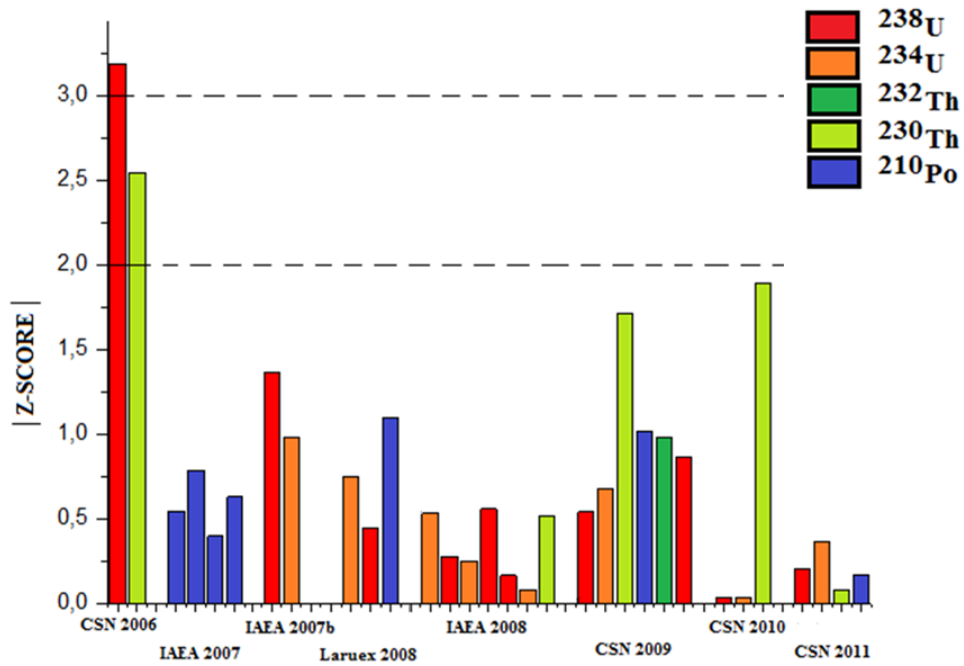


Figura 5.14 Representación del $|Z - score|$ en los distintos ejercicios de interlaboratorios.

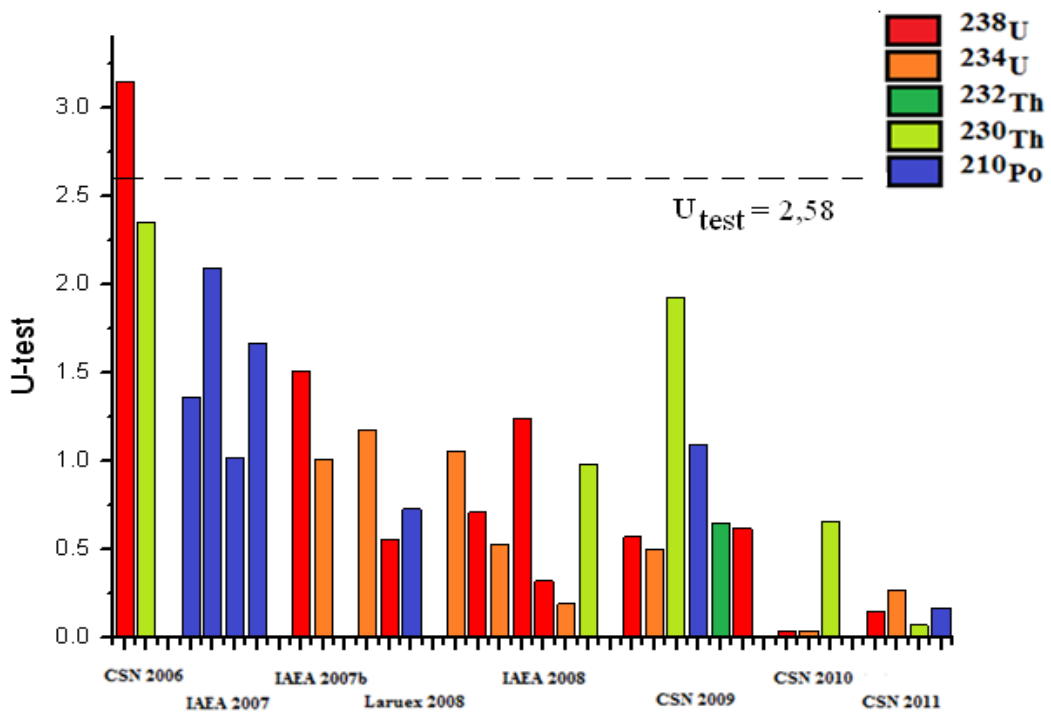


Figura 5.15 Representación del U-test en los distintos ejercicios de interlaboratorios.

CAPÍTULO 6

TIOXIDE COMO INDUSTRIA NORM

- 6.1 Introducción sobre el TiO₂.
 - 6.1.1 ¿Qué es el TiO₂?
 - 6.1.2 ¿De dónde procede?
- 6.2 Descripción del proceso industrial
 - 6.2.1 La planta de Huntsman Tioxide Huelva
 - 6.2.2 Proceso de fabricación del pigmento de TiO₂
- 6.3 Normativa sobre NORM y TENORM
 - 6.3.1 Tioxide como industria NORM
- 6.4 Muestreo y preparación de muestras
 - 6.4.1 Estudio de la variabilidad en los productos/subproductos
 - 6.4.2 Toma de muestras a lo largo del proceso industrial
- 6.5 Depósitos de radionucleidos en la industria NORM

Este capítulo abre el tercer bloque de esta tesis y se centra en la descripción de la industria del TiO₂ y su inclusión como industria tipo NORM según la normativa reguladora vigente.

Comenzaremos describiendo el compuesto de TiO₂, así como las diversas aplicaciones y usos que de él se hacen justificando así su importancia. Continuaremos detallando de dónde procede y cuáles son sus principales fuente de producción a nivel mundial. Una vez presentados estos datos, se detallará el proceso de producción de estos pigmentos según el proceso industrial seguido en la planta de Huntsman Tioxide Europa, situada en Huelva y comentaremos las dos campañas de muestreo llevadas a cabo en ella. Ello nos permitirá una evaluación radiométrica de todo el proceso industrial centrándonos siempre en radionucleidos de origen natural. Terminamos este capítulo con un pequeño apartado sobre la presencia de scales en la industria NORM, y en particular, en la industria de TiO₂ bajo análisis.

6.1 Introducción sobre el TiO₂

6.1.1 ¿Qué es el TiO₂?

El Ti es el noveno elemento en abundancia en la corteza terrestre y el cuarto metal de mayor importancia industrial tras el Al, Fe y Mg. El TiO₂ tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades ópticas de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. De hecho, describiendo sus características entenderemos el uso que se hace de esta sustancia en multitud de ámbitos:

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega. Y, además, mantiene el color de forma permanente.
- Presenta un índice de refracción muy alto (2,4 como el diamante), incluso pulverizado o mezclado con otros compuestos. Y por la misma razón, es muy opaco. Esta propiedad permite considerar al TiO₂ como muy buen protector frente a la luz del Sol: refleja prácticamente toda la luz, sólo absorbiendo la radiación electromagnética cerca de la región ultravioleta.
- Es un fotocatalizador muy eficaz. O dicho de otra forma, acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. En la actualidad existen numerosos proyectos en marcha en el campo de la energía solar fotoquímica para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y en la gran mayoría de ellos se están utilizando tintes mezclados con dióxido de titanio para producir una especie de fotosíntesis artificial.

Los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan industrialmente en la producción de pinturas y plásticos, presentando incluso aplicaciones en el ámbito alimentario (en España está autorizado como colorante para las comidas E-171 [BOE, 2007]).

También se utilizan pigmentos de dióxido de titanio en el sector de las artes gráficas (impresión), aunque en este caso estos pigmentos deben ser muy finos pues se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 µm. Por otra parte, su aplicación a las fibras sintéticas, produce la eliminación de la apariencia grasienta causada por las propiedades translúcidas de la resina.

Otras áreas de aplicación del dióxido de titanio incluyen la industria cerámica y de la porcelana, la manufactura de cemento blanco e incluso se utiliza en productos para el bronceado (como absorbentes de rayos ultravioletas), jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética.

La Figura 6.1 recoge un diagrama de sectores, donde se muestra la información recogida en los párrafos anteriores, así como la variación en los últimos treinta años de la producción mundial de este producto donde se puede ver que se ha triplicado su producción.

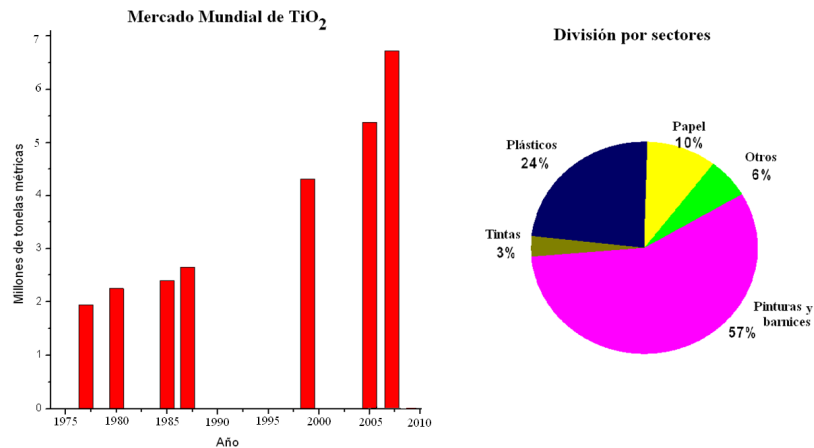


Figura 6.1 (Izquierda) Evolución en la producción Mundial de TiO₂. (No se han encontrado apenas datos correspondientes a la década de los noventa). (Derecha) Diagrama por sectores de uso del TiO₂ durante el 2005 [McNulty, 2007].

El mayor o menor consumo per cápita de pigmentos de TiO₂ por los diferentes países se encuentra muy ligado a su grado de industrialización y desarrollo, hasta el punto de que el consumo de TiO₂ se pueda utilizar como un buen indicador del grado de desarrollo de un país. Basta observar y analizar los datos de la Tabla 6.1 para constatar este hecho.

País	Población (miles)	Toneladas consumidas	Consumo per capita
EE.UU.	235000	885000	3,76
Canadá	25000	83000	3,32
Japón	120000	208000	1,73
Bélgica/Luxemburgo	10210	40000	3,93
Alemania Federal	61000	163500	2,68
Gran Bretaña	56600	132000	2,33
Holanda	14480	35200	2,43
Dinamarca	5110	10800	2,11
Francia	55200	99600	1,8
Irlanda	3570	5800	1,62
Italia	57100	87000	1,52
España	38600	52500	1,36
Portugal	10230	10600	1,04
Grecia	10000	10500	1,05

Tabla 6.1 Consumo per cápita anual de Dióxido de titanio (datos de 1986).

De esta tabla se desprende un consumo medio anual mundial de TiO₂ de 0,52 kg/persona en 1986. Estos cocientes no han cambiado mucho hoy día pues para EEUU está en 3,90 con 316 millones de habitantes [USGS, 2013]. Y curioso es que Grecia y Portugal estén con el cociente más bajo en Europa, seguidos en orden ascendente por España, Italia e Irlanda.

6.1.2 ¿De dónde procede el TiO₂?

El Ti en la naturaleza se encuentra habitualmente en combinación con O y Fe. Se puede encontrar bajo el nombre de *ilmenita*, un óxido mixto de Ti y Fe (FeTiO₃ o FeO·TiO₂) con un contenido equivalente entre 34-69% en peso de TiO₂. En la forma *rutilo* (estructura tetragonal) con una composición entre 93-96,5% en TiO₂ y también bajo la denominación de *leucoxeno* (Fe₂O₃·TiO₂) con un contenido entre 70-90% de TiO₂. [IAEA, 2012].

También la ilmenita es procesada reconcentrando la fracción de TiO₂ bien como *rutilo sintético* (SREP, Synthetic Rutile Enhancement Process) bien como *ilmenita mejorada* (UGI, UpGraded Ilmenite) que comprendería tanto escoria de ilmenita como escoria de minerales titaníferos. Existe otra vía de producción de Ti (como esponja de titanio) para su uso como metal en aleaciones utilizadas por ejemplo en la aeronáutica (donde existe un consumo de Ti metálico del 40% de este mercado), uso industrial (34%) o un uso militar (16%) entre otros, pero este campo se aleja de la producción del Ti como TiO₂ y no se contempla en este trabajo.

La extracción de minerales de titanio (en cualquiera de las formas antes mencionadas) casi 2/3 se concentran en cuatro países: Australia, África del Sur, Canadá y China, con una contribución del 90% en la forma de ilmenita, 9% rutilo y apenas el 1% de leucoxeno (producido en Australia). En la Tabla 6.2 se puede observar cómo aun teniendo un determinado % de las reservas de mineral a nivel mundial, hay países donde no se mantiene ese % en la extracción de minerales de Ti. Por ejemplo, Madagascar con casi un 6% de reservas y un 0% de producción en este sector o por el contrario, Canadá, con un 4,5% de las reservas mundiales, y producción del 20% del total.

Centrándonos en la ilmenita, por ser el mineral que en mayor medida contribuye a la creación de TiO₂, se tiene que tres cuartas partes se encuentran originalmente en forma granulada, como componente de la arena mineral pesada y el cuarto restante como roca de ilmenita que se origina principalmente en Canadá y Noruega. En la ilmenita puede darse la lixiviación del Fe por acción del agua resultando un aumento en la concentración del TiO₂ y el producto final enriquecido en este óxido puede ser rutilo o leucoxeno, ambos conocidos como minerales secundarios de Ti [Welham y Llewellyn, 1999]. La ilmenita tiene una densidad de 4,7 g/cm³ y como en términos de susceptibilidad magnética es clasificada como un material magnético, se comporta como mineral conductor. Estas características hacen que se pueda concentrar por medios gravitacionales, eléctricos y magnéticos [Ismail et al., 2001], [Haridasan, 2007]. Los depósitos de arenas de playas poseen características que favorecen la concentración gravitacional ya que los minerales de Ti se encuentran en las fracciones granulométricas entre 1500-74 μm. Como ejemplo de concentración, en el depósito de Tahawus, Nueva York, la roca de ilmenita-magnetita contiene aproximadamente un 18% de TiO₂ [Valderrama et al., 2005]. Tras pulverizar se usan separadores magnéticos de baja intensidad, seguidos de mesas vibratorias, secado y reconcentrado mediante separador magnético en seco obteniendo finalmente un concentrado de 85,5% de ilmenita equivalente a 45% de TiO₂. En ocasiones, el mineral de Ti se presenta asociado en la forma ilmenita-hematita, de forma que no puede romperse por medios mecánicos, por lo que el mineral, tras una etapa inicial de molienda se mezcla con carbón coque y se usa para alimentar hornos de arco eléctrico, de donde se obtiene separadamente el Fe y una

escoria que contiene aproximadamente un 70% de TiO₂ que será tratada para la obtención de pigmentos de TiO₂.

País	Reservas (contenido de TiO ₂) [USGS, 2011]			Producción (minerales de Ti en 2008) [WMP, 2010]		
	Ilmenita (Mt)	Rutilo (Mt)	Contribución al total mundial (%)	Ilmenita (Mt)	Rutilo (Mt)	Contribución al total mundial (%)
China	200	*	28,9	1	*	7,7
Australia	100	18	17	2,04	0,33	19,5
India	85	7,4	13,3	0,73	0,02	5,8
África del S.	63	8,3	10,3	2,18	0,13	17,9
Brasil	43	1,2	6,4	0,13	3·10 ⁻³	1,0
Madagascar	40	-	5,8	0	0	0
Noruega	37	-	5,3	0,92	0	7,1
Canadá	31	-	4,5	2,6	0	20,1
Mozambique	16	0,48	2,4	0,33	0,03	2,8
Ucrania	5,9	2,5	1,2	0,6	0,1	5,4
Sierra Leona	-	3,8	0,5	0,02	0,01	0,7
EEUUSA	2	0,4	0,3	0,4	**	3,1
Vietnam	1.6	-	0,2	0,7	5·10 ⁻⁴	5,4
Sri Lanka				0,057	3·10 ⁻³	0,5
Corea del S.				0,226	0	1,7
Egipto				0,088	0	0,7
Malasia				0,037	0,002	0,3
Kazajistán				0,016	**	0,1
Total mundial	650	42	100	12,1	0,7	100

*No se tienen datos

**En la producción no se separa entre ilmenita y rutilo.

Tabla 6.2. Reservas y producción mundiales de minerales de Ti en millones de t (Mt)

Como dato anecdótico, podemos indicar que se ha encontrado ilmenita hasta en rocas lunares, lo que ha llevado incluso a que el Telescopio Espacial Hubble buscara durante 2005 potenciales yacimientos de ilmenita en la Luna pues podría ser fundamental a la hora de crear una futura base que proporcionara Fe y Ti, metales muy importantes para los elementos estructurales [BBC News, 2005].

6.2 Descripción del proceso industrial

La actividad del Grupo TIOXIDE como fabricante de pigmentos de Dióxido de Titanio se remonta a 1934, fecha de apertura de su primera fábrica en Billingham (Reino Unido). En la actualidad el grupo HUNTSMAN-TIOXIDE lo forman 8 factorías dedicadas a la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio, situadas en: Inglaterra (dos factorías: Greatham y Grimsby), Francia (Calais), Italia (Scarlino), Estados Unidos (Lake Charles), Sudáfrica (Umbogintwini), Malasia (Teluk Kalung) y España (Huelva).

En estas plantas se procede a la obtención del TiO₂, a partir del tratamiento de los minerales enriquecidos en Ti previamente comentados, esto es: ilmenita, rutilo o escoria

de ilmenita. Hay dos procesos distintos para la obtención del TiO_2 partiendo de sus materias primas: vía sulfato y vía cloruro. De las 8 factorías, 6 trabajan mediante el primer método (entre las que se encuentra Huelva), mientras que la estadounidense conjuntamente con una de las Inglesas (Gretham), lo hacen vía cloruro. Por las características de estos procesos, en las fábricas que trabajan vía sulfato se utiliza ilmenita y su escoria como materia prima, mientras que en las que trabajan vía cloruro se procesa fundamentalmente rutilo.

6.2.1 La planta de Huntsman Tioxide de Huelva

En febrero de 1973 se constituía el antecedente de la actual compañía, llamada entonces TITANIO S.A., con la participación de UNION EXPLOSIVOS RIO TINTO, S.A. y de TIOXIDE GROUP, PLC, con un capital del 55 y 45 por cien, respectivamente. En 1982 Explosivos Río Tinto ofrece su participación al otro socio, TIOXIDE GROUP, convirtiéndose éste en el único accionista de la compañía, que a partir de ese momento pasó a denominarse TIOXIDE ESPAÑA, S.A, hasta el año 2000 en el que la multinacional Huntsman toma la mayoría del accionariado. Actualmente, la factoría onubense, está encuadrada en Huntsman-Tioxide (división de Huntsman dedicada a la producción de pigmentos de TiO_2), siendo la entidad legal en Huelva denominada como Tioxide Europa S.L.

La factoría de Huelva comenzó su producción en el año 1976, estando condicionada su puesta en marcha por parte de las autoridades españolas a la solución de vertidos de afluentes ácidos por medio de buques afluentes, en una zona suficientemente alejada de la costa y con unas buenas condiciones para la dilución. Esta solución provocó grandes movilizaciones, especialmente por ciertos grupos ecologistas, que dio como resultado, años después, al cambio de esta política de gestión de los efluentes como detallaremos posteriormente.

La planta de Huelva está especializada en la producción de TiO_2 para plásticos aunque también se producen y comercializan co-productos de sales de hierro, tales como el sulfato ferroso heptahidratado (Caparrosa), el sulfato férrico, y el sulfato ferroso monohidrato. Estas sales de hierro, tal y como detallaremos posteriormente, se forman en la gestión de los ácidos producidos tras la separación del Ti, dentro de la política de gestión de posibles residuos de la compañía.



Figura 6.2. Emplazamiento de Tioxide Europa S.L.

6.2.2 Proceso de fabricación del pigmento de TiO_2

Como ya se ha indicado, el proceso más utilizado para la fabricación del pigmento de TiO_2 es mediante vía sulfato (ataque del mineral con ácido sulfúrico) usando fundamentalmente ilmenita como materia prima (aunque también es posible la utilización de una mezcla ilmenita + escoria). Por el contrario, no puede ser utilizado el rutilo en este proceso, ya que este mineral no puede ser digerido por el H_2SO_4 .

La ilmenita se caracteriza por su relativo bajo contenido en TiO_2 , y como veremos posteriormente, por generar un alto volumen de subproductos y desechos, aunque su coste económico por el contrario es bajo, lo que hace rentable su utilización como materia prima. En cambio, la escoria de ilmenita tiene una mayor proporción de TiO_2 y produce menos subproductos y desechos aunque el precio de compra es más alto que el de la ilmenita.

El proceso de producción de TiO_2 vía sulfato en la factoría situada en el Polo Químico de Huelva consta de varias etapas:

- a) Secado y molido del mineral hasta un tamaño de grano apropiado para el ataque y almacenaje de éste en silos.
- b) Ataque del mineral con H_2SO_4 (activando la reacción).
- c) Separación (por filtración) de los residuos sólidos (fracción no atacada) remanentes tras el ataque.
- d) Precipitación, desde el licor formado en la etapa de ataque, del TiO_2 (hidrólisis).
- e) Lixiviación y lavado de la pulpa de TiO_2 precipitada.
- f) Calcinación de la pulpa de TiO_2 .
- g) Revestimiento.
- h) Micronizado.

Independientemente, en una línea industrial paralela a la línea de producción principal, los ácidos resultantes tras la precipitación, lixiviación y lavado del Ti son tratados con el objetivo de minimizar los vertidos al medio ambiente y maximizar su reciclado en el proceso (en lo que denominaremos como: etapa (i) Gestión de los efluentes generados en el proceso de producción).

La ilmenita, procedente en su mayoría de zonas de playa Figura 6.3 (izquierda), se concentra como se ha indicado anteriormente y es transportada directamente a la factoría donde se fabricará el TiO_2 . También en modo de escoria procedente de fundición (Figura 6.3 derecha) es recibida como materia prima.

Procedemos a continuación a describir en detalle el proceso de producción de TiO_2 en la factoría onubense, una vez que la materia prima llega a sus instalaciones mediante su transporte desde el país de origen. Aprovecharemos esta descripción detallada del proceso, para ir simultáneamente introduciendo unas claves que se corresponden con los puntos de la fábrica en los que se han tomado las muestras, que serán posteriormente descritas con más detalle en este mismo capítulo.

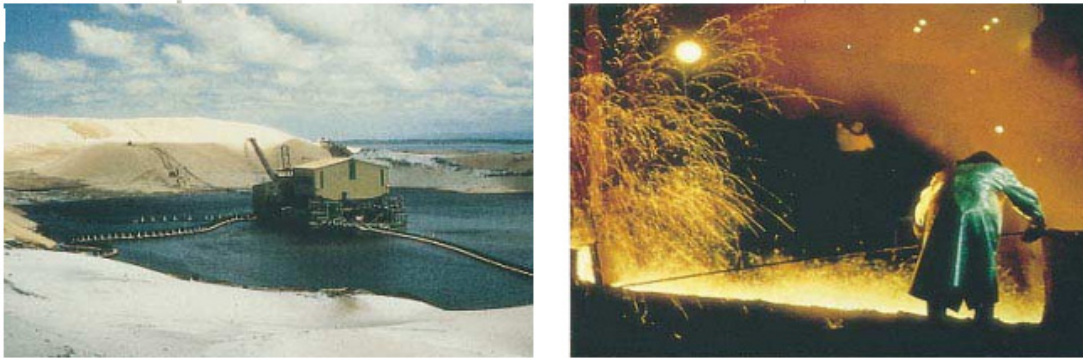


Figura 6.3 (Izquierda) Imágenes de dragados en una playa de Australia.(Derecha) Fundición de ilmenita para separar el Fe [McNulty, 2007].

Tras su análisis radiométrico, permitirán obtener una idea muy clara del comportamiento de los diversos radionucleidos naturales a lo largo del proceso. Las claves de las muestras colectadas llevarán adicionalmente asociadas un color (como por ejemplo [A-ILMS], [B-PPRE] o [A-CAPA]) con el siguiente criterio: color rojo para materiales de entrada (inputs), color amarillo para muestras intermedias y color verde, para productos finales, co-productos o deshechos (outputs).

a) Descarga y Molienda del mineral

La ilmenita de diferente tipo u origen (tipo Standard [A-ILMS], tipo Bemax [A-ILMB] y la escoria de ilmenita [A-SLAG]) llega vía marítima al Puerto de Huelva (o por carretera cuando viene desde Portugal) y desde allí es transportada al parque industrial donde se almacena en naves. Desde esas naves se van introduciendo en silos las cantidades requeridas de materia prima según el momento de producción, puesto que el proceso no funciona en modo continuo sino que se trabaja por series de 20 Toneladas de material en cada sesión.

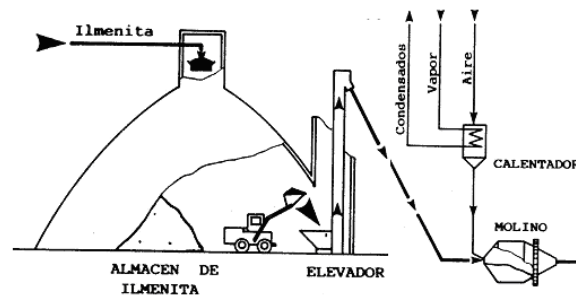


Figura 6.4 Imagen del almacén y esquema de los silos seguido del molino para la ilmenita.

Desde estos silos se alimenta a molinos de bolas, los cuales trituran el mineral hasta el grado de finura requerido para que su posterior reacción con ácido sulfúrico sea eficiente. Posteriormente, y mediante aire caliente se efectúa el transporte y secado del mineral molido (Figura 6.4). El aire húmedo producto del secado pasa, antes de salir a la atmósfera por filtros de mangas.

El mineral molido [A-TOLV], junto con el material recogido en los filtros, se separa en ciclones y se envía a tolvas pesadoras que descargan la cantidad requerida para realizar

la digestión con ácido sulfúrico al 98% [A-AC98] en unos digestores. Este ácido se almacena en tanques exteriores, que lo bombean a otro tanque dosificador, desde el que se descarga por gravedad. El ácido sulfúrico es facilitado por la compañía ATLANTIC COPPER S.A., situada también en el Polo Químico de Huelva, que lo produce a partir del tratamiento del mineral pirítico de la región (sulfatos de Fe y Cu, principalmente).

b) Ataque del mineral con H₂SO₄ (activando la reacción).

En los digestores se mezcla la ilmenita con el ácido sulfúrico al 98%. Sin embargo, dado que la reacción necesita ser activada para que sea verdaderamente efectiva, se requiere la presencia de un activador. Este activador es fundamentalmente ácido sulfúrico al 80% [A-AC80] procedente del reciclado de ácidos originados en otras partes del proceso, aunque también se añade vapor con un eyector de forma que se libere calor y se inicie el ataque. Para purificar los gases producidos en el momento de la reacción, los digestores van conectados a condensadores de chorro de agua, que eliminan vapores y gotas de ácido (Figura 6.5).

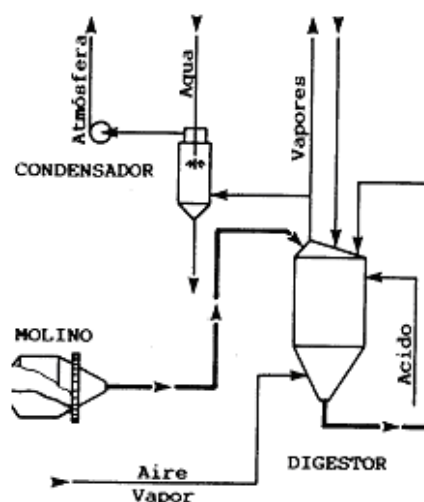
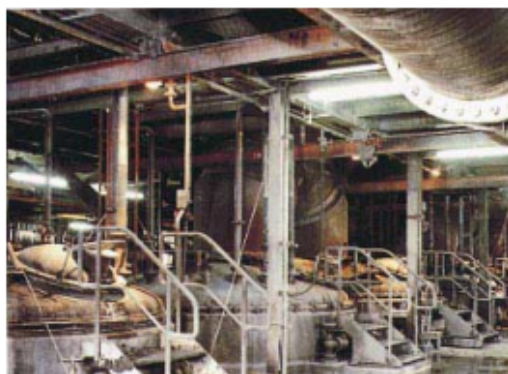
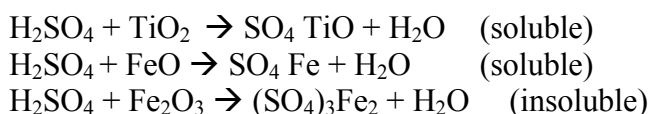


Figura 6.5. Imagen y esquema de los digestores.

Las reacciones que se producen en la etapa de digestión activada entre la ilmenita (TiO₂+FeO+Fe₂O₃) y el ácido sulfúrico son las siguientes:



Como el (SO₄)₃Fe₂ es insoluble, es necesario proceder a reducir el Fe³⁺ presente a Fe²⁺ para que esté todo el Fe en disolución junto con el Ti y no interfiera en el proceso. Ello se consigue, sometiendo a la masa formada en el digestor (ya disuelta) a un proceso de reducción haciendo que ésta pase por chatarra.

Previamente a la reducción, la masa formada (denominada *cake*) en el digestor de la reacción es mezclada con ácidos reciclados del proceso (H₂SO₄ al 65% [A-AC65]), añadiéndose además agua ácida [A-AG25] procedente de etapas de lavado posteriores. Este ácido sulfúrico “extra” se añade para llevar la solución a un cociente “kg de H₂SO₄/kg de TiO₂“ = 1,85 , que es el óptimo con el que se aprovecha el 90-92 % del TiO₂ presente en la ilmenita tratada.

Una vez finalizado el proceso de digestión y reducción, tenemos como resultado una solución [A-LCRE] que presenta la particularidad de contener unos 20g/l de residuo en forma de lodos que no han respondido al ataque (lodos inatacados).

c) Separación de los residuos sólidos (inatacados) por clarificación y filtración

Para separar dichos lodos de la solución, ésta se conduce a unos decantadores (Figura 6.6) donde mediante la adición de un floculante (un aglutinador) se provoca la decantación. Estos barros decantados [A-LLLD] son separados, mientras que el licor clarificado (conteniendo el Ti y el Fe en disolución) pasa a la etapa siguiente.

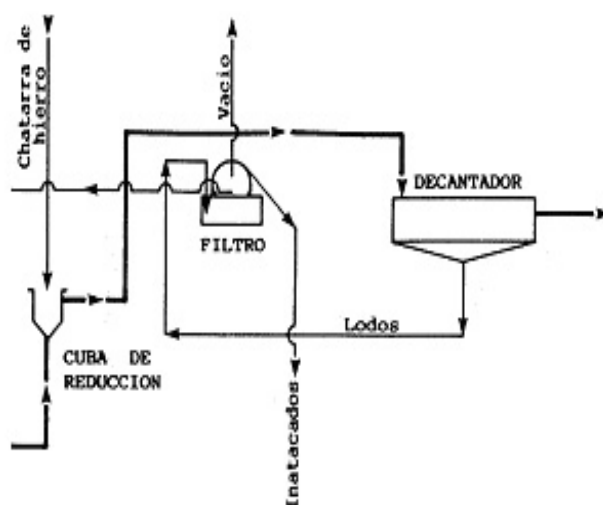


Figura 6.6 Vista superior y esquema de los decantadores.

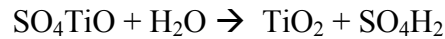
El licor en disolución clarificado [A-LCCL] (0,2 g barro/l de licor) pasa a un tanque de calentamiento, desde donde se bombea a los filtros de presión para eliminar los últimos restos de residuos. En este punto, se obtiene un licor [B-LCFL] con una concentración de residuos tan baja como 0,02 g barro/l licor.

Por otra parte, la materia decantada en el proceso de clarificación [A-LLLD], es sometida a un proceso de filtración, utilizando filtros de precapa constituidos por perlita [A-DICA]. Los filtros de precapa de perlita, son cilindros en los que se depositan 110 kg perlita/2500 kg de lodo. Una cuchilla va retirando la capa externa de lodo retenido por la perlita, mientras sigue acumulándose por el otro lado del cilindro el nuevo lodo (se hace vacío en esa parte del cilindro). El filtrado se realiza en continuo hasta que se acaba la capa de perlita añadida. También se echa agua por encima del cilindro, que debido al vacío existente pasa a través del lodo y lo limpia de forma que arrastra las trazas de TiO_2 que le quede.

Los lodos resultantes de la precipitación y de la filtración rotativa [A-LODO] pasan al almacén de lodos para, posteriormente, ser enviados a la planta de inertización de Huelva. El ácido obtenido de la filtración de lodos [A-ACLD] se reutiliza en la etapa de digestión.

d) Precipitación del TiO₂ mediante hidrólisis

El licor obtenido tras la etapa de clarificación y filtración conteniendo el Ti y el Fe disueltos [B-LCFL] posee una densidad de 1,5 g/ml. Esa densidad no es buena para la precipitación del Ti y necesita ser aumentada. Por ese motivo, se procede en primer lugar a concentrar el licor (etapa de concentración) mediante la extracción de agua en unos evaporadores, hasta llegar a obtener un licor con una densidad de 1,67 g/ml [B-LCCC]. El licor ya concentrado, es sometido a continuación a un proceso de hidrólisis, que consiste en inducir la siguiente reacción:



Esto se consigue aumentando la temperatura del licor (hasta 115°C) con una presión pequeña y añadiendo agua ácida [B-AGQN] (reciclado desde una etapa posterior del proceso, ver apartado i) de gestión de los efluentes). Este proceso de “ebullición” se realiza durante 3,5 horas, hasta alcanzar una máxima eficiencia de recuperación de TiO₂. Después de calentarlo a ebullición, se siembra con núcleos [B-NUCL] de rutilo (TiO₂ muy puro) que actúan como activadores de la precipitación. Estas semillas de rutilo se producen en laboratorio a partir de TiCl₄ comprado del exterior.

e) Lixiviación y lavado de la pulpa de TiO₂ precipitada

La pulpa de pigmento obtenida del precipitado tras la hidrólisis [B-PPRE], se enfría y posteriormente es filtrada y lavada en filtros tipo Moore (Figura 6.7). Por una cara del filtro nos queda la pulpa conteniendo el TiO₂ y por otro, el licor conteniendo el hierro en disolución que formará un “*efluente fuerte*”, formado por unos 200 g/L de SO₄H₂ y unos 90 g/L de Fe (posteriormente describiremos el tratamiento al que es sometido este ácido fuerte).

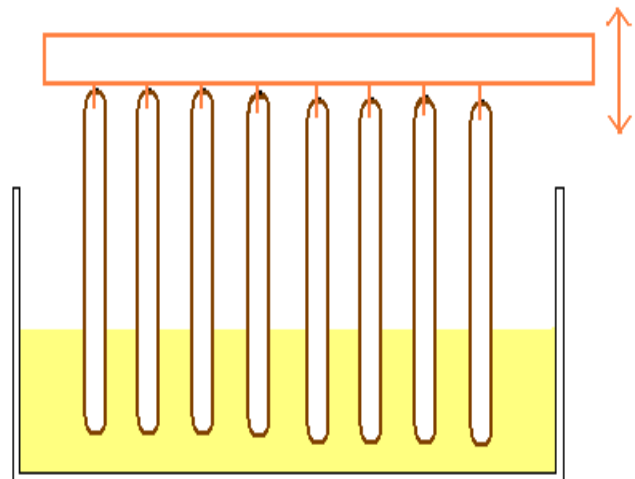
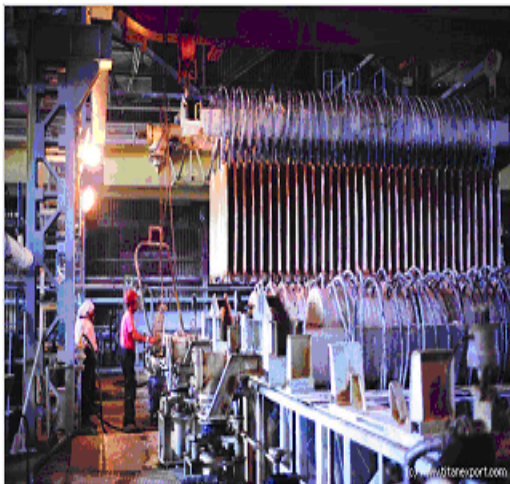
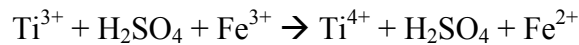


Figura 6.7 Imagen y esquema de los filtros Moore.

Estos filtros Moore presentan un gradiente de presión en el interior que hará que en las paredes exteriores quede retenida la pulpa mientras el resto de líquido que aún contiene el Fe pase al interior.

Después de la filtración, la pulpa separada por los filtros Moore [B-PRLX] se somete a una lixiviación con ácido (H₂SO₄) para provocar la reducción del posible Fe³⁺ a Fe²⁺

(que se puede haber formado durante las operaciones anteriores, al haber precipitado junto al Ti, y cuya presencia debe ser evitada por la reducción de calidad del producto final). En este proceso de lixiviado se añade titanio trivalente [B-TRIV], para provocar la reacción:



Como resultado, obtenemos otra pulpa de TiO₂ lixiviada [B-PLIX] que será lavada con agua [D-AGTR] formando una torta de postlixiviación [B-PSLX] en la que el Fe²⁺ formado se habrá disuelto separándose del TiO₂ nuevamente mediante filtrado con filtros Moore y otro lavado (para este último lavado se utiliza agua caliente y limpia). Después, la pulpa lixiviada se seca en filtros rotativos [B-FROT] o en filtros de prensa [B-FPRE] (Figura 6.8), antes de proceder a su calcinación.

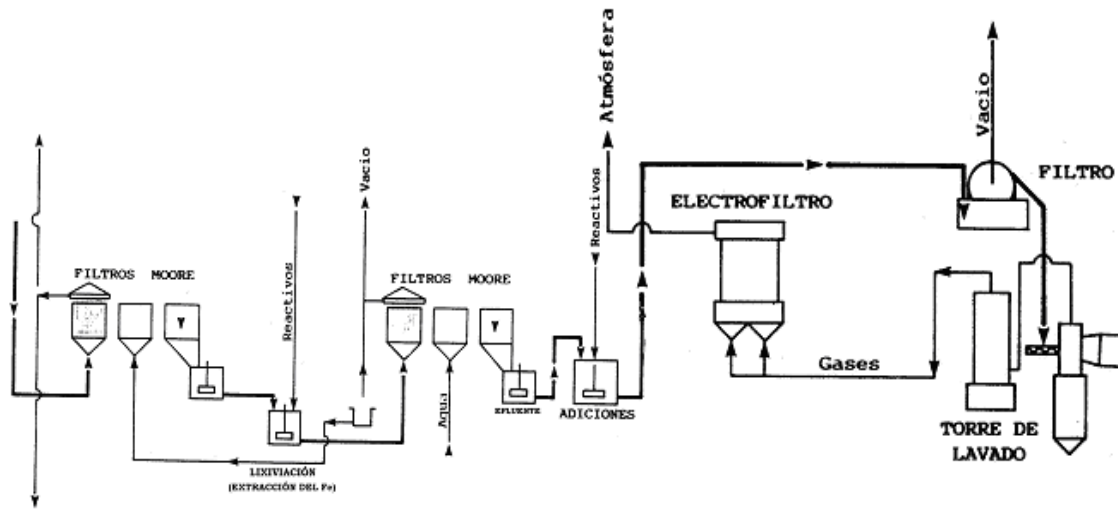


Figura 6.8 Secuencia de: filtros Moore, lixiviación, 2ª tanda de filtros Moore, lavado y secado en filtros de prensa y filtros rotativos.

Antes de la calcinación es necesario añadir agentes acondicionadores que controlen el crecimiento de las partículas y la textura del pigmento. Si se quiere obtener cristales en forma anatasa, entonces hay que adicionar supresores de rutilo, pero si se requiere en forma rutilo, un promotor de rutilo será necesario. Es muy importante para maximizar la producción de un tipo determinado de pigmento que exista el menor contenido de la forma anatasa en calidad rutilo o viceversa [Cooper et al, 1981].

f) Calcinación.

El TiO₂ ya está lo suficientemente puro (< 30 ppm Fe) para entrar en la etapa de calcinación, donde cristaliza. A partir de este momento, ya entramos en procesos de preparación y acondicionamiento del producto final con nulas implicaciones radiológicas pues la torta de TiO₂ una vez lixiviada presenta un contenido en elementos radiactivos naturales prácticamente nulo.

Al final del horno se producen emisiones, siempre por debajo de los límites legales (Total Suspended Particles TSP: < 50 mg/m³ – SO₂: < 10 mg/m³), pues los gases formados se hacen pasar a través de precipitadores electrostáticos húmedos de alto voltaje, donde queda retenido polvo de pigmento y gotas de ácido, antes de su descarga a la atmósfera.

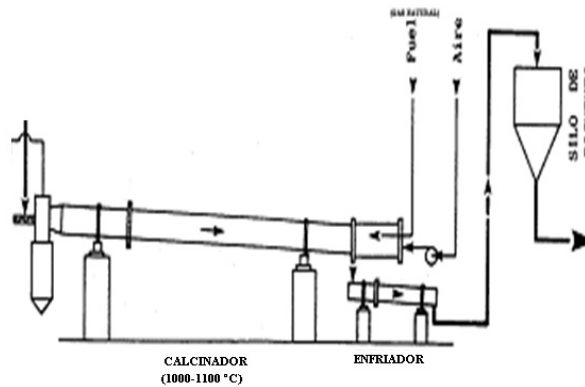


Figura 6.9 Etapa de calcinación. Los gases de la combustión de gasóleo o gas natural, circulan en contracorriente con la pulpa, para secarla y posteriormente proceder a su calcinación hasta transformarla en pigmento cristalizado.

g) Revestimiento.

El pigmento, una vez calcinado, es sometido a una molienda seca en molinos de impacto, mezclado con agua. La papilla de pigmento formada se somete entonces a una molienda húmeda con clasificación para asegurar la separación de las partículas gruesas y la pulpa molida es revestida superficialmente, adicionando reactivos especiales, según el grado del pigmento a fabricar. El pigmento recubierto se filtra finalmente en filtros Moore y se lava para eliminar las sales solubles presentes.

Tanto en esta etapa como en la de micronizado se utiliza sulfato de alumina y aluminato sódico, ambos obtenidos a partir de bauxita [P-BAUX], la cual es tratada con ácido sulfúrico y en cuyo proceso se originan unos “barros” en el fondo del digestor que son almacenados conjuntamente con los yesos rojos (residuo que será descrito posteriormente).

h) Micronizado

El pigmento, una vez revestido, es llevado a unos micronizadores donde, con molinos de inyección de vapor y la adición de reactivos orgánicos, se muele hasta la obtención del tamaño de partículas deseado (Figura 6.10). El vapor procedente de los micronizadores pasa por ciclones donde se separa la mayor parte del pigmento arrastrado y posteriormente se envía a filtros de mangas. Antes de salir a la atmósfera, los gases se pasan por lavadores. Los condensados con el pigmento recuperado retornan a la etapa de revestimiento. El pigmento ya micronizado pasa en su última etapa a silos, desde los que se envasa en sacos para su almacenaje o venta. Se ha obtenido ya el producto comercial final.

Para terminar de describir de forma detallada el proceso de producción de dióxido de titanio en la factoría onubense, es necesario tener presente que en el proceso de precipitación del TiO_2 mediante hidrólisis, y en los procesos posteriores de lixiviación y lavado de la pulpa formada se generan una serie de efluentes ácidos. La gestión que se realiza de estos efluentes, que son separados en tres tanques distintos, se detalla a continuación.

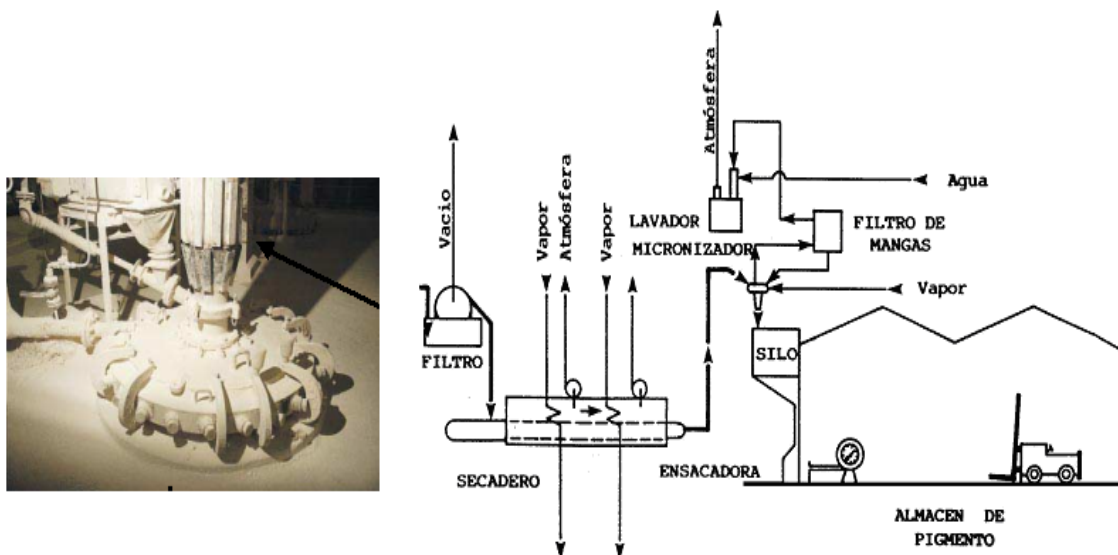


Figura 6.10 Imagen de una micronizadora y esquema de la última etapa del proceso para los pigmentos de TiO_2 .

i) Gestión de los efluentes generados en el proceso de producción

Durante el proceso descrito anteriormente, se generan tres tipos de efluentes que serán almacenados en sendos tanques y a los que se le aplicarán distintos tratamientos:

a) Efluente fuerte (Tanque 1)

Está formado tanto por el licor de Fe sobrenadante [B-APCC] en el proceso de precipitación del TiO_2 (proceso de hidrólisis), como por el licor resultante del proceso de lixiviación del TiO_2 . Este efluente posee unos 200 g/L de SO_4H_2 y unos 90 g/L de Fe. En primer lugar se concentra un poco este efluente por evaporación (hasta 210 g/L de SO_4H_2 y 95 g/L de Fe) [A-CHZT], para posteriormente introducir la solución ácida en una etapa de *cristalización*. Esta etapa consta de varias fases: una primera en un cristizador horizontal [A-CVER], y de ahí a una segunda etapa, en un cristizador vertical. Esta cristalización se produce mediante vacío hasta conseguir una temperatura de ebullición de 20 °C, lo que provoca la formación de unos gases que son posteriormente condensados [A-CCON] y una fracción que precipita (denominada *caparrosa* [A-CAPA]) compuesta por sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que se convierte así en el primer co-producto generado en el proceso.

El líquido sobrenadante resultante de la cristalización [A-CRIS] (H_2SO_4 al 28 %) pasa entonces a una etapa de concentración que lo llevará hasta el 80%. Esta concentración se logra mediante eliminación de agua por calentamiento en intercambiadores de calor (tres intercambiadores que eliminan H_2O trabajando también al vacío), y se realiza en dos pasos:

- i) Concentración del 28 % al 65 % de H_2SO_4 . Durante este proceso, al aumentar la concentración por evaporación se produce la saturación de la solución ácida con la consecuente precipitación de Fe en forma de *sulfato de hierro monohidrato* ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [E-MONH], además de todos los demás metales presentes en cantidades traza. Una vez producida la precipitación, se filtra el ácido al 65% que se encuentra ya limpio y que puede ya ser reutilizado en las etapas iniciales

del proceso. Ahora bien, el proceso de filtración del sulfato de hierro monohidrato no se realiza de manera inmediata tras la concentración de la solución ácida al 65 % sino que se deja “madurar” durante unas 20 horas [E-PAPI] antes de filtrar, usando para la posterior filtración unos filtros de bujía (denominados *candle*). Esta maduración se produce en dos tanques de 300 m³ en serie, alimentados por un caudal de 30 m³/h.

- ii) Concentración del 65% al 80% de H₂SO₄. El ácido al 65 %, no reciclado, se concentra posteriormente por evaporación hasta el 80 % para que tenga una concentración suficiente para ser utilizado en la etapa de digestión inicial del mineral (ácido reciclado para la etapa de digestión).

b) Efluente intermedio (Tanque 2)

Está formado por la solución resultante de las etapas intermedias de lavado del TiO₂ una vez la pulpa ha precipitado y ha sido lixiviada. Esta solución ácida posee unos 50 g/L de SO₄H₂ y unos 20 g/L de Fe. Este efluente es utilizado como solución ácida reciclada en el proceso. Concretamente, se recicla en el paso de precipitación, utilizándose como agua ácida que necesita ser añadida para que comience la precipitación del sulfato de titanilo, y por tanto no necesita de tratamiento.

c) Efluente débil o muy diluido (Tanque 3)

Está formado por la solución resultante de las etapas finales del lavado del TiO₂. Posee unos 10-15 g/L de H₂SO₄ y unos 3 g/L de Fe. Este efluente [B-NEUT] (que se encuentra bastante diluido) es enviado a una planta de neutralización donde se le añade cal (hidróxido cálcico) [N-CAL] y magnesita (hidróxido de magnesio) [N-MAG] para proceder a su neutralización. La mezcla formada [N-ALIM] se lleva a un decantador de cuya base se recoge el precipitado de la neutralización [N-PDEC], mientras que el rebose del decantador forma el líquido neutralizado [N-RDEC], que posteriormente es vertido (mediante emisario) al mar. El precipitado separado en la base del decantador es por otra parte filtrado obteniendo como residuo los *Yesos Rojos* [N-YESO] que son almacenados, mientras que el líquido resultante de esta filtración [N-FFUN] se une al líquido neutralizado previo, para su posterior vertido al mar. Los yesos rojos se llevan también a la planta de inertización de Nerva y se usan para la neutralización de los lodos inatacados.

La magnitud del vertido de líquido neutralizado que produce la industria se encuentra en el rango 200-400 m³/h. La industria tiene autorización para verter 2.500.000 m³ anuales de agua de vertidos (dulce) utilizando para ello y como mezcla 11.400.000 m³ de agua de mar.

Un diagrama de flujo con todos los procesos y etiquetado de muestras puede verse en la Figura 6.11.

En el diagrama mostrado en la Figura 6.12 se muestran los datos más significativos en cuanto a entrada-salida de material de la fábrica donde sólo se han representado los datos másicos más relevantes, dejando fuera materias de entrada como la perlita, calcita, magnetita,... que son minoritarios. Como se observa en dicho diagrama, no se dispone de la cantidad de ácido usada anualmente en la etapa inicial del proceso industrial si

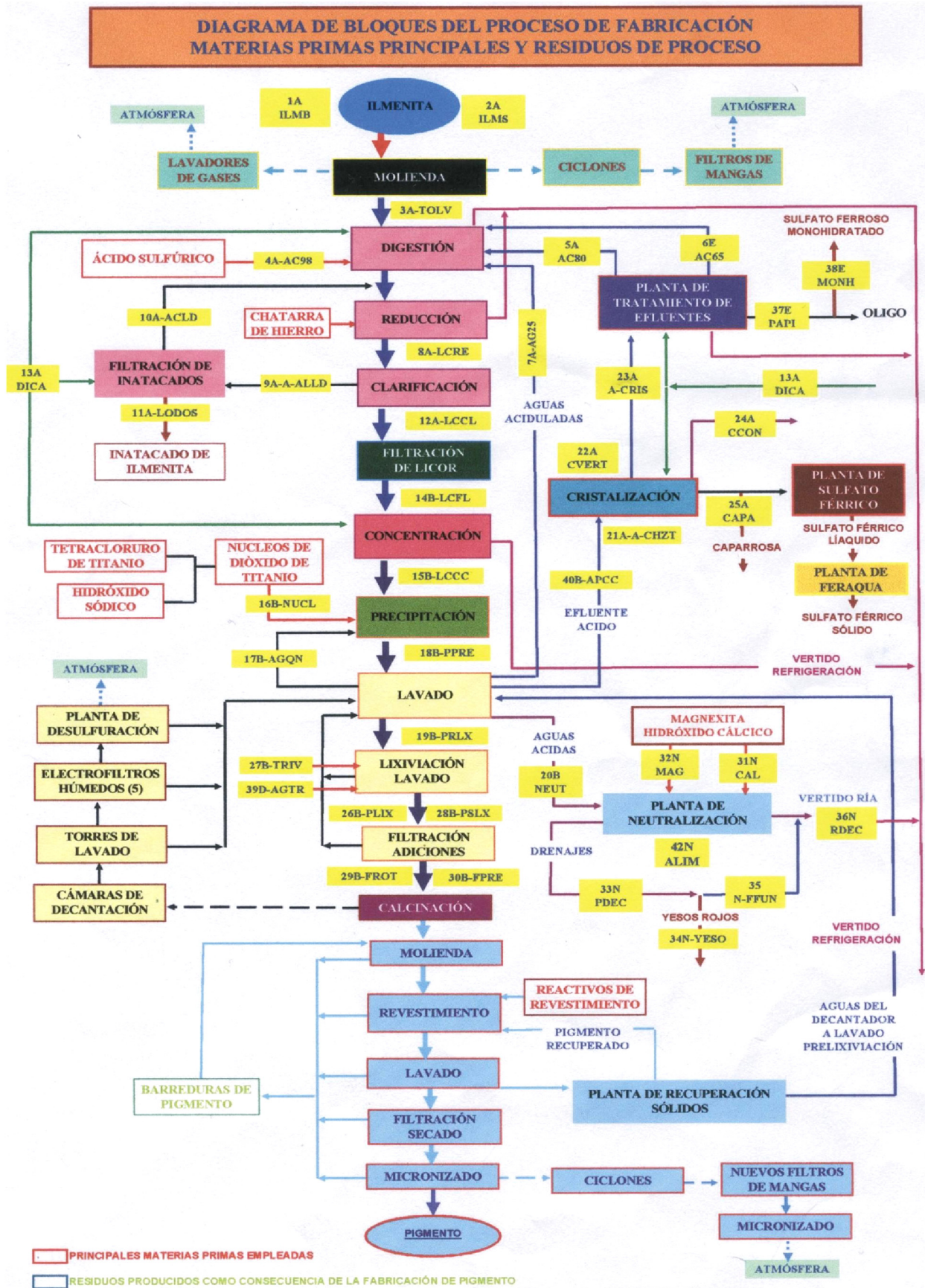


Figura 6.11. Esquema con todos los procesos y muestreo realizado en la fábrica.

bien en cuanto a la escoria, nos indican en la fábrica que la proporción de escoria frente a ilmenita utilizada se encuentra en el rango del 10 %. Estos datos serán útiles a la hora de hacer el flujo de radionucleidos en esta industria. En color rojo están los materiales de entrada y en verde los de salida (producto final, co-productos y deshechos) en el proceso industrial

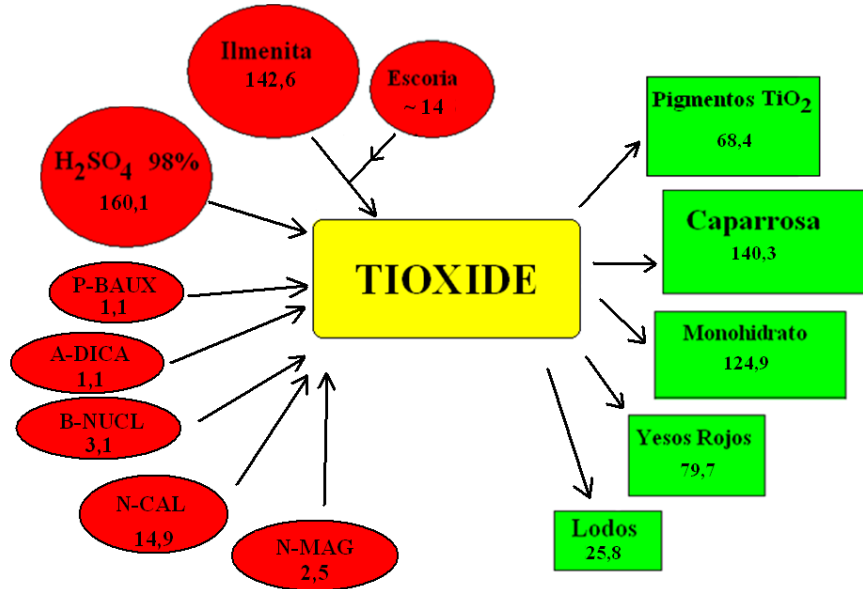


Figura 6.12. Datos anuales de 2006 en miles de toneladas en cuanto a entrada/salida de materiales en Tioxide Europa S.L.

6.3 Normativa sobre NORM y TENORM

El ser humano ha estado expuesto desde sus orígenes a la radiactividad natural. El desarrollo científico y tecnológico de los últimos cien años, ha hecho posible el uso de radionucleidos naturales y artificiales en múltiples campos de la actividad humana, haciendo necesaria la aparición de la Protección Radiológica. El objetivo de esta especialidad es la protección de los individuos, de sus descendientes y de la población en su conjunto, frente a los riesgos derivados de las radiaciones ionizantes. En 1928 se creó el Comité Internacional de Protección contra los Rayos X y el Radio, como consecuencia de una decisión tomada por el Segundo Congreso Internacional de Radiología. Este Comité se transformó, en 1950, en la ICRP (International Commission on Radiological Protection), que desde entonces es la organización científica que se encarga de establecer la filosofía de la Protección Radiológica y de proporcionar, al mismo tiempo, recomendaciones para la utilización segura de las radiaciones ionizantes.

A partir de estas recomendaciones, universalmente aceptadas, cada país ha ido formulando y articulando su propia normativa de actuación. En el ámbito europeo, la normativa actualmente vigente es la Directiva 96/29/EURATOM, de la que emana la normativa española actual en forma de Reglamento sobre la protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes (Real Decreto 783/2001) publicado en el BOE 178 de 26 de Julio de 2001 que ha sido revisada recientemente y sigue siendo vigente desde el 19 de Noviembre de 2010. Así pues, todo lo relativo a este apartado, ha sido extraído tanto del RD 783/2001 como de [ICRP, 2010].

La Protección Radiológica contempla dos tipos de efectos: estocásticos y no estocásticos. Los primeros se manifiestan después de un período de latencia desde la exposición e incluyen el incremento del riesgo de cáncer y de trastornos hereditarios; estos efectos estocásticos parecen no tener umbral y pueden producirse a dosis bajas de radiación aunque su frecuencia es también baja. Los no estocásticos, implican la pérdida funcional de los tejidos en órganos, debido al daño celular. Estos efectos se producen después de la exposición de determinados órganos o de todo el cuerpo a altas dosis de radiación. En este caso, tras el proceso de ionización, se producen daños celulares, y si estos no se reparan de forma adecuada, las células afectadas sucumben, no se reproducen o se modifican. La mayoría de los órganos y tejidos del cuerpo no se ven afectados incluso si pierden números sustanciales de células; pero, si el número perdido es lo suficientemente importante habrá un daño susceptible de ser observado, que se reflejará en una pérdida de función del tejido. Tales daños no se producen por debajo de un cierto valor de dosis umbral, específico para cada uno de estos efectos biológicos, pero por encima de él, la gravedad del efecto producido será proporcional a la magnitud de la dosis recibida.

Para determinar esas dosis, será necesario tener en cuenta no sólo el tipo de radiación de la que se trate (en cuanto a su capacidad de inducir efectos o su *radioefectividad*) sino también la distinta *radiosensibilidad* según el tejido biológico sobre el que esté actuando.

En este punto, indicaremos que suponemos que términos como dosis absorbida, equivalente, efectiva o equivalente comprometida son conocidos por el lector de esta memoria, así como los conceptos de *exclusión*, *exención* y *autorización* en relación a la clasificación de una sustancia según la normativa reguladora, por lo que no procederemos a su definición.

Los límites de dosis efectiva tanto en el ámbito laboral como para el público general se muestran en la Tabla 6.3 [ICRP, 2010].

Tipo de límite	Límite de dosis anual	
	Laboral	Público en general
Dosis efectiva	20 mSv, promediado en un periodo de 5 años ²	1 mSv ¹
Dosis anual equivalente en:		
Ojos	20 mSv, promediado en un periodo de 5 años ³	15 mSv
Piel ^{4,5}	500 mSv	50 mSv
Manos y pies	500 mSv	–

¹En circunstancias especiales, se podrá alcanzar un valor más alto en un año concreto siempre que el promedio de los 5 años no exceda 1mSv/año

²Sin que la dosis efectiva supere los 50mSv en un único año

³Este límite anual fue bajado desde 150mSv por la ICRP en abril de 2011 con la previsión de que no supere los 50 mSv en un único año

⁴Este límite genera suficiente protección en la piel frente a efectos estocásticos

⁵Promedio sobre 1cm² de área de piel independientemente del área expuesta

Tabla 6.3 Límites de dosis efectiva para la suma de dosis relevantes tanto provenientes de exposiciones externas como dosis comprometidas en ese mismo período tras su incorporación interna.

Por otra parte, de acuerdo con el artículo 62 en el capítulo sobre fuentes naturales de radiación del RD 783/2001, se exige que en aquellas actividades laborales no relacionadas directamente con prácticas que impliquen un riesgo derivado de las radiaciones ionizantes de origen artificial (o fuentes naturales que hayan sido procesadas por sus propiedades radiactivas), se realicen estudios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o de los miembros del público que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica. Aparecen entonces las industrias NORM y TENORM en cuyo marco se sitúan los estudios incluidos en este último bloque de la tesis (de hecho, los resultados radiométricos de este trabajo han sido usados en un informe técnico del CSN [CSN, 2010] relativo a este tipo de industrias).

De acuerdo con la definición dada en el glosario [IAEA, 2007c] sobre Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) se trata de: “material radiactivo que no contiene cantidades significativas de otros radionucleidos que no sean de origen natural” donde el concepto de “cantidades significativas” deben provenir de una decisión regulatoria y esas cantidades estarán relacionadas con la concentración de actividad de radionucleidos de origen natural (entendemos por origen natural, aquellos presentes en el planeta desde su formación y también aquellos generados naturalmente por efectos de la radiación cósmica).

Tal y como se indica en [IAEA, 2004], según su origen y niveles de concentración de actividad de los radionucleidos que contenga se establecen los límites dados en la Tabla 6.4 de acuerdo con el concepto de exclusión dado en dicho informe de la IAEA. Estos valores han sido determinados en base a la consideración de una distribución mundial en la concentración de actividad de esos radionucleidos, siendo válidos para las series naturales en equilibrio secular, esto es, aquellas encabezadas por ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th y aplicando el valor al padre de la serie en cuestión.

Radionucleido	Concentración de actividad (Bq/g)
^{40}K	10
Cualquier radionucleido de origen natural	1

Tabla 6.4 Niveles de concentración de actividad para exclusión de materiales con radionucleidos naturales [IAEA, 2004].

6.3.1 La industria del TiO_2 como industria NORM

La bibliografía de que se dispone sobre estudios radiométricos en industrias de este sector no es muy extensa, [Cooper et al., 1981], [Pucelj et al., 1984], [Mc Nulty, 2007], si bien recientemente la IAEA [IAEA, 2012] ha publicado un informe sobre este tema (además del informe técnico del CSN generado en parte con los resultados de esta tesis [CSN, 2010]).

El hecho de que la ilmenita sea un mineral enriquecido en radionucleidos de la serie del uranio y del torio es bien conocido (Tabla 6.5), lo que justifica que las industrias que trabajan con ella puedan ser consideradas como industrias NORM y se requieran de

estudios que definan las acciones a tomar por los organismos reguladores correspondientes sobre este tipo de industria. En este sentido, un listado con las industrias NORM dado por la IAEA [IAEA, 2006] incluye a esta industria:

- Minería y procesamiento de U
- Extracción de tierras raras
- Extracción y uso de Th
- Extracción de Nb
- Minería que sin ser de U conlleva exposiciones al radón
- Industria del petróleo y gas
- Industria del TiO₂
- Industria de fosfatos
- Industria del Circón y circonita
- Producción de metales (Sn, Cu, Al, Fe, Zn, Pb)
- Térmicas del carbón, lignita
- Tratamiento de aguas, incluyendo exposición al Rn

Minerales de Ti	Contenido en TiO ₂ (%)	Serie del ²³² Th (Bq/g)		Serie del ²³⁸ U (Bq/g)	
		²³² Th	²²⁸ Ra	²³⁸ U	²²⁶ Ra
Arena de Ilmenita	45-69	0,04-2		0,03-0,4	
Roca de Ilmenita	34-45	0,001		0,001	
Rutilo	93-96,5	0,06-0,4		<0,1-0,7	
Leucoxeno	70-90	0,3-3		0,2-0,8	
Minerales pre-procesados enriquecidos en Ti		²³² Th	²²⁸ Ra	²³⁸ U	²²⁶ Ra
Rutilo sintético	88-94	0,1-1,9	0,1-1,9	0,09-0,7	0,09-0,7
Escoria para método HCl	85-90	0,001-0,91	<0,1	0,002-0,25	<0,08
Escoria para método H ₂ SO ₄	78-86	0,001-0,12	<0,1	0,002-0,08	<0,08
Escoria concentrada	93-95	0,001	<0,025	0,002	<0,002

Tabla 6.5 Recopilación de rangos de concentración de actividad en minerales de Ti y minerales pre-procesados enriquecidos en Ti [IAEA, 2012].

En la tabla anterior, los minerales de Ti presentan equilibrio secular en ambas series naturales (²³²Th y ²³⁸U) pero al ser procesadas para concentrar el Ti, se rompe ese equilibrio en ocasiones. Se puede observar cómo la ilmenita procedente de arena (la mayoritaria a la hora de generar materia prima para TiO₂) presenta valores mucho más altos en la serie del ²³²Th que en la del ²³⁸U. También se aprecia en la tabla cómo el segundo grupo de materia prima de Ti (salvo la serie del ²³²Th en el rutilo sintético), presenta concentraciones de actividad que son sistemáticamente más bajas que en los minerales sin pre-tratar, esto nos indica que en esas industrias de fundición, se están quedando los radionucleidos contenidos inicialmente en la ilmenita.

Además, ya no desde un punto de vista radiométrico, sino desde el punto de vista dosimétrico, [McNulty, 2007] indica la existencia de elevadas dosis instantáneas por irradiación externa (hasta 50 μSv/h) en diversas etapas de producción del dióxido de titanio vía sulfato (este autor también presenta un estudio de la otra variante industrial vía clorato encontrando hasta 90 μSv/h). En particular, en la vía sulfato, se obtienen valores elevados en:

- a) la zona de almacenamiento de los lodos inatacados en el proceso de digestión.
- b) en la zona de filtración de la pulpa precipitada previamente a su lixiviación (filtros de Moore).

- c) En la zona de cristalización del efluente fuerte (cristalizadores horizontales) para la formación de la caparrosa
- d) En algunos depósitos donde se almacenan los efluentes formados en el proceso.

Estas altas dosis de irradiación externa tienen obviamente que estar ligadas más que a la fluencia durante el proceso por esos puntos de material claramente enriquecido en radionucleidos naturales, a la acumulación por diversos motivos de algún o algunos radionucleidos. Es por ese motivo, por lo que el estudio del comportamiento y distribución de diversos radionucleidos naturales a lo largo del proceso, objetivo del capítulo final de esta memoria, alcanza una importancia no sólo académica, sino que tiene también una repercusión obvia en el campo de la protección radiológica de los trabajadores.

6.4 Muestreo y preparación de muestras

Debido a la cantidad de procesos involucrados en esta industria, vamos a encontrar matrices muy variadas con densidades aparentes desde $0,59 \text{ g/cm}^3$ hasta los $3,35 \text{ g/cm}^3$, además de tener muestras en diversos estados: sólidas, líquidas y líquidas con materia en suspensión. Esto ha hecho que se tengan que realizar algunos pretratamientos en determinadas muestras para garantizar su homogeneidad a la hora de ser medidas.

La recogida de muestras se ha realizado en 2006 y 2007 en dos etapas con fines muy diferentes:

- Un muestreo centrado en la colección de varias matrices significativas de todo el proceso (seis en total) correspondientes a las principales entradas (materia prima) y salidas (producto final, co-productos, residuos) de material en la fábrica. Este muestreo se planteó de forma que durante un intervalo temporal de dos semanas se recogieran (distribuidas en el tiempo) un total de cinco alícuotas de cada muestra. Con ello, además de ganar una información inicial muy valiosa sobre las diferentes rutas seguidas por los diversos radionucleidos naturales involucrados en el proceso, se pretendía evaluar la uniformidad desde el punto de vista radiactivo del proceso (en definitiva su reproducibilidad en el tiempo).
- Otro muestreo se ha centrado en recorrer todo el proceso industrial, colectando muestras representativas (Figura 6.13) de sus distintas etapas (esas 45 muestras ya han sido mencionadas a lo largo del apartado 6.2.2 durante la descripción del proceso industrial). Se han obtenido más de cuarenta muestras diferentes, y mediante su análisis se pretende obtener una información detallada sobre el flujo de los diversos radionucleidos naturales pertenecientes a las series del Uranio y del Torio a lo largo del proceso industrial.

En esta memoria nos vamos a centrar en mostrar y discutir los resultados obtenidos a través de un análisis vía espectrometría alfa y gamma de estos dos grupos de muestras.

6.4.1 Estudio de la variabilidad en los productos/subproductos

En un primer muestreo, nos planteamos la selección adecuada de un grupo reducido de muestras que permitieran obtener una primera información sobre la ruta seguida por los diversos radionucleidos en el proceso y que permitieran evaluar la uniformidad de éste desde un punto de vista radiactivo.

Se consideró que la elección de los materiales que entran en la industria (ilmenita, escoria) y los coproductos o desechos (lodos inatacados, yesos rojos, caparrosa y sulfato de hierro monohidratado) eran buenos candidatos para este primer objetivo. No elegimos el TiO_2 producido porque de antemano sabemos que no es relevante desde el punto de vista radiactivo [McNulty, 2007], de forma que toda la radioactividad de las materias primas debe quedar en los efluentes, co-productos y residuos generados [Ryan et al., 2004].

Así que los objetivos que nos marcamos con este grupo de muestras sería:

- Caracterizar radiactivamente los productos de entrada y los subproductos o desechos de salida de una industria como la del TiO_2 .
- Comprobar la reproducibilidad en los resultados obtenidos para las diversas alícuotas colectadas, evaluando el cambio que presenten dichos valores radiactivos a lo largo de las dos semanas de proceso muestreadas.
- Obtener información sobre la ruta preferente seguida por los diversos radionucleidos naturales que entran con la ilmenita a lo largo del proceso, viendo en particular si se concentran o acumulan en alguno de los residuos o co-productos generados, y como se distribuyen entre ellos.

Las alícuotas de las seis muestras representativas tomadas en el primer muestreo, fueron introducidas en duquesas para su medida por espectrometría gamma, hasta una altura definida. Como el volumen de la duquesa se encuentra calibrado en función de la altura de llenado, fue inmediato determinar las densidades aparentes de estas muestras tras proceder a su pesado. Los valores de densidad aparente obtenidos (acompañada por su desviación estándar como incertidumbre) para todas las alícuotas analizadas se encuentran recopilados en las Tablas 6.6 y 6.7. En la tabla 6.6 se recogen las densidades aparentes de las muestras que fueron colectadas en estado sólido, pulverizadas en el caso de la ilmenita y la escoria, y en forma granulada seca tanto en el caso de la caparrosa como el monohidrato.

En cuanto a los Yesos Rojos y los lodos inatacados (también denominado Tionite) (Tabla 6.7), dado que fueron suministrados en forma de barros húmedos, se sometieron a un proceso de secado en estufa a temperatura de 50°C durante varios días con posterior molienda y envasado en duquesa. Para estas muestras se ha calculado el porcentaje en pérdida producido en el secado encontrando valores entre 39-45% de pérdida por humedad en sendos tipos de muestras.

Muestra	Densidad (g/cm ³)
Ilmenita1	2,67 ±0,08
Ilmenita2	2,78 ±0,08
Ilmenita3	2,80 ±0,12
Ilmenita4	2,70 ±0,08
Ilmenita5	2,88 ±0,09
PROMEDIO	2,76 ±0,08

Muestra	Densidad (g/cm ³)
Caparrosa1	1,27 ±0,05
Caparrosa2	1,15 ±0,05
Caparrosa3	1,17 ±0,05
Caparrosa4	1,18 ±0,03
Caparrosa5	1,22 ±0,05
PROMEDIO	1,20 ±0,05

Escoria1	2,11 ±0,06
Escoria2	2,56 ±0,08
Escoria3	2,26 ±0,07
Escoria4	2,18 ±0,06
Escoria5	2,35 ±0,07
PROMEDIO	2,29 ±0,17

Monohidrato 1	1,57 ±0,07
Monohidrato 2	1,19 ±0,05
Monohidrato 3	1,21 ±0,04
Monohidrato 4	1,35 ±0,04
Monohidrato 5	1,58 ±0,09
PROMEDIO	1,38 ±0,19

Tabla 6.6 Densidades aparentes de ilmenitas, escorias de ilmenita, caparrosas y sulfatos de hierro monohidratado.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	% en pérdidas
Yeso Rojo1	0,77 ±0,03	43,1
Yeso Rojo2	0,68 ±0,03	48,6
Yeso Rojo3	0,67 ±0,02	46,4
Yeso Rojo4	0,68 ±0,02	35,9
Yeso Rojo5	0,66 ±0,02	52,7
PROMEDIO	0,69 ±0,04	45,4

Muestra	Densidad (g/cm ³)	% en pérdidas
Tionite1	0,93 ±0,05	40,1
Tionite2	1,10 ±0,04	37,7
Tionite3	1,02 ±0,04	39,5
Tionite4	0,97 ±0,02	38,2
Tionite5	1,10 ±0,08	39,5
PROMEDIO	1,02 ±0,08	39,0

Tabla 6.7 Densidades aparentes de yesos y lodos inatacados tras proceso de secado.

6.4.2 Toma de muestras a lo largo del proceso industrial

En relación al segundo muestreo realizado a lo largo de todo el proceso industrial, en la imagen mostrada en la Figura 6.13 se puede apreciar la diversidad de matrices con las que se tuvo que trabajar. Para su medida por espectrometría gamma se eligió la geometría de duquesa para su medida (a distintas alturas según la cantidad de muestra de que se disponía). Indicar que si bien en el capítulo 3 se concluyó que la geometría óptima de medida son 3-4 cm de llenado en duquesa, el hecho de que la puesta a punto de la autoabsorción se llevase a cabo con posterioridad al envasado y medida de este conjunto de muestras, hizo que haya medidas de muestras en geometría de hasta 8 cm de llenado. Realizaremos a continuación una breve descripción de cada una de estas muestras, mostrando conjuntamente sus densidades aparentes.

En las tablas se usará el mismo criterio de colores indicando si son muestras de entrada (rojo), salida (verde) o intermedias (amarillo).

en un capítulo previo aplicándole el tratamiento como si fuera material sólido inorgánico.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Ácido sulfúrico al 98%	A-AC98	1,85 ±0,03
Ácido sulfúrico al 80% - Reciclado del tanque 1 de efluente fuerte y usado como activador de la reacción.	A-AC80	1,80 ±0,05
Ácido sulfúrico al 65% -Reciclado	E-AC65	1,59 ±0,04
Agua para disolución en digestión	A-AG25	1,09 ±0,02
Licor una vez reducido y con 20 g/L de residuos	A-LCRE	1,49 ±0,03

Tabla 6.9 Muestras líquidas en la etapa de ataque de la ilmenita

Etapa de separación de lodos inatacados.

Los lodos han sido secados y molidos, perdiendo el 44% en peso por humedad. Si se comparan con los lodos del anterior muestreo (Tabla 6.7) se observa una densidad idéntica con un porcentaje en pérdidas por humedad muy similar. En este subgrupo de muestras no se presentaban inhomogeneidades aparentemente, por lo que se llevó a cabo la medida gamma y alfa sin aplicar pretratamiento adicional alguno.

La perlita es un silicato de aluminio (rico en Na y K) que se usa en los filtros de precapa y que termina formando parte de los lodos. Como se aprecia en la Tabla 6.10 presenta una densidad realmente baja, debido a su forma de presentación a modo de polvo emulsionado.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Licor sobrenadante tras la decantación de lodos con 0,2 g/l de residuos.	A-LCCL	1,48 ±0,03
Material decantado antes de ser filtrado.	A-ALLD	1,33 ±0,02
Ácido obtenido en la filtración de lodos.	A-ACLD	1,25 ±0,04
Inatacados de Ilmenita-lodos (Tionite).	A-LODO	1,01 ±0,10
Perlita usada en los filtros de precapa donde se filtra el licor sobrenadante.	A-DICA	0,17 ±0,01
Licor tras pasar por los filtros de precapa con 0,02g/l de residuos.	B-LCFL	1,53 ±0,03

Tabla 6.10 Muestras en la etapa de separación de lodos precipitados tras ataque inicial

Muestras de la etapa de precipitación de TiO₂ por hidrólisis.

En este subgrupo se presentan varias muestras heterogéneas que conseguimos homogeneizar, mediante agitación y calentamiento, durante el suficiente tiempo como para que fueran medidas vía gamma. En el caso de una muestra que no respondió a este tratamiento, B-PPRE, se procedió a separar sus dos fases (líquida y sólida) y medirlas por separado vía gamma. Adicionalmente se midió también la muestra completa, aunque inhomogénea, para comparar ambas mediciones.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Licor de 0,02g/l en residuos ligeramente concentrado hasta densidad de 1,67 según el proceso industrial	B-LCCC	1,62 ±0,04
Nuleos de rutilo para precipitación	B-NUCL	1,05 ±0,02
Aguas ácidas para precipitación procedentes del tanque 2 de efluentes intermedios.	B-AGQN	1,03 ±0,03
Pulpa de TiO ₂ precipitada	B-PPRE	1,53 ±0,03
Torta de lavado de prelixiviación	B-PRLX	1,37 ±0,05
Titanio trivalente	B-TRIV	1,30 ±0,04
Pulpa de TiO ₂ lixiviada	B-PLIX	2,29 ±0,08
Torta de lavado de postlixiviación	B-PSLX	1,47 ±0,04
Agua tratada, utilizada en el lavado de la pulpa	D-AGTR	1,03 ±0,02
Torta de alimentación al calcinador de tipo rotativo	B-FROT	1,59 ±0,07
Torta de alimentación al calcinador de tipo prensa	B-FPRE	1,10 ±0,09

Tabla 6.11 Muestras de la etapa de hidrolisis

Muestras tomadas en el proceso de Cristalización de los efluentes fuertes.

En este subgrupo varias muestras presentaban precipitados en mayor o menor medida. Dichos precipitados se disolvían perfectamente en baño térmico, volviendo a formarse precipitados entre 3 y 4 días después de estar a temperatura ambiente. Las medidas fueron realizadas inmediatamente tras su homogeneización.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Efluente de la etapa de precipitación sin cristalizar.	B-APCC	1,42 ±0,04
Alimentación a cristizador horizontal, una vez preconcentrado el efluente y sin cristalizar.	A-CHZT	1,35 ±0,04
Alimentación a cristizador vertical. Procede del cristizador horizontal.	A-CVER	1,45 ±0,04
Condensados formados en el proceso de cristalización.	A-CCON	1,10 ±0,02
Material precipitado en la cristalización. Caparrosa.	A-CAPA	1,29 ±0,06
Efluente resultante del proceso de cristalización. H ₂ SO ₄ al 28% para concentrar.	A-CRIS	1,34 ±0,04
Papilla del tanque de maduración (donde estaba entorno a las 20 horas) tras la concentración del efluente A-CRIS.	E-PAPI	1,83 ±0,05
Torta de Sulfato de hierro monohidrato (SULFAFER®).	E-MONH	1,32 ±0,04

Tabla 6.12 Muestras del proceso de cristalización

Muestras tomadas en la Neutralización de los efluentes débiles (Tanque 3).

Estas muestras no presentaron ninguna inhomogeneidad por lo que fueron medidas vías gamma en su envase sin ningún tipo de tratamiento.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Fracción débil procedente del prelixiviado, antes de ser neutralizado.	B-NEUT	1,10 ± 0,02
Hidróxido cálcico usado en la neutralización.	N-CAL	0,59 ± 0,01
Magnesita usada en la neutralización.	N-MAG	1,69 ± 0,06
Muestra obtenida en el tanque de homogeneización en la neutralización.	N-ALIM	1,01 ± 0,03
Muestra de papilla acumulada en el fondo del decantador de neutralización.	N-PDEC	1,02 ± 0,02
Sobrenadante en el decantador en la neutralización.	N-RDEC	1,01 ± 0,02
Líquidos procedentes del filtrado de la papilla N-PDEC.	N-FFUN	1,00 ± 0,02
Yesos Rojos (tras secado, con 48% de pérdida en peso).	N-YESO	1,05 ± 0,20

Tabla 6.13 Muestras en la etapa de neutralización.

Por último, comentaremos la muestra tomada en la planta de procesamiento de la bauxita usada en el acondicionamiento final del TiO₂. Pese a que en teoría debe tener una densidad cercana a 2,5 veces la del agua, en esta ocasión nos llega pulverizada, con lo que la densidad disminuye respecto a su matriz original. Del tratamiento de esta sustancia se originan lodos, pero no se han podido conseguir en el muestreo general de la fábrica.

Identificación de muestra	Código	Densidad (g/cm ³)
Bauxita	P-BAUX	1,70 ± 0,08

Tabla 6.14 Densidad aparente en la muestra de Bauxita

6.5 Depósitos de radionucleidos en la industria NORM

Bajo el término inglés *scale* (costra o escama) se engloban cierto tipo de depósitos materiales que se forman tras precipitar en el interior de tuberías o lugares concretos en los que, debido a cambios en alguna de las variables físico-químicas que provocan cambios de solubilidad, se van generando y depositando progresivamente estos materiales.

Consideradas como residuo, estas costras suelen ser una mezcla de minerales de sulfatos y carbonatos. Uno de estos sulfatos es sulfato de bario o barita (BaSO₄) de la que se sabe, incorpora Ra en su estructura pues químicamente el Ba y Ra presentan propiedades similares, con lo que este último puede sustituir al primero en la red cristalina (denominándose entonces radiobarita Ba[Ra]SO₄).

La bibliografía [IAEA, 2003] recoge datos radiométricos sobre estos materiales que generalmente se caracterizan por tener altos valores de concentración de actividad que son siempre de origen natural. Por ejemplo, entre los desechos de la industria del

petróleo y gas norteamericana se han llegado a medir muestras de costras con hasta 15 kBq/g de Ra (recordamos que el Ra en sedimentos en la corteza terrestre está en concentraciones entorno a 0,025 Bq/g [Chalupnik et al, 2001]) en muestreos en pozos petrolíferos de Oklahoma [EPA, 1993], encontrándose en casi todas las industrias NORM puntos concretos del proceso industrial donde se pueden llegar a generar valores que superan con creces el límite de 1 Bq/g establecido como valor de exclusión para materiales con contenido en radionucleidos naturales según [IAEA, 2004]. Veamos algunos ejemplos encontrados en la bibliografía sobre este tipo de muestras.

Industria del petróleo y gas natural

Depósitos de costras se producen en las instalaciones petrolíferas debido al cambio de temperaturas y presiones durante los procesos de extracción del gas y el petróleo. Ya en 1981 [Ghose, 2005] en instalaciones del Mar del Norte se detectan por primera vez en este sector. No sólo se generan en muchas tuberías en las instalaciones, sino también en tuberías cerca del fondo de los pozos de donde hay que retirarlas mediante medios mecánicos lo que conlleva problemas técnicos, pérdida de tiempo de producción, daño en los equipos, etc... y cuando se recogen, como residuos NORM que son, conllevan problemas de almacenamiento pues se trata de material que está regulado al presentar altas concentraciones de actividad de ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{224}Ra .

Un estudio en campos petrolíferos de Siria [Al-Masri y Aba, 2005] sobre más de 150 muestras de costras arroja promedios de 174 Bq/g en ^{226}Ra , 91 Bq/g en ^{228}Ra y 67 Bq/g en ^{224}Ra con un valor máximo de 1,52 kBq/g de ^{226}Ra en una muestra. El cociente $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ aporta información del cociente Th/U que se puede considerar como una huella del cociente Th/U de la formación geológica en la que se encuentra el reservorio. Además un análisis por rayos X muestran una composición mayoritaria de Ca (Calcita y aragonita) y minoritaria en sulfatos de Sr, Ba y Ra en las costras. No obstante, tras realizar un análisis estadístico de regresión múltiple se concluye que el Ra está asociado al Sr y Ba y no a los compuestos mayoritarios. También en [Ghose, 2005] se corrobora este comportamiento en campos petrolíferos del Mar del Norte donde tras estudiar varias explotaciones, en las costras se encuentran valores entre los 37Bq/g y 3,7 kBq/g de ^{226}Ra .

Industria minera del carbón

En [Leopold, 2007] sobre muestras de costras procedentes de tuberías en una mina de carbón polaca, también se encuentra radiobarita con valores de concentración de actividad de ^{226}Ra entre 40-100 Bq/g y entre 27-62 Bq/g para ^{228}Ra y su descendiente el ^{224}Ra con quien se encuentra en equilibrio secular en las muestras analizadas. Se comprueba en este trabajo que el Ra en las costras está bastante fijo a la matriz y con un leaching no se consigue extraer más de un 1%, mientras que en muestras de colada de la mina con concentraciones de actividad de Ra entre 10-20 veces inferior, se conseguían extraer entre un 10-20% del Ra en esas matrices.

La composición de estas costras era mayoritariamente 54% de BaO, 30% de SO_3 , 1,5% de SrO, una parte silíceas de un 4% y con un 6% de pérdida por calcinación. Por otro lado, el material de colada de la mina presentaba un 34% de sílice, 16% de Al y 7% de Fe con un 35% en pérdida por calcinación lo que lo hace más similar a un suelo estándar.

Industria del ácido fosfórico

De cara al desmantelamiento de una industria del ácido fosfórico en Inglaterra, [Beddow et al, 2006] se encontraron en scales valores entre 3-12 Bq/g de ^{226}Ra , pero nada de ^{228}Ra ni ^{224}Ra debido a que la roca fosfática procesada en esta fábrica apenas presentaba radionucleidos de la serie del ^{232}Th (0,01Bq/g) y se encontraron adicionalmente puntos en la fábrica con 3-8 Bq/g de ^{238}U . La Figura 6.14 muestra imágenes de costras en esta industria inglesa. La composición mayoritaria en las muestras más activas de Ra comprenden un 40% de CaO, y análisis de trazas dan 1344 ppm de Sr como traza en mayor proporción (además de 50 ppm de Pb, 43ppm Cu, 24 ppm de Cr y 13 ppm de Ni).

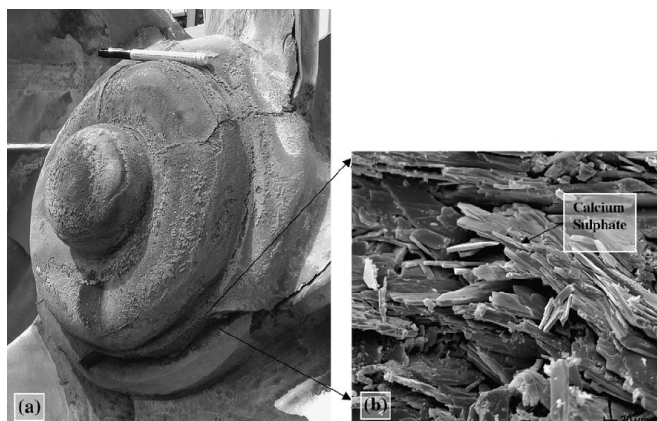


Figura 6.14 a) Acumulación de costras en el interior de un tanque agitador. b) imagen de barrido electrónico. Muestras con 11Bq/g de ^{226}Ra y ^{210}Pb .

Un estudio [Bolívar et al, 2009] en otra fábrica de este sector situada en el polo químico de Huelva, encuentra en la presencia de lodos y costras la justificación a las altas tasas de dosis efectivas por encima de la tasa de fondo medidas en diferentes puntos de estas instalaciones. Informa de costras en tuberías y filtros (lugares donde hay cambios de presión) que oscilan entre 1,4-3,3 Bq/g de ^{226}Ra (si bien en lodos se han llegado a encontrar hasta 4,3 Bq/g) o entre 1,0 -2,3 Bq/g de ^{210}Pb . De nuevo aquí, se aprecia un pobre enriquecimiento en radionucleidos de la serie del ^{232}Th originado en la composición de la roca fosfática usada en este proceso industrial.

Del informe [IAEA, 2003] se extrae la Tabla 6.15 donde se muestran valores en costras en este sector encontrados en distintos países.

Country (source)	^{226}Ra	^{238}U	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th
South Africa					918-11 000
Local rock	70-4470	66-3510			
Togo rock	129 000	0.62			470-2730
	139 000				
USA	333 000				
Europe	370 000-3700 000				
Australia	3-3900		30-1300	5-112	
Brazil	52-889	52-132	45-186		24-189

Tabla 6.15. Concentración de actividad (Bq/kg) de radionucleidos naturales en costras procedentes de la industria del ácido fosfórico.

Evidentemente, las cantidades producidas de costras no son elevadas en comparación con los residuos producidos industrialmente por este sector. Sirva de ejemplo los datos publicados [IAEA, 2003] donde una fábrica de Florida genera al año 8,25 millones de toneladas de fosfoyeso, que suponen 7922 GBq/año de ^{226}Ra frente a tuberías+costras de varios tipos que generan 2520 toneladas contribuyendo con 83,87 GBq/año.

Industria del TiO_2

En un estudio similar al que se plantea en el tercer bloque de esta tesis [Cooper et al, 1981] y llevado a cabo en Australia, se encuentran valores de concentración de actividad entre 14,7-968 Bq/g de ^{228}Ra y entre 2,5-333 Bq/g en ^{226}Ra en los filtros Moore del proceso industrial y de hasta 1644 Bq/g en ^{228}Ra y 415 Bq/g de ^{226}Ra en la zona de hidrólisis. En [McNulty, 2007], se reporta una tasa de dosis instantánea en esta zona de hidrólisis de 50 $\mu\text{Sv/h}$ y de 21 $\mu\text{Sv/h}$ en los filtros Moore. En la misma industria del TiO_2 pero operando vía cloruro encuentra tasas entre 50-90 $\mu\text{Sv/h}$.

Producción de energía geotérmica

En la industria de la explotación geotermal [Eggeling et al, 2013] se reportan valores de costras entre 689-1376 Bq/g de ^{226}Ra y 117-443 Bq/g de ^{228}Ra en tuberías en las que se forman estas costras por cambios bruscos de presión y temperatura. También en [IAEA, 2003] se reportan valores medidos en este sector industrial que si bien no son tan altos como los anteriores, entre 3-5 Bq/g en distintos radionucleidos (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Po y ^{210}Pb) sí que se destaca en dicho informe sobre el uso posterior que históricamente se ha hecho en Estados Unidos de esta materia que era mezclada con cemento y asfalto bien para carreteras, bien para la fabricación de ladrillos usados en la construcción.

Sector de la siderurgia (que procesa materiales procedentes de otros sectores)

En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos en otros sectores como la industria de la siderurgia, donde a menudo se encuentran con tuberías para fundir y reutilizar [Tsai et al 2003] que frecuentemente llevan costras en su interior. En ese trabajo, tras fundir varias tuberías con costras y extraer el 96% de acero, se encontraron valores por debajo de los 0,3 Bq/g en varias alícuotas de 50g de acero extraídas de lo producido y en cuanto a los residuos (escoria de fundición) se midieron un rango de concentración de actividades entre 0,08-9,21 Bq/g de ^{226}Ra , y en cuanto a elementos de la serie del ^{232}Th entre 0.01-0.7 Bq/g, lo que nos da idea de qué serie radiactiva estaba más presente en estas costras. En [IAEA, 2003] se informa de que en diciembre de 1999, los detectores de radiación en una siderúrgica en Ontario, saltaron al medir unas tuberías procedentes de una fábrica de papel donde se midieron costras de 15Bq/g en ^{226}Ra y 4Bq/g de ^{230}Th .

Otras industrias

Valores de costras en África del sur, en plantas de procesado de Au también han sido reportados [IAEA, 2003] en el rango 90-330 Bq/g causando en la chatarra asociada a esta actividad valores de unos 10Bq/g en ese radionucleido.

También costras en la industria de producción del ácido sulfúrico al quemar piritas se encuentran en la bibliografía [IAEA, 2003] con valores de 360-860 Bq/g en ^{226}Ra medidos en costras colectadas en las plantas de flotación del proceso industrial y valores

aún mayores (1-100 kBq/g) en las paredes de tuberías y vasijas en las secciones de limpiado con gas de estas instalaciones.

La industria del refinado de roca de caolín usada en la fabricación de porcelanas es otro sector con amplia presencia de costras [Read et al, 2004]. En este caso particular, el sustrato geológico de la zona hace que los niveles alcanzados en el material procedente de los depósitos de Cornwall y Devon en el sur-este de Inglaterra sean tan elevados. Procesos físicos y químicos con NaOH y H₂SO₄ se usan en el tratamiento de refinado de la caolita. Fue en 1996 cuando por primera vez se detectaron costras en la fábrica de forma fortuita al ser devueltos dos tubos que dieron positivo en los arcos de detección de una industria siderúrgica. En tres fábricas de la zona se recogieron unos 10g por muestra en sitios como: centrifugadoras, secadoras, zonas de blanqueo, etc... y los resultados de concentración de actividad se muestran en la Tabla 6.16 donde se obtienen hasta 2,5 kBq/g de ²²⁶Ra o 2,9 kBq/g de ²¹⁰Pb.

Fuente	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
Centrifugadora	2504	226.4	238.4	810.8	804.3
zona de blanqueo (depósitos antiguos)	789.7	1024	936.8	300.7	8.46
zona de blanqueo (depósitos recientes)	1906	2898	135.7	676.1	0.002
Secadoras	102.0	694.2	410.5	1.66	1.53

Tabla 6.16 Valores máximos de actividad (Bq/g) encontrados en distintas costras de una fábrica de refinado de arcillas.

Una planta dedicada a la producción de fosfato dicálcico para alimentación animal también presenta puntos con costras [Casacuberta, 2011] con valores de hasta 115Bq/g de ²²⁶Ra en costras recogidas en las vasijas de reacción del proceso industrial.

Mostramos pues, en este apartado, que la presencia de costras es algo habitual en muchos procesos industriales y aunque estén en pequeñas cantidades, conllevan la necesidad de una correcta evaluación para poder actuar convenientemente y aplicar las medidas correctivas necesarias según cada caso.

En nuestro caso particular donde estudiamos el proceso industrial de síntesis de pigmentos de TiO₂, como ha quedado reflejado en párrafos anteriores, esperamos encontrar alguna muestra que corrobore lo encontrado en la bibliografía en ese sector industrial.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS SOBRE TIOXIDE

- 7.1 Metodología aplicada en las muestras
- 7.2 Resultados sobre el muestreo a lo largo de la fábrica
 - 7.2.1 Etapas de Recepción, Molienda y Digestión
 - 7.2.2 Etapa de separación de Lodos
 - 7.2.3 Etapa de Hidrólisis
 - 7.2.4 Gestión de efluentes:
 - 7.2.4.1 Efluentes fuertes (Tanque 1)
 - 7.2.4.1 Efluentes débiles (Tanque 3)
 - 7.2.5 Resultados de ^{210}Po
- 7.3 Estudio sobre el flujo de radionucleidos en Tioxide
- 7.4 Resultados sobre la variación temporal en productos/coproducidos
- 7.5 Resultados sobre depósitos de radionucleidos (scales)
 - 7.5.1 Muestra de filtro Moore
 - 7.5.2 Muestra de incrustación de la zona de cristalización

En este capítulo mostramos los resultados obtenidos en las medidas realizadas en los dos muestreos llevados a cabo en la fábrica. Todas las muestras han sido medidas tanto por espectrometría gamma como por espectrometría alfa.

Especial énfasis se ha puesto en el análisis de los resultados con el fin de obtener información sobre las principales rutas seguidas por diversos radionucleidos naturales a lo largo del proceso industrial. En algún caso, la problemática asociada a la correcta determinación de algunos radionucleidos en ciertas muestras se ha resuelto de una forma experimental mediante procedimientos no utilizados antes por nuestro grupo de investigación. Se termina este capítulo con el análisis de dos muestras que pasan por ser las más activas de todas las que forman parte de esta tesis.

7.1 Metodología aplicada en las muestras NORM

Resumiendo las técnicas y procedimientos descritos en capítulos anteriores, comenzaremos esta sección describiendo la secuencia de análisis seguida hasta obtener la actividad de los radionucleidos presentes en una muestra tanto vía espectrometría gamma como vía espectrometría alfa para radionucleidos de las series del ^{238}U y ^{232}Th .

En relación con la espectrometría gamma comenzaremos indicando que, de todos los emisores gamma en ambas series, nuestro interés se centrará en las siguientes emisiones y radionucleidos:

- Emisión de 46,5 keV \Rightarrow ^{210}Pb

Esta energía no tiene problemas de interferencia con otras emisiones y es comúnmente utilizada para el cálculo de actividad del ^{210}Pb desde hace décadas, sin embargo, por estar en una zona con una elevada contribución de Compton, el problema asociado a esta emisión puede venir de un incorrecto establecimiento de su línea base.

- Emisión de 63,3 keV \Rightarrow ^{234}Th

Esta emisión es usada comúnmente en la determinación del ^{234}Th si bien hay que tomar ciertas precauciones ya que existen otras dos emisiones en ese entorno [Chu et al., 1999]. La presencia del ^{234}Pa , de la misma serie radiactiva hace que sea necesaria una deconvolución de cara a una correcta evaluación de áreas. Por otra parte, la tercera contribución, mucho menos intensa que las dos primeras, procede del ^{232}Th por lo que en ocasiones, muestras que no tengan mucha contribución de elementos de esta serie, facilitarán el uso de este fotopico para la determinación del ^{234}Th . Dado que las ocasiones en las que se ha detectado/medido este emisor, coincide tanto con el ^{238}U como el ^{234}U medidos vía alfa (pues se encuentra entre ambos), no aporta datos relevantes el mostrar estos resultados vía gamma que presentan mucha mayor incertidumbre que los isótopos de U.

- Emisión de 67,7 keV \Rightarrow ^{230}Th

Fotopico usado habitualmente en la determinación de ^{230}Th [Komura et al., 1990] dado que no presenta interferencias notables con otras emisiones. El inconveniente de esta emisión está asociado a la baja intensidad y a la incertidumbre asociada a ésta. Según [Chu et al., 1999] la probabilidad de emisión es $0,377 \pm 0,021\%$ lo que implica casi un 6% de incertidumbre únicamente asociada al valor tabulado. Si añadimos las incertidumbres asociadas al área y también las de la eficiencia, normalmente los resultados de actividades que usan esta emisión para dar el ^{230}Th no suelen bajar del 20% en la incertidumbre expandida. Dado que tenemos este radionucleido vía alfa, con una incertidumbre mucho menor, no consideramos necesario aportar esta emisión en las tablas de resultados gamma.

- Emisión de 186 KeV \Rightarrow ^{226}Ra

En principio esta emisión tendría la interferencia de dos emisiones gamma, ^{226}Ra y ^{235}U . Se podría hacer deconvolución pues hay trabajos en la bibliografía [De Corte et al., 2005] que plantean varios métodos para obtener la contribución del ^{235}U a través de sus emisiones gamma más intensas (143,8 keV con $I=10,96\%$, 163,4 keV con $I=5,08\%$ y 205,3 keV con $I=5,01\%$). Una vez calculada la actividad de ^{235}U , resta lo que contribuiría al pico de 186 keV, dejando así el remanente de área para el ^{226}Ra . De esta forma este autor obtiene resultados adecuados usando esta emisión para el ^{226}Ra . Hay

también trabajos que llevan a cabo un pretratamiento de las muestras precipitando el Ra mediante BaSO₄ [Kahn et al., 1990] o BaSO₄/PbSO₄ [Jiang et al., 1989] y midiendo esas muestras directamente por gamma. En estos casos sí pueden usar este pico de 185 keV para medir el ²²⁶Ra pues han eliminado, entre otros, la presencia de U en esos precipitados. Aparte de estos dos radionucleidos, cabe la probabilidad de que existan otras contribuciones en esta zona energética. No debemos olvidar que si la muestra tuviera ¹³⁷Cs, con una emisión a 662 keV, tendría su borde Compton en los 478 keV y presentaría un máximo de retrodispersión en torno a 184 keV que se solaparía con la región de interés. Indicar que, si bien es poco probable, muestras con mucho ²³⁴Th podrían contribuir en esta ROI mediante picos suma aleatoria con las contribuciones a 92,7 keV ya que 92,7+ 92,7 = 185,4 keV. Nosotros optaremos por medir este radionucleido mediante equilibrio secular con su descendencia vía ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi (este último corregido por suma en coincidencias).

- Emisión de 238,6 keV ⇒ ²¹²Pb

Esta emisión está en una zona con interferencias cercanas en energías pero que se pueden resolver adecuadamente. A bajas energías está la emisión a 235,6 keV (²³⁴Pa + ²²⁷Th) y a altas energías la de 241,5 keV que agrupa a emisiones del ²¹⁴Pb y ²²⁴Ra. Por equilibrio secular nos informa sobre el ²²⁸Ra.

- Emisión de 351,9 keV ⇒ ²¹⁴Pb

Fotopico que puede considerarse libre de interferencias salvo en el caso de una muestra enriquecida en elementos de la serie del ²³⁵U, pues hay una emisión del ²¹¹Pb a 351,1 keV (I=12,9%).

- Emisión de 583 keV ⇒ ²⁰⁸Tl

Radionucleido perteneciente a la parte baja de la serie del ²³²Th. En equilibrio secular con ²¹²Pb y ²¹²Bi dando información sobre ²²⁸Ra. Como no aporta ningún otro dato y siempre se ha encontrado en equilibrio (vía branching ratio) con sus dos predecesores, no se muestra en las tablas de resultados.

- Emisión de 609 keV ⇒ ²¹⁴Bi

Se puede considerar libre de interferencias y conjuntamente con la emisión del ²¹⁴Bi (351,9 keV) nos darán la misma concentración de actividad que será la que representa al ²²⁶Ra.

- Emisión de 727,3 keV ⇒ ²¹²Bi

Fotopico que puede presentar interferencia por parte del ²³⁴Pa a 727,8 keV si bien este último es 60 veces menos intenso. Conjuntamente con el ²¹²Pb nos dará información sobre el ²²⁸Ra.

- Emisión de 911 keV ⇒ ²²⁸Ac

Radionucleido que será usado como descendiente del ²²⁸Ra con quien se encuentra en equilibrio secular.

- Emisión de 1460,8 keV ⇒ ⁴⁰K

Fotopico que puede considerarse libre de interferencias.

Existe una emisión útil del ^{234}Pa a 1001 keV pero debido a que es poco intensa, apenas se ha detectado en alguna muestra, por lo que no ha sido incluida esta emisión de una forma sistemática en las tablas de resultados.

Tras obtener las áreas correspondientes, se aplica a cada muestra su correspondiente curva de calibración en eficiencias, ya corregidas por suma en coincidencia y a continuación se lleva a cabo una medida de transmisión con fuentes puntuales. Tomemos como ejemplo del estudio de autoabsorción dos muestras que pertenecen al proceso industrial: la primera con clave N-Yeso medida en la geometría duquesa a 1 cm, y la segunda con clave E-MONH en duquesa a 8 cm y se usará el agua trazada como patrón de referencia. La Figura 7.1 recoge el ajuste realizado en cada caso, interpolando el valor de f para las energías de interés. Se consigue así particularizar para cada muestra, su propia curva de eficiencia

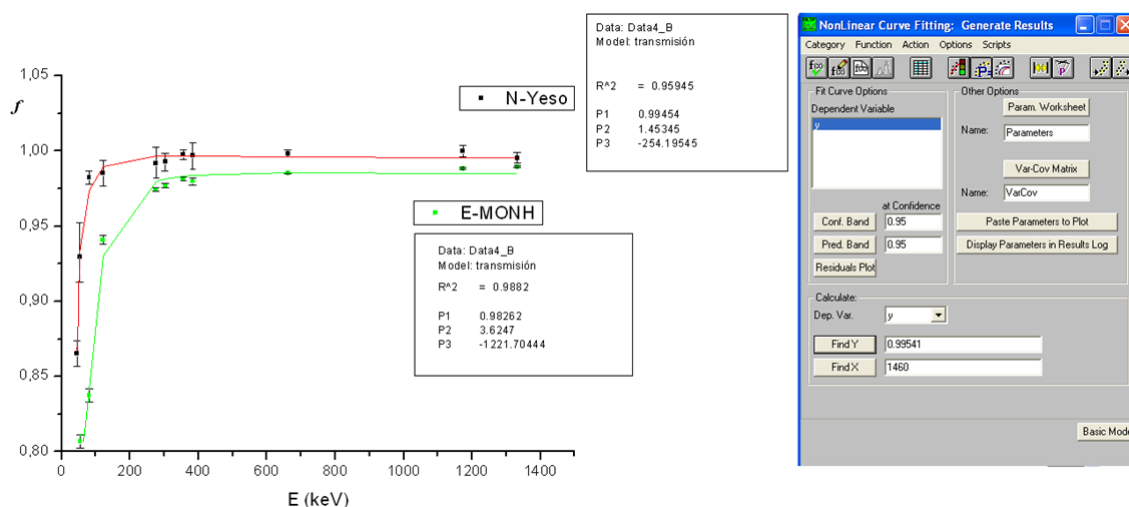


Figura 7.1 Factores de transmisión para un yeso rojo y sulfato de hierro monohidratado. Se acompaña imagen del software usado con los parámetros de ajuste.

En la Tabla 7.1 mostramos los valores del factor de corrección f calculados para las energías de interés (Tabla 5.2) y para las muestras tomadas previamente como ejemplo. Estos valores de f , son muy cercanos a 1 porque las densidades aparentes de las dos matrices son bastantes similares a la densidad del agua (tomada como referencia).

E (keV)	46,5	63,3	238,6	351,9	609,3	727,3	911,2	1460,8
Muestra								
$f(\text{N-Yeso})_{1\text{cm}}$	0,861	0,910	0,995	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
$f(\text{E-MONH})_{7\text{cm}}$	0,799	0,862	0,976	0,983	0,985	0,985	0,985	0,986

Tabla 7.1 Valores del factor de autoabsorción relativo f obtenido mediante transmisión en dos muestras de la industria del TiO_2 .

En relación con la espectrometría alfa, indicaremos en primer lugar que todas las muestras analizadas han sido tratadas como si fuesen suelos o sedimentos, con independencia del estado físico en el que se encontraran. En este conjunto de muestras se han usado tanto fusión alcalina, como digestión en abierto con agua regia y en cerrado con microondas aunque fuesen muestras líquidas (en este caso particular el ataque se realizó tras su evaporación a sequedad), pues tratábamos de poner en

disolución todo el U y Th que no hubiese respondido a la etapa de digestión de la fábrica y que pudiese encontrarse asociado a materia en suspensión. Las cantidades de muestra de partida fueron de 1 g para matrices sólidas o líquidas densas (entendemos por muestras líquidas densas aquellas con densidad aparente superior a 1,5 veces la del agua) y 10 g de disolución que llevamos a sequedad para el caso de matrices líquidas. Tras el ataque ácido se llevó a cabo la separación secuencial de los radionucleidos de interés mediante extracción solvente con TBP o por extracción cromatográfica con resinas UTEVA, terminando con la electrodeposición de los elementos aislados sobre plancheta de acero. En cuanto al Po, dado que sólo se han llevado a cabo medidas de este radionucleido tras la adquisición del sistema digestor microondas, sólo un conjunto de 12 muestras representativas de los puntos clave del proceso han sido seleccionadas y los resultados en ^{210}Po se muestran directamente en el apartado 7.3 sobre flujos de radionucleidos en esta industria.

Todo lo que conllevan los resultados alfa para este capítulo, implican un total de 90 muestras vía U (45% líquidas y 55% sólidas inorgánicas) y 85 vía Th. La figura 7.2 presenta los datos correspondientes a los rendimientos agrupados en intervalos de 5 unidades, esto es, del 1-5%, 5-10%,... así hasta el último intervalo 95-100%. Lo que se trata de mostrar es hasta qué punto ambas técnicas radioquímicas (U y Th) son reproducibles desde un punto de vista del rendimiento radioquímico global.

Se observa que la radioquímica de U ha respondido bastante bien en general e independientemente del tipo de matriz en la que se ha llevado a cabo el proceso, por lo que no nos planteamos ningún tipo de optimización en relación a este elemento. Sin embargo, en cuanto al Th, comentar que se inició la preparación de muestras líquidas obteniendo rendimientos bajos (20-25%), tras cambiar la electrodeposición a 1,5 A durante dos horas, se obtienen mejores resultados, como ya se mostró en el capítulo 5. Observando el conjunto de resultados obtenidos para este elemento, podemos concluir que los rendimientos más altos se corresponden con matrices sólidas inorgánicas.

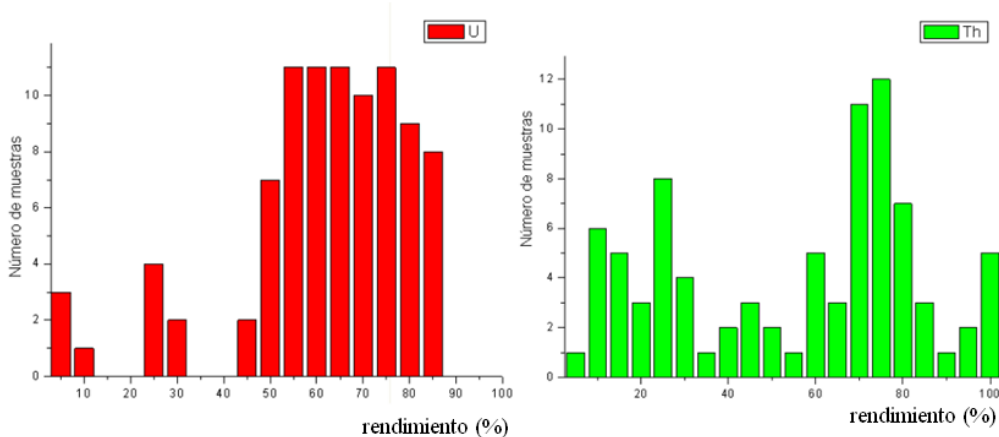


Figura 7.2 Rendimientos químicos de U y Th en las muestras de este trabajo.

Básicamente, con los resultados obtenidos por espectrometría gamma y espectrometría alfa tratamos de seguir el comportamiento del U, Th, Ra, Pb y K presentes en las muestras analizadas para las distintas etapas del proceso industrial.

7.2 Resultados sobre el muestreo a lo largo de la fábrica

A continuación, comenzamos a mostrar, analizar y discutir los resultados obtenidos en las 44 muestras a lo largo del proceso de producción de los pigmentos de dióxido de titanio. Iremos mostrando los resultados de forma escalonada, agrupando en una misma tabla todas las muestras analizadas correspondientes a una misma etapa del proceso de producción.

Es sistemático que los dos radioisótopos usados para obtener el ^{226}Ra (^{214}Pb y ^{214}Bi) por equilibrio secular, coinciden dentro de su incertidumbre a $1-\sigma$, y comentar que no se ha corregido por suma en coincidencia la emisión del ^{214}Bi a 609 keV que necesitaría un factor del 5-7% según se demostró en el capítulo 3. El mismo comportamiento ocurre para el ^{228}Th con su descendencia (^{212}Pb y ^{212}Bi), donde el primero no necesita de esta corrección y al segundo habría que aplicar sistemáticamente un 2% de corrección por efecto de summing out.

Las incertidumbres combinadas se sitúan en torno al 10-15% en medidas gamma y del 2-10% para medidas alfa, caracterizadas por ser una técnica más precisa que la espectrometría gamma. En este sentido, la metodología empleada en las distintas correcciones implementadas en la técnica gamma, si bien mejoran la exactitud de los resultados, al incluir los distintos procedimientos de ajuste, no generan valores que mejoren la precisión que se tenía hasta ahora, tendiendo en líneas generales a aumentarla. Mención especial requiere el ^{210}Pb ya que, debido a que es el radionucleido gamma con la mayor AMD, y que las muestras no presentan en general altos valores de actividad, los valores de las incertidumbres combinadas llegan en ocasiones a ser hasta del 50%.

7.2.1 Etapas de Recepción, Molienda y Digestión

Comenzamos mostrando en las Tablas 7.2 (I) y (II) las concentraciones de actividad en las muestras correspondientes tanto a la etapa de recepción (ilmenitas y escoria: A-ILMS, A-ILMB, SLAG), como a la etapa de molienda (A-TOLV) y a la de ataque-digestión (ácidos con diferente concentración: A-AC98, A-AC80 y A-AC65) en la que se reutilizan aguas ácidas (A-AG25), generándose una solución final denominada A-LCRE. Los resultados obtenidos merecen los siguientes comentarios:

- Todas las referencias encontradas en la literatura [Cooper et al., 1981], [McNulty, 2007], [IAEA, 2012] indican la existencia de un relativo equilibrio secular entre todos los miembros de la serie del uranio y del torio en el mineral ilmenita. Era por lo tanto esperable a priori, que encontráramos ese equilibrio en nuestros resultados para las muestras A-ILMS, A-ILMB y A-TOLV. Inicialmente esto no ocurría así y los resultados vía alfa no coincidían con los de gamma (eran menores), lo que nos llevó a pensar, descartando otras hipótesis, que los resultados obtenidos por espectrometría alfa para estas muestras en particular no fueran correctos, porque al tratarse la ilmenita de un material refractario, podía ocurrir que el ataque ácido empleado para poner en disolución los radionucleidos de interés no fuera suficientemente efectivo y parte de los emisores alfa quedaran en el material remanente eliminado tras la digestión. Esta discrepancia ya discutida en el capítulo 5 originó la implementación del método de fusión alcalina. Podemos indicar pues, que este mineral presenta la particularidad de

encontrarse más enriquecido en radionucleidos de la serie del Torio que en la del Uranio, aunque en ambos casos las concentraciones encontradas son superiores a las presentes en suelos típicos de nuestro país o en la mayoría de los minerales, de hecho estos niveles de concentración de actividad son lo que originan que la ilmenita sea considerada como un material NORM. No debe extrañar por otra parte, la coherencia de los resultados obtenidos en el análisis por espectrometría gamma de la muestra A-TOLV, con los obtenidos en la muestra A-ILMB pues la muestra A-TOLV se corresponde simplemente con ilmenita molida, mientras que la otra se corresponde con ilmenita bruta del mismo origen. Encontramos en la ILMB un factor tres en cuanto a concentración de actividad entre los elementos de la serie del Th en relación a los del U y un factor cuatro en el caso de la ILMS (y casi cuatro para la ILMS). La ATOLV, mezcla de ambas, presenta un factor entorno a 3,5 aproximadamente entre ambas series.

- Llamamos por otra parte la atención los resultados obtenidos en el análisis de la escoria de ilmenita, pues posee claramente un menor contenido radiactivo que el mineral del que procede. Ello incentiva su uso como materia prima frente a la ilmenita desde el punto de vista del impacto radiológico ocasionado por esta actividad industrial.

Muestra	^{210}Pb	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th (^{212}Bi)	^{228}Th (^{212}Pb)	^{40}K
A-ILMB	90 ± 10	110 ± 9	105 ± 8	330 ± 14	298 ± 57	330 ± 12	25 ± 5
A-ILMS	110 ± 13	115 ± 10	106 ± 9	440 ± 25	412 ± 79	455 ± 22	30 ± 6
A-TOLV	94 ± 15	93 ± 10	99 ± 11	327 ± 38	322 ± 18	337 ± 40	24 ± 4
A-SLAG	AMD	13 ± 2	12 ± 2	30 ± 4	27 ± 2	29 ± 4	10 ± 3
A-AC98	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD
A-AC80	6 ± 3	AMD	AMD	12 ± 2	154 ± 10	145 ± 17	5 ± 1
A-AC65	10 ± 4	AMD	AMD	12 ± 2	180 ± 16	206 ± 25	4 ± 2
A-AG25	AMD	AMD	AMD	AMD	1,9 ± 0,5	2,4 ± 0,5	AMD
A-LCRE	20 ± 4	5 ± 1	5 ± 1	25 ± 2	140 ± 16	150 ± 10	AMD

Tabla 7.2 (I) Resultados vía gamma en Bq/kg para las muestras colectadas en las etapas de recepción, molienda y digestión.

Muestra	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A-ILMB	101 ± 5	92 ± 9	279 ± 18	112 ± 9
A-ILMS	87 ± 4	86 ± 4	363 ± 30	130 ± 13
A-TOLV	83 ± 7	84 ± 13	301 ± 28	107 ± 8
A-SLAG	11 ± 2	13 ± 3	32 ± 6	25 ± 5
A-AC98	0,39 ± 0,08	0,13 ± 0,04	0,99 ± 0,03	0,65 ± 0,14
A-AC80	5,3 ± 0,3	6,5 ± 0,3	176 ± 8	49 ± 3
A-AC65	2,6 ± 0,2	3,6 ± 0,3	125 ± 4	32 ± 1
A-AG25	0,23 ± 0,06	0,25 ± 0,06	2,6 ± 0,2	2,4 ± 0,2
A-LCRE	17,3 ± 0,6	19,2 ± 0,6	149 ± 4	40 ± 1

Tabla 7.2 (II) Resultados vía alfa en Bq/kg para las muestras colectadas en las etapas de recepción, molienda y digestión.

- Resulta por otra parte muy interesante el comentar los resultados obtenidos en el análisis de los ácidos. El ácido de mayor concentración A-AC98 proviene del exterior del proceso, y se caracteriza por presentar un contenido radiactivo prácticamente nulo. Por el contrario los otros dos ácidos analizados, A-AC80 y A-AC65 son ácidos reciclados del proceso, utilizados en la etapa de digestión y tienen la particularidad de presentar elevadas concentraciones fundamentalmente de los isótopos de Th, pero por el contrario presentan cantidades no detectables o muy inferiores de los isótopos de Ra. Este hecho se encuentra obviamente relacionado con las diferentes rutas seguidas por los diversos elementos de interés a lo largo del proceso como se irá viendo más adelante. Se puede observar que se mantiene entre 3 y 4 el factor ^{232}Th frente a ^{230}Th en estos ácidos reciclados, en proporciones similares a los ratios presentes en la ilmenita inicial del proceso.

- El ^{210}Pb determinado en las muestras de ilmenita corrobora el equilibrio en su serie correspondiente, existiendo un pequeño aporte adicional al proceso por parte de los ácidos reciclados. La escoria ha dejado también mayoritariamente el Pb que inicialmente tenía la ilmenita en la etapa de fundición.

- Finalmente, indicar que la muestra de agua reciclada acidulada (A-AG25) no representa aporte de radionucleidos relevante al proceso pero se puede observar un factor 10 de enriquecimiento en Th relativo a isótopos de U, lo que va en la misma dirección que los ácidos reciclados. La disolución final tras el ataque (A-LCRE) presenta una contribución tanto de U como de Th procedentes de la ilmenita, pero se ve un incremento adicional del Th que no procede de esta última y que como se ha dicho ya, procede en esencia de los ácidos reutilizados en el proceso industrial.

7.2.2 Etapa de separación de Lodos

En las tablas 7.3 (I) y (II) se muestran las concentraciones de actividad en las muestras analizadas de la etapa donde se procedía a separar los lodos inatacados de la solución resultante tras la digestión de la ilmenita con ácido sulfúrico. Un total de seis muestras de esta etapa se han analizado: la primera (A-LLLD) se corresponde con una muestra de barro decantado con una parte líquida considerable. La fracción líquida o licor clarificado, se etiqueta como A-LCCL y contiene 0,2 g barro/L de licor clarificado. En esta etapa están también los lodos una vez separados y aislados (A-LODO), la A-DICA que se corresponde con material utilizado como base de los filtros utilizados para la separación de los lodos y que termina en una determinada proporción incorporados a éstos, así como una quinta muestra (A-ACLD) el ácido obtenido de la filtración de los lodos y última muestra, la B-LCFL, licor resultante enriquecido en Ti y Fe que procede de un filtrado tras el clarificado con 10 veces menos presencia de lodos que el licor previamente clarificado del que proviene.

Los resultados obtenidos, merecen los siguientes comentarios:

- Se observa la ruptura del equilibrio inicial en las dos series naturales tras este proceso de digestión. Los barro decantado (A-LLLD) van empobrecidos en U y Th de la parte alta de ambas series pero quedan enriquecidos en Ra. Justamente el comportamiento opuesto ocurre en el licor clarificado (A-LCCL) con poco Ra y doble fracción de U y Th que los barro.

Muestra	^{210}Pb	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th (^{212}Bi)	^{228}Th (^{212}Pb)	^{40}K
A-LLLD	57 ± 9	40 ± 5	46 ± 5	174 ± 15	112 ± 13	127 ± 15	22 ± 3
A-LCCL	17 ± 3	3 ± 1	4 ± 1	20 ± 2	120 ± 9	147 ± 17	AMD
A-DICA	85 ± 12	71 ± 10	79 ± 11	114 ± 14	129 ± 17	125 ± 16	1400 ± 175
A-LODO	717 ± 41	1091 ± 70	1202 ± 74	3942 ± 264	1159 ± 80	1210 ± 90	400 ± 40
A-ACLD	5 ± 2	AMD	AMD	6,6 ± 1,0	49 ± 6	52 ± 6	AMD
B-LCFL	8 ± 4	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,4	15 ± 2	72 ± 9	75 ± 10	AMD

Tabla 7.3 (I) Resultados vía gamma en Bq/kg para las muestras colectadas en la etapa de separación de lodos.

- En el caso de la muestra de lodo analizada, llama la atención las elevadas concentraciones encontradas para los isótopos de radio. Las concentraciones de ^{226}Ra y ^{228}Ra son superiores a las encontradas en la materia prima original en un factor prácticamente igual al existente entre las masas de ilmenita tratada y las masas de lodos inatacados, con lo que podemos deducir inmediatamente que la gran mayoría del Ra que entra con la ilmenita en la etapa de digestión, se acumula en los lodos debiendo quedar una fracción muy pequeña en disolución. La asociación de la gran mayoría del Ra presente en la materia prima a los lodos inatacados tiene una explicación relativamente sencilla. En la digestión de la ilmenita con el ácido sulfúrico concentrado, el radio se encuentra presente en forma de sulfato (SO_4Ra), compuesto que es bien conocido por ser altamente insoluble en medio ácido.

- Los resultados obtenidos por ejemplo para el ^{228}Th en los lodos indican que sólo un 25-30% de este elemento permanece asociado al material inatacado. La solución ácida producida, tras la separación de los lodos inatacados presentan unas muy elevadas concentraciones de los isótopos de U y Th (del orden de decenas o centenas de bequerelios por litro).

Muestra	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A-LLLD	7,4 ± 0,5	8,7 ± 0,5	86 ± 4	23 ± 2
A-LCCL	15,3 ± 0,8	18,0 ± 0,9	132 ± 8	38 ± 2
A-DICA	1,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	5,0 ± 0,8	9,6 ± 1,2
A-LODO	142 ± 12	132 ± 14	225 ± 23	260 ± 23
A-ACLD	7,8 ± 0,5	9,4 ± 0,5	62 ± 3	19 ± 1
B-LCFL	12,2 ± 0,6	15,5 ± 0,6	120 ± 5	34 ± 2

Tabla 7.3 (II) Resultados vía alfa en Bq/kg para las muestras colectadas en las etapas de separación de lodos.

- Atendiendo a esos factores másicos, aproximadamente la mitad del ^{210}Pb queda también depositado en estos lodos, como se verá en el siguiente apartado de flujo de radionucleidos en el proceso industrial.

- Si se observan los cocientes entre ^{232}Th y ^{230}Th vía alfa, se mantiene ese factor 3 entre los radionucleidos de ambas series tanto en la fracción líquida (A-LCCL) como en la fracción decantada (A-LLLD).

- Puede llamar la atención también las elevadas concentraciones de ^{40}K en la muestra de lodo, en comparación con las concentraciones de este radionúcleido en la materia prima. Para explicar este elevado factor de enriquecimiento (superior incluso a la relación másica materia prima/material inatacado) hay que tener presente por una parte que la totalidad de sílice presente en la ilmenita y principal responsable de la presencia del ^{40}K en ella, permanece inalterable en el material inatacado y por otra parte que una proporción de la muestra de lodo está formada por el material utilizado para su filtración (A-DICA) que como se observa en la Tabla 7.3 (I) está enormemente enriquecido en K. Este material, por el contrario, no introduce en el proceso cantidades apreciables de radionucleidos pertenecientes a las series naturales del Uranio y del Torio.

7.2.3 Etapa de Hidrólisis y lixiviado

En las Tablas 7.4 (I) y (II) se muestran las concentraciones de actividad obtenidas en las muestras analizadas de la etapa donde se procedía a precipitar al Titanio por hidrólisis desde la solución ácida y a eliminar impurezas de la pulpa precipitada por lixiviación y una serie de lavados posteriores.

Muestra	^{210}Pb	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th (^{212}Bi)	^{228}Th (^{212}Pb)	^{40}K
B-LCCC	6 ± 3	1,3 ± 0,3	1,9 ± 0,3	14 ± 2	70 ± 8	75 ± 8	AMD
B-AGQN	5 ± 2	1,3 ± 0,6	1,9 ± 0,9	15 ± 3	13 ± 3	13 ± 3	8 ± 2
B-NUCL	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	4,5 ± 0,4
B-PPRE	8 ± 3	2,2 ± 0,5	3,5 ± 0,6	23 ± 3	81 ± 10	88 ± 11	AMD
B-PRLX	11 ± 2	3,5 ± 0,8	3,9 ± 0,8	19 ± 3	5,9 ± 0,8	5,3 ± 0,8	AMD
B-TRIV	6 ± 1	0,7 ± 0,3	1,0 ± 0,6	N,D,	N,D,	N,D,	AMD
B-PLIX	5 ± 2	5 ± 1	4 ± 1	15 ± 2	8,5 ± 1,0	10 ± 1	AMD
B-PSLX	AMD	3,0 ± 0,4	3,5 ± 0,5	14,4 ± 1,8	4,1 ± 0,4	3,8 ± 0,5	AMD
D-AGTR	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	11 ± 2
B-FPRE	12 ± 2	6 ± 1	7 ± 1	25 ± 5	8 ± 1	8 ± 1	35 ± 6
B-FROT	8 ± 3	2,4 ± 0,7	2,6 ± 0,7	14 ± 2	3,3 ± 0,6	3,6 ± 0,7	43 ± 7
P-BAUX	8 ± 3	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD

Tabla 7.4 (I) Resultados vía gamma en Bq/kg para las muestras colectadas en la etapa de Hidrólisis.

Un total de doce muestras en estas etapas se han analizado en este subapartado: la primera (B-LCCC) es el licor concentrado desde 1,5 hasta 1,67g/mL que es la densidad adecuada para iniciar la hidrólisis en la que se usa agua reciclada (B-AGQN) y núcleos de rutilo (B-NUCL). La pulpa precipitada tras la hidrólisis (B-PPRE), es filtrada por filtros Moore generando una fracción líquida que pasa a la zona de efluentes fuertes (descrita más adelante) y la fracción sólida (B-PRLX) es lixiviada con H_2SO_4 añadiendo también Ti trivalente (B-TRIV). Se genera entonces una pulpa de TiO_2 lixiviada (B-PLIX) que será lavada con agua (D-AGTR) formando una mezcla (B-PSLX) que será

de nuevo filtrada por filtros Moore y aclarada nuevamente con agua limpia. Esta pulpa será secada bien en filtros rotativos (B-FROT), o bien en filtros de prensa (B-FPRE) antes de proceder a la siguiente etapa de calcinación. Tras esta etapa de calcinación viene una etapa de revestimiento y micronizado en la que se usa bauxita (P-BAUX), pero son etapas con nulas implicaciones radiológicas pues parten de la pulpa secada con contenido radiactivo despreciable y se aplican sólo procesos físicos. Los resultados obtenidos merecen los siguientes comentarios:

- En el proceso de concentración del licor se nota en una leve subida de concentración de actividad de isótopos de Th (resultados vía alfa) si se compara la última muestra del apartado anterior con la primera de este. Esto se nota sólo en Th porque hay mucha más cantidad que de U y porque la espectrometría alfa presenta unas incertidumbres relativas tan solo del 4%. En cuanto al Ra vía gamma, no se puede apreciar este incremento dadas las incertidumbres asociadas a la medida del 10%.

- Tras la etapa de hidrólisis, las concentraciones de actividad presentes para los diversos radionucleidos analizados en la pulpa (B-PPRE) se corresponden prácticamente con las determinadas en la solución ácida previa (muestra B-LCFL). Ello es lógico si tenemos presente que entre una muestra y otra únicamente se ha producido un proceso de precipitación, y en la muestra analizada (B-PPRE) no se ha realizado la separación entre material precipitado y sobrenadante. Podemos indicar por lo tanto que por el punto donde se ha colectado la muestra B-PPRE sigue fluyendo una gran proporción del Uranio y del Torio originalmente introducido en el proceso con la materia prima. El titanio trivalente (B-TRIV) usado en esta etapa no aporta elementos radiactivos al proceso, aspecto corroborado al medir la B-PPRE y adicionalmente el agua reciclada usada en esta etapa (B-AGQN) apenas aporta una mínima cantidad de Th e ínfima de U.

Muestra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³² Th	²³⁰ Th
B-LCCC	11,5 ± 0,5	14,3 ± 0,6	157 ± 7	46 ± 2
B-PPRE	8,7 ± 0,4	11,2 ± 0,5	97 ± 4	28 ± 2
B-AGQN	0,87 ± 0,06	1,19 ± 0,09	12,1 ± 0,5	7,5 ± 0,1
B-NUCL	0,24 ± 0,05	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2	4,5 ± 0,4
B-PPRE	8,7 ± 0,4	11,2 ± 0,5	97 ± 4	28 ± 2
B-PRLX	2,28 ± 0,25	2,25 ± 0,24	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,3
B-TRIV	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2
B-PLIX	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,2	2,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
B-PSLX	0,8 ± 0,3	1,3 ± 0,5	1,8 ± 0,3	2,9 ± 0,6
D-AGTR	0,23 ± 0,07	1,8 ± 0,2	0,15 ± 0,05	1,3 ± 0,2
B-FPRE	4,3 ± 0,3	5,7 ± 0,3	4,6 ± 0,4	1,9 ± 0,2
B-FROT	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,3	3,1 ± 1,1	0,3 ± 0,2
P-BAUX	2,0 ± 0,2	2,4 ± 0,3	0,94 ± 0,13	1,5 ± 0,2

Tabla 7.4 (II) Resultados vía alfa en Bq/kg para las muestras colectadas en la etapa de Hidrólisis.

- La mayoría del uranio y el torio presente en el licor previo a la hidrólisis, está asociado a la fase ácida líquida (ácido fuerte) que se separa por filtración de la pulpa de TiO₂, y

que se gestiona independientemente. Basta para ello observar la disminución muy notable en las concentraciones de actividad de todos los radionucleidos analizados en la muestra B-PRLX (y sucesivas pulpas como B-PLIX, B-PSLX, B-FPRE y B-FROT) con respecto a la muestra B-PPRE. Las otras aguas recicladas (D-AGTR) y usadas para lavar la pulpa lixiviada (B-PILX) formando conjuntamente la mezcla B-PSLX tampoco aportan cantidades de radionucleidos que sean apreciables. Además, las concentraciones de radiactividad disminuyen incluso más en la pulpa de TiO_2 tras su lixiviado para la eliminación de impurezas. En las etapas finales del proceso donde se usa bauxita (P-BAUX) tampoco se añaden cantidades apreciables de radionucleidos por lo que el resultado final es una pulpa con nulas implicaciones radiológicas.

7.2.4 Gestión de efluentes en el proceso industrial

Tal y como se ha comentado con anterioridad, los distintos efluentes generados a lo largo del proceso industrial se almacenan en distintos tanques para su posterior tratamiento. Mostramos a continuación los resultados obtenidos en las muestras colectadas tanto en el tanque de efluentes fuertes como débiles (pues los efluentes intermedios del tanque 2 son reutilizadas en el proceso de hidrólisis).

7.2.4.1 Efluentes fuertes (Tanque 1)

En las Tablas 7.5 (I) y (II) se muestran las concentraciones de actividad obtenidas en las muestras analizadas de las etapas donde se procedía al tratamiento del ácido fuerte remanente de la precipitación de la pulpa de TiO_2 y de su lixiviación.

Un total de ocho muestras han sido analizadas en esta etapa: la primera, el licor sobrenadante tras el primer filtrado con filtros Moore (B-APCC) se concentra por evaporación (A-CHZT) para llevar esta solución a un proceso de cristalización en dos etapas. Una primera en un cristizador horizontal a cuya salida se toma la muestra A-CVER y de ahí a una segunda etapa en un cristizador vertical donde se generan gases que se condensan (A-CCON), una fracción sólida que precipita denominada caparrosa (A-CAPA), compuesta por sulfato de hierro heptahidratado y una fracción líquida (A-CRIS) de H_2SO_4 al 28% que pasa a una etapa posterior de concentración hasta el 65%. En este proceso se produce una primera etapa de maduración antes de filtrar de donde procede la E-PAPI y tras el filtrado se genera un precipitado de sulfato ferroso monohidrato (E-MONH).

Los resultados obtenidos merecen los siguientes comentarios:

- La solución ácida producida tras los filtros Moore (B-APCC) está claramente enriquecida en Th manteniéndose el factor 3 entre el Th de ambas series, además de poseer una fracción del U en disolución (en la misma proporción que el Pb) pero sin apenas nada de Ra. Adicionalmente, el proceso de concentración que sufre antes de entrar al cristizador no le supone ningún cambio significativo desde el punto de vista radiométrico.

Muestra	^{210}Pb	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th (^{212}Bi)	^{228}Th (^{212}Pb)	^{40}K
B-APCC	13 ± 2	1,3 ± 0,7	0,7 ± 0,6	14 ± 2	83 ± 9	80 ± 9	3,6 ± 1,7
A-CHZT	7 ± 3	AMD	AMD	10 ± 2	78 ± 8	80 ± 8	AMD
A-CVER	AMD	0,7 ± 0,4	AMD	14 ± 2	81 ± 7	80 ± 7	30 ± 1
A-CRIS	14 ± 4	1,5 ± 0,7	2,2 ± 0,8	25 ± 3	115 ± 16	127 ± 16	AMD
A-CCON	AMD	0,9 ± 0,3	1,0 ± 0,2	AMD	AMD	AMD	20 ± 4
A-CAPA	AMD	AMD	AMD	4 ± 1	19 ± 2	18 ± 2	AMD
E-PAPI	9 ± 4	3,4 ± 0,6	4,0 ± 0,6	37 ± 5	295 ± 30	328 ± 30	4 ± 1
E-MONH	38 ± 4	4 ± 1	5 ± 1	60 ± 8	490 ± 30	537 ± 30	AMD

Tabla 7.5 (I) Resultados vía gamma en Bq/kg para las muestras colectadas en la gestión de efluentes fuertes.

- La primera etapa en el proceso de cristalización hace que empiecen a encontrarse presentes pequeñas cantidades de Ra, manteniéndose más o menos constante el resto de elementos (muestra A-CVER). Tras la segunda etapa de cristalización, la solución ácida presenta concentraciones de actividad similares a las presentes en la solución ácida inicial de este apartado (B-APCC), lo que pone de manifiesto que una gran proporción del Uranio y Torio presente en la materia prima y puesto en disolución en la digestión se asocia a esta solución líquida (A-CRIS), dejando libre prácticamente de radiactividad al material precipitado (comportamiento ya observado con anterioridad) y los vapores condensados (A-CCON) quedan también libres de radionucleidos naturales. Parece que el ^{40}K presente en la A-CVER acaba en estos ácidos condensados.

- La fracción precipitada (A-CAPA) formada en el proceso de cristalización se encuentra prácticamente libre de elementos radiactivos naturales. El Uranio y el Torio que entran en solución en el proceso de cristalización, salen de igual forma del proceso sin haber experimentado su precipitación o su asociación al compuesto formado.

Muestra	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
B-APCC	9,1 ± 0,4	12,8 ± 0,5	109 ± 3	30 ± 1
A-CHZT	8,9 ± 0,5	12,1 ± 0,5	75 ± 3	22 ± 1
A-CVER	9,2 ± 0,4	10,6 ± 0,5	107 ± 4	30 ± 1
A-CRIS	12,6 ± 0,4	15,6 ± 0,4	119 ± 4	31 ± 2
A-CCON	0,20 ± 0,04	0,70 ± 0,10	0,35 ± 0,05	0,67 ± 0,07
A-CAPA	1,5 ± 0,2	2,3 ± 0,3	13 ± 2	3,1 ± 0,7
E-PAPI	38,4 ± 1,1	43,5 ± 1,3	253 ± 15	64 ± 4
E-MONH	72 ± 3	82 ± 3	499 ± 27	113 ± 7

Tabla 7.5 (II) Resultados vía alfa en Bq/kg para las muestras colectadas en la gestión de efluentes fuertes.

- Gran parte del Uranio y del Torio que sigue fluyendo en disolución en la solución ácida que sale del proceso de cristalización (E-PAPI) precipita tras el proceso de concentración/maduración en forma de sulfato ferroso monohidrato (E-MONH). Esta

conclusión se fundamenta en el hecho de que en este compuesto se encuentran concentraciones de los isótopos de Uranio y Torio comparables a las presentes en la materia prima, y en que por cada gramo de materia prima se generan 0,88 gramos de monohidrato.

- También una fracción del ^{210}Pb considerable del contenido inicial en la materia prima, acaba siendo recogido en este precipitado E-MONH.

7.2.4.2 Efluentes débiles (Tanque 3)

En las Tablas 7.6 (I) y (II) se muestran las concentraciones de actividad obtenidas en las muestras analizadas correspondientes a la etapa de neutralización del ácido débil resultante de los lavados finales de la pulpa de TiO_2 , una vez ésta ha sido previamente lixiviada. Este proceso de neutralización se aplica para eliminar la acidez de esta solución y precipitar la mayoría de los metales y radionucleidos asociados a ella antes de proceder a su vertido al medio ambiente.

Un total de ocho muestras se han analizado de esta etapa. La primera de ellas, (B-NEUT) se corresponde directamente con el ácido débil resultante del lavado final de la pulpa de TiO_2 , una vez separado y antes de entrar en el proceso de neutralización, donde se usa hidróxido cálcico (N-CAL) y de magnesio (N-MAG). La mezcla formada (N-ALIM) se lleva a un decantador generándose una fracción precipitada (N-PDEC) y una fracción líquida (N-RDEC) ya neutralizada que será vertida al mar. La fracción sólida será filtrada generando un residuo sólido (N-YESO) y un líquido sobrenadante (N-FFUN) que también será vertido al mar, concretamente a la ría de Huelva.

Muestra	^{210}Pb	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th (^{212}Bi)	^{228}Th (^{212}Pb)	^{40}K
B-NEUT	AMD	AMD	AMD	$2,0 \pm 0,1$	10 ± 1	12 ± 1	AMD
N-CAL	$6,1 \pm 1,7$	$4,4 \pm 0,7$	$5,4 \pm 1,1$	AMD	AMD	AMD	52 ± 8
N-MAG	$6,2 \pm 1,9$	$10,6 \pm 1,5$	$10,5 \pm 1,5$	$4,9 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,9$	$5,0 \pm 0,9$	27 ± 4
N-ALIM	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD
N-PDEC	AMD	AMD	AMD	$5,3 \pm 0,8$	$8,8 \pm 1,4$	$8,5 \pm 1,7$	AMD
N-YESO	24 ± 4	13 ± 1	15 ± 2	70 ± 8	91 ± 9	100 ± 10	30 ± 5
N-RDEC	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD
N-FFUN	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD	AMD

Tabla 7.6 (I) Resultados vía gamma en Bq/kg para las muestras colectadas en la gestión de efluentes débiles.

Tras el análisis de los resultados obtenidos podemos realizar los siguientes comentarios:

- El ácido débil resultante del lavado final de la pulpa de TiO_2 , realizado tras su lixiviación posee cantidades apreciables fundamentalmente de los isótopos de Th (concentraciones superiores a los 10 Bq/kg de ^{232}Th), aunque claramente inferiores a las presentes en el efluente fuerte resultante del proceso de precipitación. El vertido al medio ambiente de este ácido débil (tal y como se realizaba en los primeros años de funcionamiento de esta fábrica) desde el punto de vista radiactivo es desaconsejable, siendo por lo tanto necesario proceder a su previa neutralización.

- El proceso de neutralización es muy efectivo desde el punto de vista radiactivo, pues logra precipitar asociado a los yesos rojos la gran mayoría de su contenido radiactivo, haciendo que los efluentes líquidos liberados al medio ambiente (N-FFUN) y (N-RDEC) se encuentren prácticamente libres de radiactividad. En ambas muestras, por ejemplo, las concentraciones de actividad de todos los radionucleidos medidos por espectrometría gamma se encuentran por debajo de la actividad mínima detectable.
- El precipitado sólido formado en el proceso de neutralización (N-YESO) aún acumulando prácticamente todo el contenido radiactivo presente en el efluente débil tratado, presenta unas concentraciones relativamente moderadas de radiactividad. A ello contribuye el hecho de que el material esencial para su formación, y procedente del exterior, como el hidróxido de cal y la magnesita presenta un bajo contenido en radionucleidos naturales de los isótopos de Uranio y Torio. Por otra parte, teniendo presente que por cada gramo de materia prima (ilmenita) tratada se generan 0,56 gramos de yesos rojos (en peso húmedo), podemos afirmar que solo una fracción minoritaria del Uranio y Torio originalmente presente en la materia prima, se acumula finalmente en este sub-producto.

Muestra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³² Th	²³⁰ Th
B-NEUT	1,27 ± 0,07	1,41 ± 0,07	17,5 ± 0,5	4,9 ± 0,2
N-CAL	3,65 ± 0,21	4,01 ± 0,22	0,89 ± 0,11	6,87 ± 0,36
N-MAG	7,1 ± 0,4	8,9 ± 0,5	5,3 ± 0,4	12,4 ± 0,8
N-ALIM	0,22 ± 0,06	0,37 ± 0,08	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2
N-PDEC	1,2 ± 0,4	1,4 ± 0,4	9,8 ± 0,4	3,7 ± 0,2
N-YESO	15 ± 1	18 ± 1	143 ± 5	41 ± 2
N-RDEC	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	AMD
N-FFUN	AMD	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Tabla 7.6 (II) Resultados vía alfa en Bq/kg para las muestras colectadas en la gestión de efluentes débiles.

7.2.5 Resultados de ²¹⁰Po

Realizado con posterioridad, tras adquirir el sistema digestor microondas ya que con la fusión se perdería el electrolito de interés, se ha llevado a cabo la determinación de ²¹⁰Po en un conjunto reducido de muestras que engloban los principales puntos de entrada/salida de material en el proceso industrial. Los resultados obtenidos en este análisis y su correlación con su progenitor, el ²¹⁰Pb medido vía gamma (con el que ya estaban en equilibrio secular tras haber pasado más de dos años entre la recogida y este análisis), se muestran tanto en la Tabla 7.7 como el cociente de ambos radionucleidos en la Figura 7.3. De nuevo, se pone de manifiesto en esta figura la gran incertidumbre asociada al ²¹⁰Pb cuando obtenemos bajas concentraciones de actividad. En este caso, todo lo comentado anteriormente para el ²¹⁰Pb es aplicable al Po. Una presencia muy considerable en los lodos y también en E-MONH con algo en el yeso rojo y apenas nada en los pigmentos generados, siendo no detectable en las aguas vertidas a la ría.

Una vez comentados todos los resultados correspondientes al primer muestreo realizado a lo largo de la fábrica, podemos concluir este primer estudio exploratorio remarcando las siguientes conclusiones:

a) La gran mayoría del Ra introducido en el proceso asociado a la materia prima (ilmenita), abandona rápidamente éste en los residuos formados por el material inatacado en el proceso de digestión. Estos residuos o lodos inatacados presentan muy elevadas concentraciones de los diferentes isótopos de radio, y necesitan ser gestionados de una forma especial para minimizar su posible impacto radiológico. En la actualidad estos residuos son diluidos e inertizados en una planta de gestión de residuos situada en Nerva (Huelva).

Muestra	^{210}Pb (Bq/kg)	^{210}Po (Bq/kg)
A-TOLV	94 ± 15	113 ± 10
A-AC98	AMD	AMD
A-AC80	AMD	5.8 ± 0.3
A-LODO	717 ± 41	556 ± 18
B-LCFL	7.5 ± 4.1	8.9 ± 0.9
A-CAPA	AMD	0.7 ± 0.2
E-MONH	38 ± 4	39 ± 2
B-PRLX	12 ± 3	15 ± 1
B-PSLX	AMD	3.4 ± 0.2
B-NEUT	AMD	1.1 ± 0.1
N-YESO	24 ± 4	22 ± 1
N-FFUN	AMD	AMD

Tabla 7.7 Valores de ^{210}Po en una selección de muestras que engloban todo el proceso industrial estudiado.

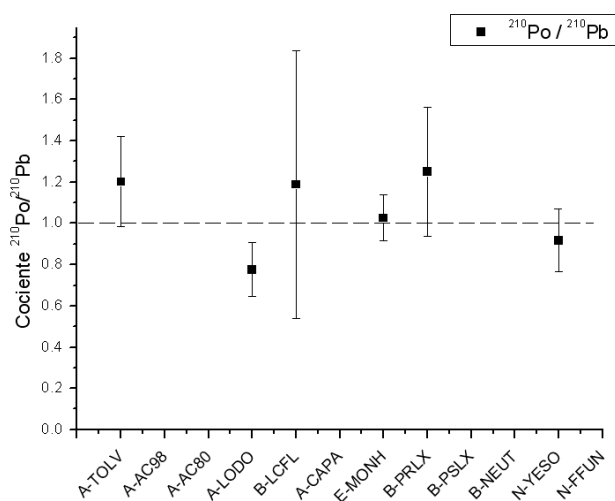


Figura 7.3 Representación gráfica del cociente $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$.

b) Una proporción claramente mayoritaria de los isótopos de uranio y Torio introducidos en el proceso asociados a la materia prima, tienen un comportamiento totalmente distinto al de los isótopos de radio, al ponerse en disolución en la etapa de digestión. Estos isótopos de Uranio y Torio fluyen como consecuencia a lo largo del proceso hasta encontrarse mayoritariamente presentes en el efluente fuerte resultante de la precipitación del dióxido de titanio por hidrólisis.

c) El tratamiento sometido al mencionado ácido fuerte, para su posterior reciclado en el proceso, hace que la mayoría del Uranio y el Torio presente originalmente en éste termine asociado al co-producto sulfato ferroso monohidrato .

d) En el proceso de precipitación del TiO_2 por hidrólisis, la pulpa precipitada posee inicialmente una proporción pequeña del uranio y del torio originalmente presente en la solución generada en la digestión de la ilmenita. Este pequeño contenido radiactivo, es incluso disminuido cuando se somete a la pulpa a un proceso de lixiviación y lavado, haciendo que la pulpa final obtenida, que en las etapas siguientes va a ser simplemente acondicionada como producto comercial, posea un contenido radiactivo prácticamente despreciable.

y, e) El tratamiento de neutralización del efluente débil formado por los lavados aplicados a la pulpa de TiO_2 una vez lixiviada, hace que los vertidos líquidos realizados

por la fábrica a la ría de Huelva se caractericen por poseer un muy bajo contenido radiactivo, y como consecuencia no produzcan un medible impacto radiológico.

Las conclusiones obtenidas en este estudio, aunque bien claras y definidas, no se han basado en una cuantificación detallada de la distribución de los diversos radionucleidos a lo largo del proceso puesto que se necesita del establecimiento de un detallado balance de masas en el proceso, datos de los que carecemos. No obstante, con algunos datos suministrados por el personal de la fábrica, se esbozará a continuación un esquema de las distintas vías que han seguido los distintos elementos en este proceso industrial.

7.3 Estudio sobre el flujo de radionucleidos en Tioxide

Para llevar a cabo este apartado, hemos seleccionado un grupo reducido de 14 muestras del conjunto total que sean representativas de los procesos más relevantes de entrada/salida de la fábrica. En la Figura 7.4 se detalla el proceso industrial y se indican en qué puntos han sido elegidas las muestras representativas para llevar a cabo la tarea de confeccionar los diagramas de flujo en la fábrica.

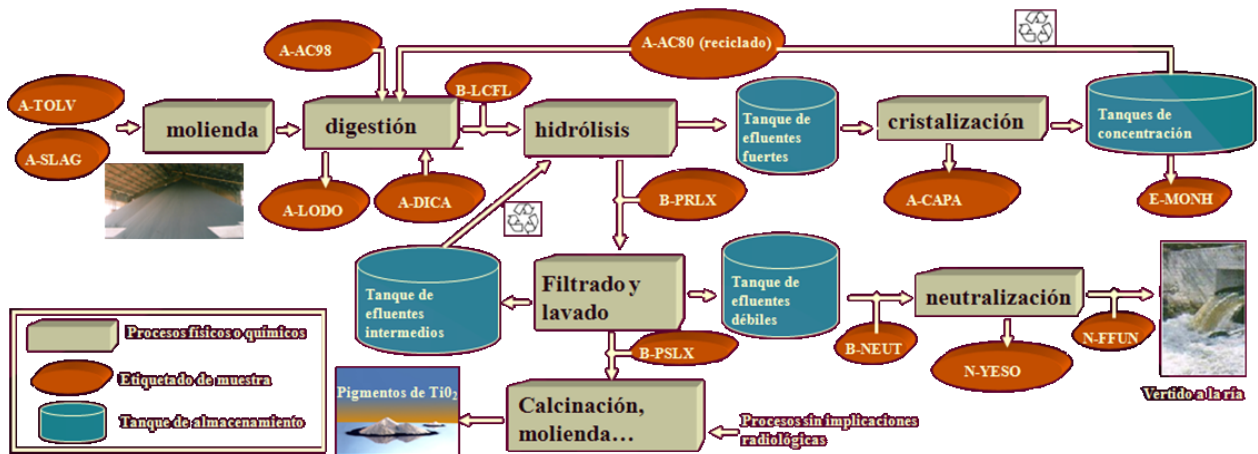


Figura 7.4 Representación del proceso industrial donde se han seleccionado una serie de muestras representativas de las etapas más relevantes del ciclo completo.

Procedemos a representar los valores en concentración de actividad para esta selección de muestras. En la Figura 7.5 (izquierda) se encuentran los radionucleidos de la serie del ²³⁸U y en la derecha los de la serie del ²³²Th y también el ⁴⁰K donde destacan claramente (aparte de la materia prima), los lodos, el monohidrato y los yesos como focos de concentración de los radionucleidos procedentes de la ilmenita.

Claramente se visualiza el equilibrio secular en ambas series al comienzo del proceso industrial, así como que la serie del ²³²Th triplica a la del ²³⁸U. Se observa cómo el H₂SO₄ al 98% está libre de impurezas mientras el del 80% reciclado aporta Th en sus tres isótopos (triplicando el valor en la serie del ²³²Th respecto del Th de la serie del ²³⁸U), como se ha ido comentando en distintos puntos del apartado anterior. Además se puede ver cómo el U y Th fluyen por el proceso industrial depositándose en el monohidrato y la fracción remanente en los yesos, con lo que la fracción que es vertida a la ría no lleva asociados valores detectables de estos radionucleidos.

Si atendemos a las concentraciones de actividad representadas, conjuntamente con los factores de proporción que existen entre las diversas matrices en relación a la cantidad de ilmenita, estaríamos en condiciones de calcular el flujo para cada radionucleido a lo largo del proceso industrial. Los factores de proporción (Tabla 7.8) se han obtenido de los datos estimados por los productores de la fábrica y se basan en promedios anuales que tienen una incertidumbre inicial del 10-15%, lo que produciría que los diagramas de flujo no sumen exactamente el 100% para cada caso considerado.

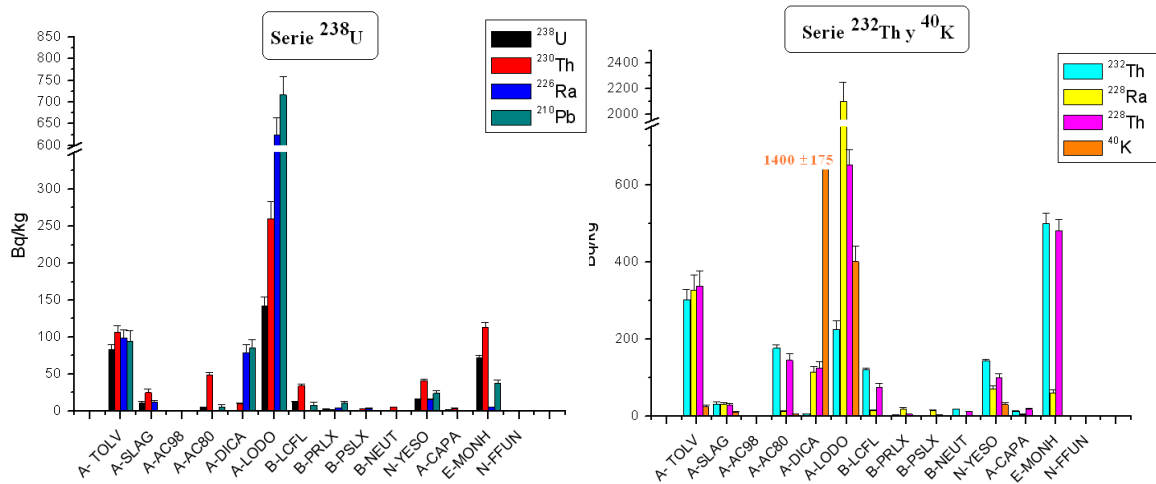


Figura 7.5 Resultados de radionucleidos naturales de las series del ^{238}U (izquierda) y ^{232}Th (derecha) en las muestras seleccionadas del proceso industrial.

Los resultados de calcular estos flujos normalizados en relación a la ilmenita, se representan en la Figura 7.6 donde se puede observar en cada cuadrado central, el nucleido que se está evaluado y bajo éste (con el símbolo Σ) la cantidad que suman las distintas muestras: lodos, caparrosa, monohidrato, yesos y pulpa de TiO_2 como materiales de salida del proceso industrial.

Muestra	Cociente relativo a ilmenita
ilmenita	1,00
AAC98	1,05
Perlita (A-dica)	0,01
B-Triv	0,02
P-Baux	0,01
N-Cal	0,11
N-Mag	0,02

Muestra	Cociente relativo a ilmenita
A-Capa (húmedo)	1,15
E-Monh (húmedo)	0,88
N-Yeso (húmedo)	0,56
A-Lodo (húmedo)	0,18
Pigmentos TiO_2	0,48
A-AC80	0,53
A-AC65	0,20

Tabla 7.8 Factores de proporción entre la ilmenita y el material generado en Huntsman Tioxide. Estas cifras tienen un 10% de incertidumbre [Gázquez, 2010].

Tras visualizar los diagramas para los 8 radionucleidos seleccionados, se pueden extraer una serie de conclusiones:

- En cuanto a presencia mayoritaria se refiere, tanto el U como el Th acaban en su mayoría en el monohidrato mientras el Ra y K lo hace en los lodos. El Pb presenta un

comportamiento intermedio aunque más cercano al Ra tras acabar casi el 70% en los lodos.

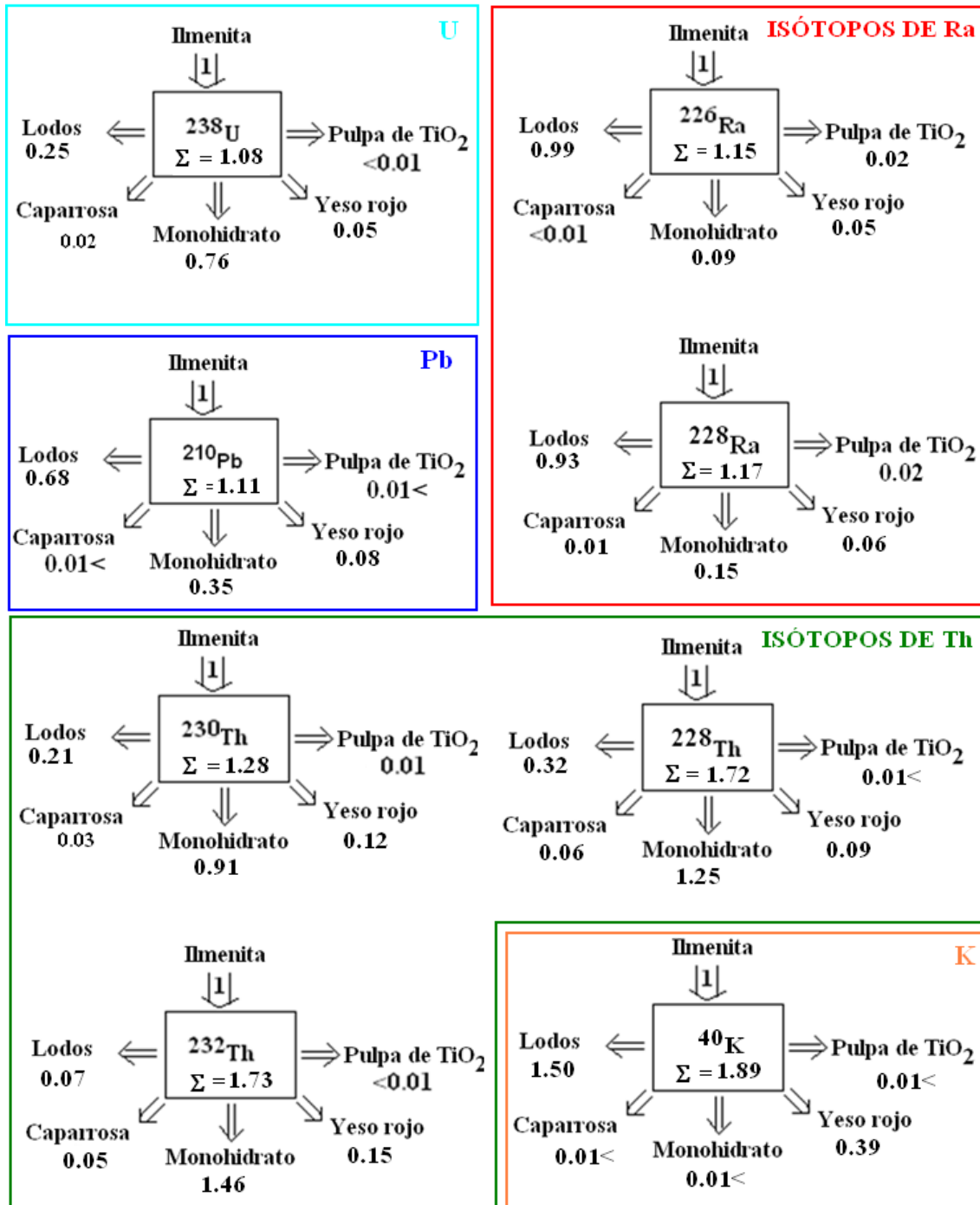


Figura 7.6 Diagramas de flujos normalizados de diferentes radionucleidos en el proceso industrial.

- Debemos recordar ahora que los ácidos en las etapas iniciales contribuían con Th al proceso industrial (sobrentendemos que existe un estado estacionario en los líquidos que se reciclan en las distintas etapas) lo cual implica un aporte extra de Th no proveniente exclusivamente de la ilmenita). Si atendemos a ese exceso de Th

introducido por las muestras AC80 y AC65 principalmente tendríamos un aporte extra del 40% para ^{232}Th y ^{228}Th y del 10% para el ^{230}Th , siempre en relación al aporte inicial de la ilmenita para cada radionucleido. Estos resultados hacen que los sumatorios que difieren notablemente de la unidad, queden así más justificados, no obstante se deja esta cuestión abierta de cara a un futuro inmediato y considerar estos factores másicos con mayor precisión para poder depurar los flujos aquí mostrados.

- En cuanto al ^{210}Pb , la suma de AAC80+AAC65 contribuyen con un 5,5% adicional suponiendo que la ilmenita aporta 94 Bq/kg que sería un 100% más un 1% de la A-DICA en los lodos. Tendríamos así justificado un sumatorio de 106,5% frente al 111% encontrado.

- En el caso del ^{40}K es distinto, hay un exceso sobre la unidad del 89% porque en ese diagrama no se ha incluido la A-DICA que aporta bastante ^{40}K . Partiendo de que la ilmenita aporta un 100% de ^{40}K , si atendemos a la concentración de actividad que presenta la A-DICA y su ratio frente a la ilmenita, obtenemos que contribuye con un 55% adicional de ^{40}K que cae íntegramente sobre los lodos. Además, cálculos análogos aplicables a la etapa de neutralización donde se usan la N-CAL y N-MAG I revelan que la primera contribuye con un 23% más un 2% de la segunda, lo cual justificarían un 25% que cae en los yesos en cuanto al ^{40}K . Si a esto unimos que los ácidos reciclados aportan pequeñas cantidades de ^{40}K , se podría explicar el recorrido seguido por este radionucleido.

Recordamos una vez más que el fraccionamiento aplicado en relación a la ilmenita posee un 10-15% de incertidumbre al que hay que añadir otra cantidad similar procedente del cálculo de la concentración de actividad (mayor incluso en el caso del ^{210}Pb), lo que aumenta notablemente la incertidumbre final asociada a los valores mostrados en la Figura 7.6.

7.4 Resultados sobre la variación temporal en productos/co-productos

El análisis de los resultados obtenidos a partir del primer muestreo, nos ha permitido obtener una información muy valiosa sobre el comportamiento de diversos radionucleidos naturales a lo largo del proceso industrial analizado. El segundo muestreo realizado, se centró en una serie de muestras claves del proceso (muestras correspondientes a las principales entradas y salidas de éste), tratando de cubrir dos objetivos. El primero de ellos es comprobar la estabilidad temporal en las concentraciones de actividad obtenidas en las muestras analizadas, lo que nos permitiría afirmar, si se verifica esta estabilidad, que actualmente y mientras que no se produzca un cambio significativo en la composición y contenido radiactivo de la materia prima utilizada, el proceso desde el punto de vista radiactivo se encuentra en un estado estacionario. Y el segundo, y no menos importante, es corroborar las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados del primer muestreo, principalmente sobre las rutas preferentes seguidas dentro del proceso por los radionucleidos naturales de interés (isótopos de U, isótopos de Th, isótopos de Ra y ^{210}Pb).

Los resultados obtenidos en el análisis de las 5 alícuotas para cada tipo de muestra analizada (ilmenita, slag, lodo intocado, caparrosa, yesos rojos, y sulfato ferroso

monohidrato), las cuales fueron colectadas en intervalos de tiempos regulares durante unas dos semanas, permiten afirmar en primer lugar la existencia de una uniformidad temporal en el contenido radiactivo de las principales entradas y salidas del proceso de producción, y consecuentemente el estado estacionario actual desde el punto de vista radiactivo en que se encuentra el proceso de producción. Basta para ello observar los resultados recopilados en la Tabla 7.9 correspondientes a las determinaciones realizadas mediante espectrometría gamma para las cinco alícuotas de lodos inatacados húmedos (residuo conocido en el ámbito industrial como Tionite). La baja incertidumbre (8-10%) asociada a los valores promedios determinados son el mejor aval de esta uniformidad temporal.

Gamma	²¹² Pb (Bq/k)	²¹⁴ Pb (Bq/k)	²¹⁴ Bi (Bq/k)	²¹² Bi (Bq/k)	²²⁸ Ac (Bq/k)	⁴⁰ K (Bq/k)
Tionite1	802 ± 42	997 ± 54	914 ± 52	970 ± 57	2849 ± 168	326 ± 22
Tionite2	716 ± 36	908 ± 47	831 ± 45	938 ± 52	2742 ± 153	274 ± 17
Tionite3	671 ± 36	866 ± 47	821 ± 47	878 ± 87	2575 ± 151	265 ± 19
Tionite4	677 ± 36	818 ± 46	766 ± 45	826 ± 80	2440 ± 148	274 ± 19
Tionite5	656 ± 35	793 ± 45	744 ± 44	846 ± 52	2472 ± 149	279 ± 20
Promedio	704 ± 59	877 ± 81	815 ± 66	892 ± 61	2616 ± 176	284 ± 24

Tabla 7.9 Resultados gamma en las cinco alícuotas de lodos inatacados correspondientes al muestreo de reproducibilidad.

No se ha encontrado la misma respuesta vía espectrometría alfa (Tabla 7.10) donde las desviaciones respecto del promedio oscilan en torno al 20-25% y se ha encontrado una muestra con un valor extrañamente alto en cuanto a U (Tionite 4), que consideramos estadísticamente no representativo pues sólo se circunscribe a esos isótopos y está relacionado con haber obtenido un rendimiento químico del 3%

Alfa	²³⁸ U (Bq/kg)	²³⁴ U (Bq/kg)	²³² Th (Bq/kg)	²³⁰ Th (Bq/kg)
Tionite1	286 ± 9	296 ± 10	444 ± 25	338 ± 19
Tionite2	230 ± 10	268 ± 11	339 ± 23	322 ± 22
Tionite3	140 ± 16	167 ± 19	317 ± 31	236 ± 25
Tionite4	665 ± 92	715 ± 97	467 ± 30	365 ± 25
Tionite5	238 ± 10	252 ± 11	299 ± 27	280 ± 26
Promedio	224 ± 61*	246 ± 56*	373 ± 77	258 ± 51

Tabla 7.10 Resultados alfa en las cinco alícuotas de lodos inatacados correspondientes al muestreo de reproducibilidad. (*) Promedio y desviación estándar sin considerar Tionite 4 marcado en rojo.

Similar uniformidad temporal a la mostrada para los lodos inatacados, se ha observado en las restantes muestras representativas a partir de los resultados obtenidos en sus cinco alícuotas analizadas, lo que sirve de claro soporte a la conclusión reflejada en el párrafo anterior. Es por ese motivo, y por no aportar ninguna información relevante por lo que a continuación no se muestran los resultados detallados obtenidos para cada una de las cinco alícuotas analizadas para cada muestra representativa, sino que nos centramos en mostrar en las tablas 7.11 y 7.12 los valores promedios obtenidos. Las bajas

incertidumbres asociadas a cada uno de los valores promedios determinados, con independencia del radionucleido o la muestra representativa escogida, son el mejor aval de la uniformidad temporal comentada.

Gamma	^{212}Pb (Bq/k)	^{214}Pb (Bq/k)	^{214}Bi (Bq/k)	^{212}Bi (Bq/k)	^{228}Ac (Bq/k)	^{40}K (Bq/k)
Ilmenita	351 ± 55	92 ± 16	85 ± 15	349 ± 61	332 ± 59	23 ± 7
Escorias	12 ± 2	7 ± 2	7 ± 2	15 ± 6	10 ± 3	8 ± 5
Lodos	704 ± 83	877 ± 106	815 ± 103	891 ± 150	2616 ± 344	284 ± 43
Caparrosa	9 ± 2	AMD	9 ± 6	2 ± 2	AMD	AMD
Monohidrato	411 ± 59	11 ± 3	9 ± 2	380 ± 64	44 ± 8	AMD
Yesos rojos	122 ± 15	14 ± 4	14 ± 4	120 ± 26	88 ± 15	12 ± 9

Tabla 7.11 Promedios gamma en el muestreo de reproducibilidad.

Alfa	^{238}U (Bq/k)	^{234}U (Bq/k)	^{232}Th (Bq/k)	^{230}Th (Bq/k)
Ilmenita	120 ± 11	139 ± 12	315 ± 27	105 ± 14
Escorias	6,3 ± 3,0	6,5 ± 2,9	18,9 ± 7,0	14,9 ± 8,0
Lodos	312 ± 95	339 ± 100	373 ± 61	258 ± 53
Caparrosa	0,9 ± 0,3	1,2 ± 0,4	8,0 ± 0,9	4,5 ± 0,6
Monohidrato	53,0 ± 4,2	75,1 ± 5,4	365,0 ± 30,0	113,5 ± 10,0
Yesos rojos	19,4 ± 2,1	25,8 ± 2,6	115,3 ± 11,4	40,4 ± 4,4

Tabla 7.12 Promedios alfa en el muestreo de reproducibilidad.

Todas estas muestras han sido digeridas aplicando el método de fusión alcalina para lograr la total digestión de la muestra, resultando interesante discutir los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de escoria donde las concentraciones de actividad de los isótopos de U determinadas en este muestreo son muy pequeñas, indicando que este elemento no se asocia a las escorias en el proceso de fundición. Similar comportamiento se observa también para los isótopos de Th y los isótopos de Ra, lo que pone de manifiesto la bondad de utilizar este material como materia prima en el proceso de producción, para disminuir el impacto radiológico asociado a esta actividad industrial. No obstante, el uso casi testimonial (menos del 10%) de este material en la factoría onubense, hace que la mencionada disminución sea mínima.

Finalmente un análisis crítico de los resultados detallados en las tablas 7.11 y 7.12 merecen los siguientes comentarios:

- Hemos podido comprobar la existencia de equilibrio secular en la cadena de la serie del Uranio en el mineral ilmenita y ratificar que esta materia prima se encuentra enriquecida más en los radionucleidos de la serie del torio que en los de la serie del uranio.
- Las escorias de ilmenita poseen un contenido mínimo radiactivo, indicando que los radionucleidos de la serie del uranio y del torio determinados no se asocian a este

material (en la actualidad estamos iniciando los contactos para analizar el proceso de distribución de los radionucleidos naturales en el proceso de fundición de la ilmenita).

- Se confirma que tras la digestión de la ilmenita con el ácido sulfúrico, la gran mayoría del Ra en forma de sulfato finaliza asociado a los lodos inatacados, convirtiendo a estos en material con los que hay que tomar precauciones de tipo radiológico. Observando, por otra parte los resultados obtenidos para los isótopos de U y los isótopos de Torio en estos lodos, y recordando que la proporción másica entre la materia prima analizada y la cantidad de lodos formados es prácticamente 10, podemos afirmar que solo una fracción minoritaria de U, y especialmente de Th, permanece asociado al mineral inatacado. La mayoría de estos dos elementos (y en una mayor proporción el Th) se pone en disolución en el proceso de digestión.

- Se confirma el casi nulo contenido radiactivo en el co-producto caparrosa y la asociación de una gran proporción del Uranio y del Torio inicialmente puesto en disolución al sulfato ferroso monohidrato. El uranio y el torio permanecen mayoritariamente en disolución a lo largo del proceso, asociándose fundamentalmente al efluente fuerte y sólo saliendo mayoritariamente del proceso en la etapa final de ebullición y maduración de este efluente, antes de ser reciclado en el proceso.

- Los resultados obtenidos en este ejercicio de reproducibilidad temporal, ratifican también que el K no juega un papel importante desde el punto de vista radiactivo en esta industria. Sólo llama la atención, tal y como nos ocurrió en el primer muestreo, las concentraciones de K presentes en los lodos inatacados, al ser muy superior a la determinada a la materia prima. La explicación a estos resultados ya fue realizada en el apartado anterior, y por ese motivo no lo repetiremos aquí.

Análisis de otros co-productos

En una búsqueda constante por optimizar recursos y poner en valor aquella materia que antes era considerada un residuo en el proceso industrial, la empresa ha ampliado la oferta de productos que inicialmente eran pigmentos de TiO_2 a la vez que ha reducido notablemente la cantidad de residuos generados. Un ejemplo de esa filosofía se encuentra en dos co-productos derivados del sulfato de hierro, que presenta tres propiedades que lo potencian como producto en el sector agrícola:

El hierro ferroso, directamente asimilable por las plantas. El ácido sulfúrico, que permite la solubilización de otros cationes como el magnesio o el fósforo, y por último el resto de metales presentes, tales como Zn, Cu, Mn que son oligoelementos esenciales en el desarrollo de las plantas. Este aprovechamiento ha dado lugar a una serie de productos granulados tales como el Fillmag (sulfato de hierro con algo de sulfato de magnesio) o el Fosfermag (sulfato de hierro con fósforo asimilable), todos ellos muy apreciados en el terreno agrario.

Así pues, tomando como punto de partido el monohidrato, los resultados encontrados vía gamma y alfa en estas dos muestras se encuentran en las Tablas 7.13 (I) y (II) respectivamente.

Los resultados muestran que Fillmag es prácticamente idéntica al monohidrato, con lo que el P añadido no ha aportado radionucleidos naturales. No ocurre así con el Fosfermag que presenta concentraciones de radionucleidos enriquecidas en la serie del ^{238}U en relación al monohidrato, por lo que el sulfato de Mg añadido en esta ocasión, si contribuye notablemente a enriquecer en radionucleidos naturales este co-producto.

		Muestra	Fillmag	Fosfermag
Radionucleido		E (keV)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
^{226}Ra	^{214}Pb	351,9	22±2	126±8
	^{214}Bi	609,3	20±2	118±8
^{228}Th	^{212}Pb	238,6	316±19	264±16
	^{212}Bi	727,3	296±20	251±17
^{228}Ra	^{228}Ac	911,2	71±5	59±4
	^{40}K	1460,8	4,7±3,4	18±4

Tabla 7.13 (I) Resultados gamma en un conjunto de co-productos de la Fábrica.

	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{230}Th (Bq/kg)
Fillmag	54±3	70±4	449±15	163±7
Fosfermag	146±7	158±7	485±24	151±10

Tabla 7.13 (II) Resultados alfa en co-productos de la Fábrica.

7.5 Resultados sobre depósitos de radionucleidos (scales)

Ya introducidas en el capítulo anterior, en nuestro caso vamos a considerar scale a toda matriz que presente concentraciones de actividad muy por encima de los niveles ambientales y que se produzca tras precipitar algunos elementos en disolución al atravesar distintas etapas del proceso industrial donde haya, entre otros, cambios de presión que provocan estos depósitos, como por ejemplo, en las paredes internas de tuberías.

En nuestro contexto industrial, hemos tenido acceso a dos tipos de muestras a priori, activas como serán los filtros Moore e incrustaciones obtenidas directamente de la zona del cristalizador. En ambos puntos, ocurren procesos con gradientes pronunciados de presiones, lo que induce cambios en los productos de solubilidad de los efluentes que circulan por esas zonas con el consiguiente precipitado de determinadas sustancias.

7.5.1 Muestra de Filtro Moore

Recibimos un trozo de tela procedente de un filtro Moore (Imagen 7.1), pues estos filtros se desmantelan en la fábrica cada cierto tiempo. Mide 0,08m² de superficie frente a los 0,19 m² de los filtros G3 de polipropileno usados en las medidas de filtros de alto flujo (AAF) en nuestro grupo de investigación. La tela, se pliega en la misma geometría que el filtro de alto flujo y se envasa al vacío para mantener su geometría y conseguir la

reproducibilidad en relación al patrón de calibración en eficiencia. Adicionalmente, se lleva a cabo un ejercicio de transmisión sobre este filtro como indica la Imagen 7.1 en su esquina inferior derecha, con el fin de ver posibles diferencias en eficiencias en relación al patrón usado para la curva de eficiencia, sobre todo a bajas energías. La Figura 7.7 muestra que, efectivamente, los 46,5 keV del ^{210}Pb requieren de una corrección a la alta de un 10% tras haber comparado la autoabsorción entre un filtro AAF y nuestro filtro Moore (esas correcciones pasan a ser casi la unidad por encima de 200 keV).



Imagen 7.1 Fotografía de filtros Moore en una industria y sus medidas geométricas. En la esquina inferior derecha, fotografía del proceso de transmisión con fuentes puntuales.

Dado que se producen estos cambios de presión en las paredes de estos filtros, eran de esperar valores elevados en emisores naturales. Los resultados de concentración de actividad se muestran en la Tabla 7.14 de donde se puede extraer que habría unos 20 kBq/m² de ^{228}Th y de ^{228}Ra , entre 8-9 kBq/m² de ^{226}Ra (todos estos valores con un 10% de incertidumbre total combinada) y también 1 kBq/m² de ^{40}K ha sido medido en esta matriz. A *Grosso modo* se sigue observando un factor 3 entre los resultados de la serie del ^{238}U y del ^{232}Th , lo que parece ser una “huella de identidad” en todo este proceso industrial para esta fábrica.

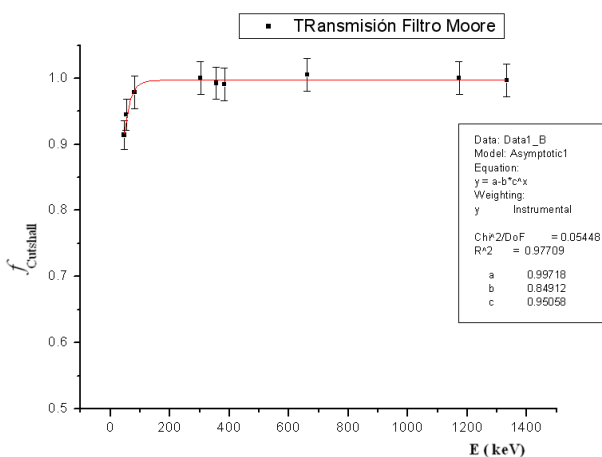


Figura 7.7 factor de autoabsorción relativo vía Cutshall para filtro Moore.

Emisor	E(KeV)	kBq/m ²	σ
210Pb-1	46,5	3,22	0,68
208Tl-1	583,2	19,85	2,76
208Tl-2	860,6	20,43	2,91
212Bi-1	727,3	20,88	2,94
212Pb-1	238,6	22,39	3,11
214Bi-1	609,3	8,35	1,16
214Bi-3	1120,3	7,98	1,13
214Pb-1	351,9	8,60	1,20
228Ac-1	911,2	16,22	2,27
228Ac-3	338,3	17,78	2,49
40K-1	1460,8	1,01	0,24

Tabla 7.14 Concentración de actividades en filtro Moore.

Atendiendo a informes como el de la [IAEA, 2012] o [McNulty, 2007] sabemos de antemano que la zona de filtros Moore se caracteriza por poseer elevadas tasas de dosis instantáneas por encima del fondo natural en las fábricas en las que se han llevado a cabo este tipo de medidas (entre 1-21 $\mu\text{Sv/h}$ según McNulty) cerca de la zona de filtración con este tipo de filtros. En la publicación del CSN [CSN, 2010] se reportan tasas de dosis de irradiación externa (sobre el fondo) en esta zona de filtros Moore de la fábrica que oscilan entre 2,00 y 2,50 $\mu\text{Sv/h}$ cuando el fondo ambiental se situaba en 0,08-0,10 $\mu\text{Sv/h}$.

También McNulty reporta tasas de hasta 50 $\mu\text{Sv/h}$ en la zona de hidrólisis y otros “puntos calientes” en las zonas de cristalización. Justamente de esta zona, se obtuvo la siguiente muestra que se comenta a continuación.

7.5.2 Muestra de incrustación de la zona de cristalización

Esta segunda muestra, se considera interesante a priori tras saber de los resultados encontrados en la bibliografía, por lo que además de una medida gamma, se realizó una medida por TTPIXE en el CNA para conocer su composición elemental y poder correlacionarla o no con lo encontrado en la bibliografía sobre la composición típica en este tipo de incrustaciones como se explicó en el último apartado del capítulo anterior. El espectro obtenido y los resultados del análisis TTPIXE se muestran en la Figura 7.8 donde se corrobora que el sulfato de Ba y de Pb son los componentes mayoritarios en este tipo de muestras.

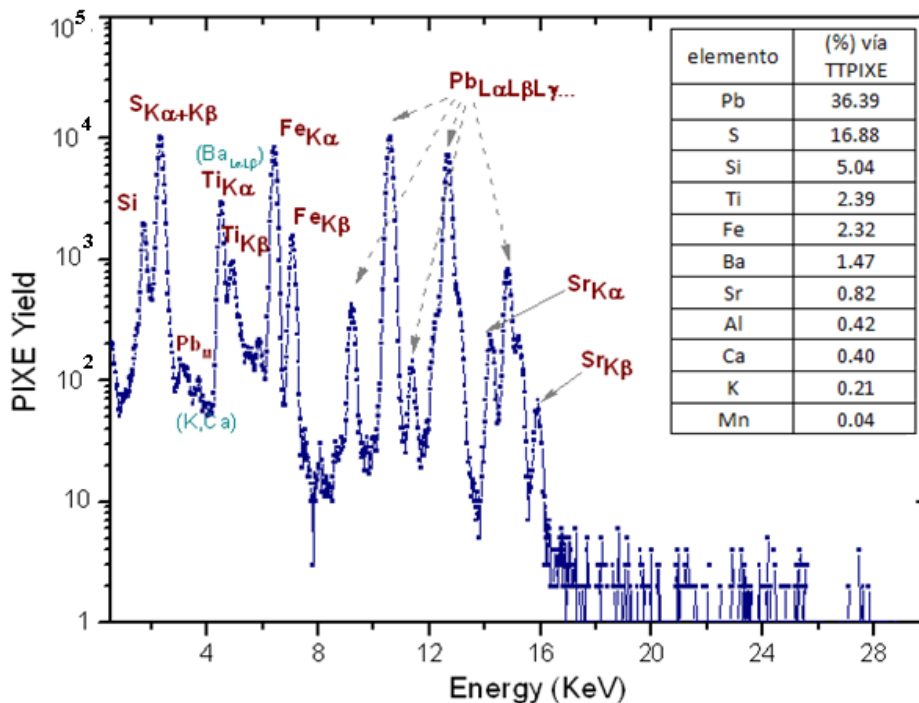


Figura 7.8 Espectro TTPIXE para la muestra de escamas con tabla de resultados en la esquina superior derecha.

Dado que tenemos la composición, nos planteamos abordar el análisis de esta muestra desde varios frentes. Por un lado, vamos a usar una doble matriz para obtener los valores de eficiencia que corregiremos por transmisión, y por otro lado, podemos usar la vía teórica para contrastar estos resultados de transmisión.

Ya desde el principio, entendemos que se trata de una muestra activa pues con apenas 69g de muestra, densidad aparente $2,8 \pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en geometría cilíndrica de 1 cm de altura nos genera un tiempo muerto en el detector del 8%, alcanzando incertidumbres en las áreas de interés por debajo del 1% en apenas unos minutos. La opción que nos planteamos es recalibrar la eficiencia en esta geometría alejando la muestra lo máximo posible del detector, reduciendo así el tiempo muerto que no supera el 1,5% en una nueva configuración de medida.

Usaremos los patrones IAEA_U para tener directamente los valores de eficiencia de las emisiones naturales de interés de elementos de esa serie (por lo que la corrección por suma en coincidencia ya no sería necesaria, aunque estamos obviando el efecto de la diferencia en composición que afecta como ya se vió a la corrección por suma en coincidencias en el apartado correspondiente) y también usamos el patrón IAEA_Th para tener las eficiencias asociadas a la serie del ^{232}Th . Mediante transmisión, tendremos una curva de autoabsorción relativa entre costra/IAEA_U y otra curva entre costra/IAEA_Th. La Figura 7.9 (izquierda) nos muestra la diferencia entre el coeficiente de atenuación lineal para las tres matrices intercomparadas (puede observarse el salto producido entorno a los 85-90 keV debido los rayos X del Pb en la muestra de scale).

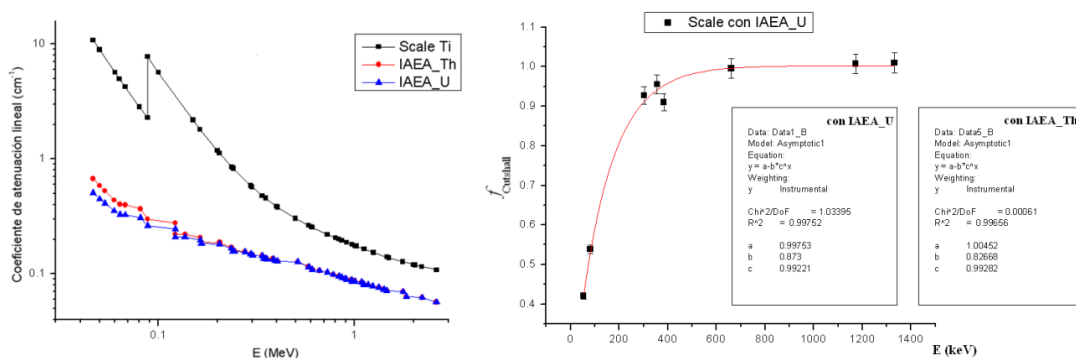


Figura 7.9 (izquierda) Coeficientes de atenuación lineales para la scale en comparación con IAEA_U e IAEA_Th. (derecha) Factor de autoabsorción para la scale en relación a la matriz IAEA_U (mostrando tanto los ajustes a IAEA_U como a IAEA_Th).

La Tabla 7.15 muestra los resultados de los radionucleidos naturales seleccionados de donde se pueden extraer los siguientes resultados: $83 \pm 7 \text{ Bq/g}$ de ^{210}Pb , $145 \pm 10 \text{ Bq/g}$ de ^{226}Ra y ^{228}Th y $105 \pm 7 \text{ Bq/g}$ de ^{228}Ra .

Varias lecturas de tasa de dosis instantáneas por irradiación externa realizadas en esta zona [CSN, 2010] generan valores entre 2,60 y 5,10 $\mu\text{Sv/h}$ debido a la presencia de este tipo de depósitos, lo que se correlaciona obviamente con las altas concentraciones que presentan.

	RADIONÚCLIDO	E(KeV)	(Bq/g)	σ	Promedio \pm desv.est	Radionucleido
Via IAEA_U	210Pb-1	46,5	82,6	6,7	82,6 \pm 6,7	²¹⁰ Pb
	214Bi-1	609,3	144,1	7,7	147,5 \pm 4,2	²²⁶ Ra
	214Bi-2	1764,5	148,7	8,2		
	214Bi-3	1120,3	148,5	8,4		
	214Bi-4	1238,1	146,1	9,4		
	214Bi-5	2204,2	154,8	9,7		
	214Pb-1	351,9	143,0	7,6		
Via IAEA_Th	212Bi-1	727,3	140,5	9,8	145,5 \pm 3,6	²²⁴ Ra
	208Tl-1	583,2	145,2	9,6		
	208Tl-2	860,6	148,2	10,0		
	208Tl-3	2614,5	148,0	8,7		
	228Ac-1	911,2	105,8	6,6	104,2 \pm 2,3	²²⁸ Ra
	228Ac-2	968,9	105,2	7,3		
	228Ac-3	338,3	101,6	6,5		

Tabla 7.15 Concentración de actividad (Bq/g) en muestra de incrustación procedente de la zona de cristalización.

CAPÍTULO 8

RESUMEN Y CONCLUSIONES SUMMARY AND CONCLUSIONS

Finalizaremos esta memoria presentando una recopilación de los aspectos más importantes de este trabajo, así como las conclusiones más relevantes obtenidas en el mismo.

1) La puesta a punto de la técnica de espectrometría gamma utilizada en este trabajo originó la preparación de varios patrones para una amplia gama de posibles geometrías de medida con objeto de calibrar nuestros detectores, obteniéndose finalmente para todas ellas la curva de calibración en eficiencias en el rango energético de interés de 46,5 a 1800 keV.

2) En una segunda etapa se ha llevado a cabo un proceso de corrección por suma en coincidencia mediante dos vías distintas, una experimental y otra semiteórica mediante el código EFFTRAN que muestran ser equivalentes dentro de los niveles de incertidumbres en los que nos movemos del 5-10% en el ámbito de la espectrometría gamma medioambiental.

3) Se añade un apartado de corrección por suma en coincidencia en radionucleidos naturales de las series del ^{238}U y ^{232}Th en el que se indican qué emisiones son las más adecuadas de usar por no estar afectadas de este efecto o, en su caso, del nivel de corrección que hay que aplicar en aquellas sí afectadas.

4) Adicionalmente se ha desarrollado un método por transmisión mediante fuentes puntuales que nos ha permitido realizar correcciones por autoabsorción en dichas

We end this report giving a compilation with the most important aspects of this work as well as the most relevant conclusions obtained herein.

1) The setting-up of the gamma-ray spectrometry technique applied in this study resulted in the preparation of several standards covering a wide range of possible geometries to calibrate our detectors in order to obtain for each geometry, a calibration efficiency curve in the energy range of interest from 46,5 to 1800 keV.

2) A second stage was performed where coincidence summing corrections by two distinct pathways, one experimental and another semi-theoretical using the EFFTRAN code, are carried out. It has been demonstrated that both methodologies are equivalent within uncertainties levels from 5 to 10% usual in the field of environmental spectrometry.

3) We have added a short section devoted to coincidence summing corrections in natural radionuclides from the ^{238}U and ^{232}Th series where it is indicated which emissions are the most appropriate to be used because they are not affected by this effect, or, if it is necessary, the correction level to be applied to the emissions affected.

4) Additionally, we have developed a transmission method that has enabled us to perform self-absorption corrections in the

calibraciones en eficiencia para su aplicación en matrices distintas a las utilizadas en las muestras patrón. De esta forma, se han obtenido las eficiencias de fotopico asociadas a los radionucleidos de interés para cada una de las distintas muestras analizadas.

5) Dentro del apartado de transmisión, se han comparado varios métodos de obtener dichos coeficientes de corrección por autoabsorción relativa en las muestras, según la geometría (Petri o duquesa a distintas alturas), y comparando metodología experimental (Cutshall, Galloway) con otros métodos más teóricos y uno de carácter computacional (EFFTRAN). En concreto, para la geometría Petri, los efectos de autoabsorción representan correcciones relativas de hasta el 20% para el caso de matrices densas y bajas energías, tomado como referencia matrices acuosas. En cambio, para energías superiores a los 200 keV, las correcciones nunca superan el 10% en ese intervalo de medias-altas.

6) En el caso de que la geometría sea de duquesa, se concluye la necesidad de sustituir el modelo de Cutshall por el desarrollado por Galloway, pese a que este último no es totalmente fiel en el caso de duquesas llenas hasta el máximo volumen posible (8 cm). Por ello se recomienda que la preparación de muestras en geometría de duquesa no supere más de 3-4 cm para poder realizar correctamente y de forma precisa las medidas de dichas muestras.

7) Respecto a la técnica de espectrometría alfa, se ha puesto a punto un procedimiento que permite la disolución total de matrices con contenido refractario mediante sales de HKSO_4 . Esta técnica denominada fusión alcalina se ha podido contrastar con otras medidas donde también se han llevado a cabo disoluciones totales mediante HF en atmósfera cerrada con microondas, consiguiéndose así la total liberación de los radionucleidos emisores alfa de interés.

efficiency calibrations for their use in matrices other than those used in the standard samples. In this way were obtained photopeak efficiencies associated to the radionuclides of interest for each of the different samples analyzed.

5) In the transmission section, we have compared various methods of obtaining such relative self-absorption correction coefficients in the samples, according to the geometry (Petri or cylindrical bakers at different heights), and comparing experimental methodologies (Cutshall, Galloway) with another theoretical methods including one with computational origin (EFFTRAN). Specifically, for Petri geometry, the self-absorption effects represent up to 20% of correction in the case of dense matrices and low energies, when an aqueous matrix is taken as standard. However, for energies above 200 keV, the corrections never exceed 10% in the medium-high energy range.

6) In the case of cylindrical geometry and for the application of self-absorption corrections, it is concluded the need to replace Cutshall model, by the Galloway corrections, although the latter is not completely accurate in the case of cylindrical bakers filled up to the maximum possible volume (8 cm). For that reason, it is recommended that the sample preparation in cylindrical baker geometry does not exceed more than 3-4 cm to allow the proper and accurate measurement of the samples.

7) Regarding the alpha spectrometry technique, it has been implemented a procedure that allows the total dissolution of samples containing refractory fractions by fusion with HKSO_4 salts. This technique, called alkaline fusion, has been checked against another technique in which we have also carried out total dissolution using HF in microwave closed atmosphere. In both cases the complete liberation of the alpha-emitting radionuclides of interest is achieved.

8) También se ha medido por primera vez el ^{210}Po en matrices refractarias (corroborando el equilibrio Pb-Po en la materia prima de la industria del TiO_2) gracias a la digestión en atmósfera cerrada con el sistema Multiwave 3000 de Anton Paars tras la puesta a punto de varios protocolos de digestión.

9) Se ha llevado a cabo una readaptación del proceso de electrodeposición a nuestras condiciones de trabajo, optimizando la intensidad del proceso a 1,5 A en vez de a 1,2 A como estaba anteriormente establecido. Adicionalmente, en la autodeposición de Po, hemos comprobado que el cambio de planchetas de Ag a Cu no afecta a los resultados facilitándose notablemente la tarea de laboratorio en este sentido.

10) Ambas técnicas (espectrometría alfa y gamma) han sido validadas a través de la medida de diferentes muestras de referencia de la IAEA y mediante la participación en diferentes ejercicios de intercomparación a lo largo de seis años.

11) Se ha descrito en detalle el proceso de producción de una industria NORM situada en el Polo Químico de Huelva y dedicada a la fabricación de pigmentos de TiO_2 , así como los diferentes muestreos realizados en ella con el objetivo de analizar el comportamiento a lo largo del proceso industrial de los isótopos de U, Th, Pb y Ra pertenecientes a las series naturales del ^{238}U y ^{232}Th . Los mencionados radionucleidos entran en elevadas proporciones en el proceso asociados a la materia prima utilizada, un mineral denominado ilmenita.

12) Del estudio de los resultados obtenidos tras el análisis radiométrico de las muestras colectadas, ha sido posible deducir el flujo a lo largo del proceso industrial de diferentes radionucleidos como el ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U y ^{210}Pb entre otros.

13) A partir de los estudios realizados sobre flujos, ha sido posible observar un

8) It also was measured for the first time the ^{210}Po in refractory matrices (corroborating Pb-Po balance in the raw material industry of TiO_2) by digestion in closed atmosphere with the Multiwave 3000 Anton Paars system after operational setting-up of several digestion protocols.

9) It was carried out a re-adaptation of the electrodeposition process to our working conditions, optimizing the intensity of the process to 1,5 A instead of 1,2 A as it was previously established. Additionally, regarding the instant deposition of Po, we found that the change of Ag to Cu planchets does not affect significantly the results facilitating however laboratory tasks.

10) Both techniques (alpha and gamma spectrometry) have been validated through the measurement of different reference samples from IAEA and through the participation in various intercomparison exercises over six years.

11) It was described in detail the production process in a NORM industry located in Huelva Chemical Pole and dedicated to the manufacture of TiO_2 pigments, besides of different samplings in it with the aim of analyzing the behavior along the industrial process of isotopes (U, Th, Pb and Ra) belonging to the ^{238}U and ^{232}Th natural series. The mentioned radionuclides enter the process in high proportions associated with the raw material, a mineral called ilmenite.

12) A study of the obtained results from radiometric analysis of the samples collected along the industrial process, was used for asses the flow of different radionuclides such as ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U or ^{210}Pb among others.

13) Within these flows, it is shows different behavior in Ra isotopes relative to the U ones and that the vast majority of Th. While most of Ra introduced in the

comportamiento diferente de los isótopos de Ra en relación al de los isótopos de U y Th. Mientras que la gran mayoría del Ra introducido en el proceso abandona rápidamente éste asociado al material inatacado resultante en la etapa inicial de digestión, los isótopos de U y Th mayoritariamente se ponen en disolución en dicha etapa, fluyendo posteriormente por el proceso (aunque hay que remarcar también que una pequeña fracción de estos dos elementos abandona también el proceso conjuntamente con los lodos inatacados). El Pb presenta un comportamiento intermedio al de los tres elementos anteriores.

14) La gran mayoría del U y del Th inicialmente disuelto en la etapa de digestión de la ilmenita termina estando presentes en los efluentes generados durante el proceso, especialmente en el efluente denominado efluente fuerte (resultante de la precipitación del Ti mediante el proceso de hidrólisis desde la solución ácida obtenida tras la digestión de la materia prima).

15) Se ha observado que la gestión actual de los efluentes que realiza la industria onubense evita la diseminación de elevadas cantidades de U y Th al medio ambiente. Efectivamente, en la actualidad no se produce ningún vertido al exterior asociado al tratamiento del efluente fuerte, mientras que el tratamiento de neutralización dado a los efluentes débiles logra reducir drásticamente su contenido radiactivo antes de su vertido a la ría de Huelva, de tal forma que podemos afirmar que éste no produce un impacto radiactivo detectable en el medio acuático en que se vierten.

16) Se ha comprobado además que en el tratamiento dado a los efluentes fuertes con el fin de eliminar su contenido en hierro y poder ser reciclados en el proceso, la mayoría del U y el Th presente en ellos se asocia con un co-producto generado, denominado sulfato ferroso monohidratado, el cual tiene un amplio mercado como

process leaves it quickly associated with unattacked materials that result in the initial digestion stage, the U and Th isotopes are placed mainly in solution in the digestion step, flowing subsequently through the process (although it should also be noted that a small fraction of these two elements also leaves the process in conjunction with unattacked sludge). The Pb shows an intermediate behavior among the three mentioned elements.

14) The vast majority of the U and Th originally dissolved in the digestion stage ends in the effluents generated during the process, especially in the effluent called strong effluent (resulting from precipitation of Ti by the hydrolysis process from the acid solution obtained after digestion of the raw material).

15) It has been observed that the current effluent management performed by this facility prevents the spread of high amounts of U and Th into the environment. Indeed, at present time there is no discharge to the environment associated with strong effluent treatment, while the neutralization treatment given to the weak effluent achieves a dramatic reduction in its radioactive content before discharging to the Huelva estuary. For that reason, we can affirm that the discharge of the treated weak effluents does not produce a detectable radioactive impact on the aquatic environment.

16) It has been additionally found that in the treatment applied to the heavy effluents in order to remove the iron content before its recycling in the process, most of the U and Th associated to the effluents ends associated with a generated co-product called ferrous sulfate monohydrate, which has a wide market as a fertilizer.

fertilizante.

17) Un apartado dedicado a *scales* (costras) en esta industria nos revela que hay escamas formadas por precipitados de sulfatos de Ba, Ra y Pb en algunas tuberías que alcanzan los 100 Bq/g en ^{228}Ra , 150 Bq/g en ^{224}Ra y ^{226}Ra y 85 Bq/g en ^{210}Pb . También en filtros Moore podemos encontrar hasta 20 kBq/m² de ^{228}Ra , ^{224}Ra y ^{228}Th , 8 kBq/m² de ^{226}Ra , y 3,2 kBq/m² de ^{210}Pb .

18) A través de los resultados obtenidos en el análisis de muestras representativas del proceso colectadas en intervalos periódicos de tiempo, se ha verificado la existencia de una uniformidad temporal en la distribución de los diversos isótopos de U, Th y Ra a lo largo del proceso. Ello nos ha permitido indicar que desde el punto de vista radiactivo, el proceso de producción de pigmentos de TiO₂ es actualmente un proceso estacionario.

En definitiva, el contenido de esta memoria muestra la optimización que se ha llevado a cabo sobre técnicas espectrométricas de bajo nivel, centrándonos en conseguir la mayor precisión a nuestro alcance en la determinación de concentración de actividades en radionucleidos naturales. Se han aplicado estos métodos en un contexto de industria NORM habiendo generado datos que ya están publicados en un documento técnico del CSN y han servido como estudio pionero en su ámbito de aplicación. Se abre ahora una nueva vía futura de aplicación de toda esta metodología a muestras en otros ámbitos de la radioactividad medioambiental, así como el comienzo de etapas de modelización computacional del comportamiento medioambiental más detallado de radionucleidos al disponer de datos experimentales ajustados a los valores reales.

17) A section devoted to scales in this industrial sector reveals that there are scales formed by precipitated Ba, Ra and Pb sulfates in some pipes that reach 100 Bq/g ^{228}Ra , 150 Bq/g in ^{224}Ra and ^{226}Ra and 85 Bq/g in ^{210}Pb . Also in Moore filters can be found up to 20 kBq/m² in ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{228}Th , 8 kBq/m² of ^{226}Ra and 3,2 kBq/m² of ^{210}Pb .

18) Through the obtained results in the analysis of representative samples collected at periodic intervals of time, it has been verified the existence of temporal uniformity in the distribution of the various isotopes of U, Th, Pb and Ra along the process. This allows us to affirm that from a radioactive standpoint, the process of TiO₂ pigment production is currently a stationary process.

In conclusion, the content of this report shows the optimization work which has been conducted on low-level spectrometric techniques, in order to obtain the better accuracy as possible in the activity concentration determinations of natural radionuclides. These methods were applied in a NORM industry context, generating data already published in a technical document by the Spanish Nuclear Security Council that considered this study as a pioneering one in its scope. With this work new perspectives are opened for applying the developed methodologies to samples in other areas of environmental radioactivity and also for the development of computational modeling stages describing in detail the behavior of radionuclides with basis in the accurate values determined.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

[Aaltonen, et al., 1994] Aaltonen, H., Klemola, S., Ugleveit, F. (1994). Validation of a method for computer calculation of germanium detector efficiencies. *Nuclear Instruments and Methods Section A*, 339:87.

[Absi, 2005] Absi, A. (2005). Evolución del Impacto Radiactivo Ambiental en la Ría de Huelva tras el Cambio en la Gestión de los Residuos de las Industrias de Producción de Ácido Fosfórico. Trabajo de Investigación de Tercer Ciclo. Universidad de Sevilla.

[Alam et al., 1999] Alam, M.N., Chowdhury, M.I., Kamal, M., Ghose, S., Islam, M.N., Mustafa, M.N., Miah, M.M.H., Ansary, M.M. (1999). The ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K activities in beach sand minerals and beach soils of Cox's Bazar, Bangladesh. *Journal of Environmental Radioactivity* 46:243-250.

[Al-Masri y Aba, 2005] Al-Masri, M.S. y Aba, A. (2005). Distribution of scales containing NORM in different oilfields equipment. *Applied Radiation and Isotopes* 63: 457-463.

[Anderson and Neddermeyer, 1936] Anderson, C. D. and Neddermeyer, S. H. (1936). Cloud chamber observations of cosmic rays at 4300 meters elevation and near sea-level. *Phys. Rev.* 50:263-271.

[Andrade et al., 1997] Andrade, J. B., Nunes, G. S., Veiga, M. P., Costa, A. C. S., Ferreira, S. L. C., Amorim, A. M. M. and Reis, S. T. (1997). Spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of titanium in ilmenites after rapid dissolution with phosphoric acid. *Talanta*, 44(2):165-168.

[ANSI, 1991] Calibration and Usage of Germanium Detectors for Measurement of Gamma-Ray Emission of Radionuclides. (1991). *ANSI Standard*, American National Standards Institute 42:14.

[Barros y Pecequilo, 2013] Barros, L.F. y Pecequilo, B.R.S. (2013) Self-attenuation factors in gamma-ray spectrometry of select sand samples from Camburi Beach, Vitória, Espírito Santo, Brazil. *Radiation Physics and Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.12.031>

[BBC News, 2005] Lane, M. (2005). Nota de prensa, BBC News Magazine, 26 de agosto de 2005.

[Beretka et al., 1985] Beretka, J. y Mathew, P.J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics* 48: 87-95.

[Berger et al., 1998] Berger, M.J., Hubbell, J.H., Seltzer, S.M., Chang, J., Coursey, J.S., Sukumar, R., y Zucker, D.S. XCOM: Photon Cross Sections Database <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>

[Bethe, 1953] Bethe, H.A., Ashkin, J. (1953). Passage of radiation through Matter. Experimental Nuclear Physics, vol 1. John Wiley & Sons, New York.

[Biggs et al., 1990] Biggs, F. and Lighthill, R. (1990). Preprint Sandia Laboratory, SAND 87:0070.

[Blaauw y Gelsema, 2003] Blaauw, M., Gelsema, S.J. (2003). Cascade summing in gamma-ray spectrometry in marinelli-beaker geometries: the third efficiency curve. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505:311.

[Blanchard, 1966] Blanchard, R.L.(1966). Rapid determination of lead-210 and polonium-210 in environmental samples by deposition on nickel. *Anal. Chem.* 38:189–192.

[Blatt and Weisskopf, 1952] Blatt, J.M. and Weisskopf, V.F. (1952). Theoretical Nuclear Physics. Wiley, New York.

[Bram et al.,1990] Bram, G., Loupy, A., Majdoub, M., Gutierrez, E. Ruiz-Hitzky, E. (1990). *Tetrahedron* 46:5167.

[BOE, 2007] Boletín Oficial del Estado N° 50, Martes 27 de Febrero de 2007, página 8210.

[Bolivar, 1995] Bolivar, J.P. (1995). Aplicaciones de la espectrometría alfa y gamma al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.

[Bolivar et al., 1996] Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Garcia-León, M. (1996). A method for the determination of counting efficiencies in gamma-spectrometric measurements with HPGe detectors. *Nucl.Instr.And Meth.A* 382:495–502.

[Böhlke et al., 2001] Böhlke, J.K. et al. (2001). Isotopic Compositions of the Elements, 2001. <http://www.nist.gov/pml/data/comp.cfm>

[Brouwer, 2006] Brouwer, P. (2006). Theory of XRF: Getting acquainted with the principles. Ed PANalytical BV. The Netherlands. ISBN: 90-9016758-7.

[Canberra, 2013] <http://www.canberra.com/products/detectors/pips-detectors.asp>

[Casacuberta et al., 2012] Casacuberta, N., Lehitani, M., Mantero, J., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Garcia-Tenorio, R. (2012). Determination of U and Th α -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. *Applied Radiation and Isotopes* 70:568–573.

[Chalupnik et al., 2001] Chalupnik, S., Michalik, B., Wysocka, M., Skubacz, K., Mielnikow, A. (2001). Contamination of settling ponds and rivers as a result of

discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines. *Journal of Environmental Radioactivity* 54:85-98

[Chang et al., 2007] Chang, B.U., Koh, S.M., Kim, Y.J., Seo, J.S., Yoon, Y.Y., Row, J.W., Lee, D.M. (2007). Nationwide survey on the natural radionuclides in industrial raw minerals in South Korea. *J. Environ. Radioact.* doi:10.1016/j.jenvrad. 2007.08.020

[Chen et al., 2001] Chen, Q., Hou, X., Dahlgaard, H., Nielsen, S.P., Aarkrog, A. (2001). A rapid method for the separation of ^{210}Po from ^{210}Pb by TIOA extraction. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249:587–593.

[Chernet, 1999] Chernet, T. (1999). Applied mineralogical studies on Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulfate process. *Minerals Engineering* 12 (5):485-495.

[Chester et al., 1968] Chester, W.F., Gordon, C., Wilfred, H.E. (1968). ^{210}Po Polonium entry into plants. *Environ. Sci. Technol.* 2 (9):690–695.

[Chu et al., 1999] Chu, S.Y.F., Ekström, L.P. y Firestone, R.B. (1999). The Lund/LBNL Nuclear Data Search, February (1999). <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>

[Clearly y Hamilton] Cleary, J.J., Hamilton, E.I. (1968). Loss of polonium-210 on dry ashing rat tissues in a muffle furnace. *Analyst* 93:235–236.

[Collé et al., 2007] Collé, R., Laureano-Perez, L., Outola, L. (2007). A note on the half-life of ^{209}Po . *Applied Radiation and Isotopes* 65:728–730

[Compton, 1923] Compton, A. H. (1923). A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. *Phys. Rev.*, 21:483.

[Cornejo, 2009] Cornejo Díaz, N.A. (2009). Desarrollo de un código de simulación por Monte Carlo para la calibración de sistemas de detección en espectrometría de radiación gamma. Tesis Doctoral 2009. Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura.

[Cooper et al., 1981] Cooper, M.B., Statham, J.R., Williams, G.A. (1981). Natural radioactivity in the production of titanium dioxide pigment: a study of the Laporte plant and environmental behaviour of radionuclides at Bunbury, Western Australia. ARL/Tr 037 ISSN 0157-1440 Australian Radiation Laboratory, Yallambie, Victoria.

[CSN, 2010] Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España. Industrias de dióxido de titanio. Colección Informes Técnicos 26.2010.

[CSN/CIEMAT, 2006] Evaluación de la intercomparación CSN/CIEMAT-2005 entre Laboratorios Nacionales de Radioactividad Medioambiental (Ceniza vegetal). Informes técnicos Ciemat 1074, Junio 2006.

[CSN/CIEMAT, 2009] Intercomparación analítica entre Laboratorios de radiactividad ambiental 2008-2009 (fosfoyesos).

[CSN/CIEMAT, 2010] Intercomparación analítica entre Laboratorios de radiactividad ambiental 2010-201 (cenizas de alimentos).

[CSN/CIEMAT, 2011] Intercomparación analítica entre Laboratorios de radiactividad ambiental 2011-2012 (agua).

[Currie, 1968] Currie, L.A. (1968). Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry. *Analytical Chemistry* 40:586-593.

[Cutshall et al., 1983] Cutshall, N.H., Larsen, IL. y Olsen, C.R. (1983). Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nucl. Instr. And Meth.* 206: 309.

[De Castro Faria and Levesque, 1967] De Castro, Faria, N. V. and Levesque, R.J.A., (1967). *Nuclear Instruments and Methods*, 46:325.

[De Corte et al., 2005] F. De Corte, H. Umans, D. Vandenberghe, A. De Wispelaere, P. Van den haute. (2005) Direct gamma-spectrometric measurement of the ^{226}Ra 186.2 keV line for detecting $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ disequilibrium in determining the environmental dose rate for the luminescence dating of sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 63, Issues 5-6: 589-598.

[Debertin y Schötzig, 1979] Debertin, K. and Schötzig, U. (1979). Coincidence summing corrections in Ge(Li)-spectrometry at low source-to-detector distances. *Nuclear Instruments and Methods* 158:471-477.

[Debertin y Helmer, 1988] Debertin, K. y Helmer, R.G. (1988). Gamma and X-ray spectrometry with semiconductor detectors. North-Holland.

[Días et al., 2004] Dias, M.S., Cardoso, V., Vanin, V.R., Koskinas, M.F. (2004). Combination of nonlinear function and mixing method for fitting HPGe efficiency curve in the 59–2754 keV energy range. *Applied Radiation and Isotopes* 60:683–687

[Díaz, 2010] Díaz, I. (2010). Determinación de ^{210}Po y ^{210}Pb en diversas matrices naturales como base para estudios dosimétricos y atmosféricos. Trabajo de investigación. Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla.

[Dryák, 1986] Dryák, P. (1986). Approximation of energy dependence of the semiconductor spectrometer". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 242:338.

[Eberth et al., 2008] Eberth, J. y Simpson, J. (2008). From Ge(Li) detectors to gamma-ray tracking arrays-50 years of gamma spectroscopy with germanium detectors. *Progress in Particle and Nuclear Physics* 60:283-337.

[EPA, 1993] EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Draft diffuse "NORM wastes - Waste characterization and preliminary risk assessment". Office of Radiation and Indoor Air, Washington, DC(1993).

- [Euler and Kaplan, 1970] Euler, B.A. and Kaplan, S.N. (1970). IEEE Trans. Nucle.Sci.
- [Ferrer Soria, 2003] Ferrer Soria, A. (2003). Física nuclear y de partículas. Universitat de Valencia, Valencia.
- [Firestone, 1996] Firestone, R.B. (1996). Table of Isotopes. Eight Edition. John Wiley and Sons.
- [Flynn, 1968] Flynn, W.W. (1968). The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. Anal.Chim.Acta. 43:221–227.
- [Föllmi, 2007] Olivier Föllmi. (2007). Sabidurías. 365 pensamientos de maestros de la India. Lunwerg editores. ISBN: 978-84-9785-088-9
- [Freeman and Jenkin 1966] Freeman, J.M. and Jenkin, J.G. (1966). Nuclear Instruments and Methods 43:269.
- [Friedrich et al., 2004] Friedrich, S., Terracol, S. F., Miyazaki, T., Drury, O. B., Ali, Z. A., Cunningham, M. F., Niedermayr, T. R., Barbee, Jr T. W., Batteux, J. D., Labov, S. E. (2004). Design of a Multi-Channel Ultra-High Resolution Superconducting Gamma-Ray Spectrometer. UCRL-CONF-208296
- [Galloway, 1991] Galloway, R.B. (1991) Correction for sample self-absorption in activity determination by gamma spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 300: 367-373
- [García-León et al 1984] García León, M. Gallardo, M.I., García Montaña, E. y Madurga, G. (1984). Medida simultánea de la actividad alfa y beta (II): Análisis del rendimiento y aplicación a muestras de agua de río. Anales de Física Serie B 80.
- [García-Talavera et al., 2001] García-Talavera, M., Laedermann, J. P., Décombaz, M., Daza, M. J., Quintana, B. (2001) Coincidence summing corrections for the natural decay series in gamma-ray spectrometry. Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine, 54(5): 769-776.
- [García Orellana, 1999] García Orellana, I. (1999). Niveles y comportamiento de isótopos de U y Th y descendientes en medios estuarios. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- [García-Orellana et al 2002] García-Orellana, I., García-León, M. (2002). An easy method to determine ^{210}Po and ^{210}Pb by alpha spectrometry in marine environmental samples. Applied Radiation and Isotopes 56 :633–636
- [García-Tenorio, 1983] García-Tenorio, R. (1983). Puesta a punto de un espectrómetro alfa y preparación de muestras. Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla.
- [García-Tenorio et al., 1986] García-Tenorio, R., García-León, M., Madurga, G., Piazza, C. (1986). Preparación de muestras de actínidos y Ra para espectrometría alfa por el método de electrodeposición. Anales de Física B 82:238-244.

[Gardner et al., 1986] Gardner, R.P., Yacout, A.M., Zhang, J. and Verghese, K. (1986). An investigation of the possible interaction mechanisms for Si(Li) and Ge detector response functions by Monte Carlo simulation. *Nucl. Instrum. Methods in Physics Research A* 242:399-405.

[Gázquez, 2010] Gázquez M.J. (2010) Caracterización y valorización de residuos generados en la industria de producción de dióxido de titanio. Tesis doctoral. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva ISBN: 978-84-15147-56-5

[Genie 2000, 2004] Genie 2000 3.0 Operations Manual (2004). Canberra Industries.

[Geant4, 2005] Geant 4. Physics Reference Manual, 2005.

[Gilmore y Hemingway, 1995] Gilmore, G. y Hemingway, J. (1995). *Practical Gamma Ray Spectrometry*. Wiley, New York.

[Ghose, 2005] Ghose, S., Heaton, B. (2005). The release of radium from scales produced in the North Sea oil fields. *Radioactivity in the Environment* 7:1081-1089.

[Green, 1975] Green, M. V., Aamodt, R. L., Johnston, G. S. (1975). Monte Carlo calculation of the absolute maximum detector efficiency of a cylindrical gamma radiation detector. *Health Phys.* 28(5): 624.

[Greenwood, et. al., 1970] Greenwood, R. C., Helmer, R. G., Gehrke, R.J. (1970). Precise comparison and measurement of gamma-ray energies with a Ge(Li) detector I. 50–420 keV. *Nuclear Instruments and Methods* 77:141.

[Haase, et. al., 1995] Haase, G., Tait, D., Wiechen, A. (1995). Determination of full energy peak efficiency for cylindrical volume sources by the use of a point source standard in gamma spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 361:240.

[Haines et al., 2011] Haines, D. K., Semkow, T. M., Khan, A.J., Hoffman, T. J., Meyer, S. T., Beach, S. E. (2011). Muon and neutron-induced background in gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 652, Issue 1, 1 October 2011:326-329

[Hallstadius, 1984] Hallstadius, L. (1984). A method for electrodeposition of actinides, *Nucl. Instrum. Methods* 223:226-238.

[Hamilton y Smith, 1986] Hamilton, T. R. y Smith, J.D. (1986). Improved alpha energy resolution for the determination of polonium isotopes by alpha-spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 37, Issue 7:628–630

[Haridasan, 2007] Haridasan, P.P., Pillai, P.M.B., Tripathi, R.M., Puranik, V.D. (2008). Radiological implications due to thorium in titanium mineral separation and chemical processing. *NORM V IAEA International Conference Proceedings* (2008):189-194.

[Hartwell, 1975] Hartwell, J.K., ARH-SA-215. Atlantic Richfield Handford Company. Richland. Washington, June 1975.

[Harvey, 1970] Harvey, J.R. (1970). Nuclear Instruments and Methods 86:189.

[Heusser, 1993] Heusser, G. (1993). Background in ionizing radiation detection illustrated by Ge-Spectrometry. En García-León, M. y García-Tenorio, R., editores, Proc. Int. Summer School, Low-Level Measurements of Radioactivity in the Environment, 3rd. Huelva (1993):69. Singapore, World Scientific.

[Heusser, 1996] Heusser, G. (1996). Cosmic ray interaction study with low-level Ge-spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 369 (1996): 539-543.

[Hindman, 1983] Hindman, F. D. (1983). Neodymium fluoride mounting for alpha spectrometric determination of uranium, plutonium and americium. *Analyt. Chem.* 55:2460.

[Höfstader, 1948] Höfstader, R. (1948). *Physics Review* 74:100.

[Holm, 1976] Holm, E. y Fukai, R. (1976). Determination of Americium and Curium by using ion-exchange in nitric acid-methanol medium for environmental analysis. *Talanta* 23:853-855.

[Holm, 1977] Holm, E. y Fukai, R. (1977). Method for multielement alpha-spectrometry of actinides and its applications to environmental radioactivity studies. *Talanta* 24:659-664.

[Holm, 1987] Holm, E. (1987). Alpha and beta spectrometry with surface barrier and ion implanted detectors". First International Summer School on Low-Level Measurements and their Applications to Environmental Radioactivity. Eds. García-León, M. y Madurga, G. (1987). WorldScientific, Singapore, June 1987, La Rábida, Huelva.

[Holm et al. 2013] Holm, E., Eriksson, M., Lind, B., Levy, I. and Kinn, G. (2013). Source preparation of actinides and polonium using coins. *J Radioanal Nucl Chem* 296:1051-1054.

[Hubbell, et. al., 1975] Hubbell, J. H., Veigele, Wm. J., Briggs, E. A., Brown, R. T., Cromer, D. T., Howerton, R. J. (1975). Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4:471.

[Hubbell, 1997] Hubbell, J. H. (1977). Summary of existing information on the incoherent scattering of photons, particularly on the validity of the use of the incoherent scattering function. *Radiat. Phys. Chem*, 50 (1):113-124.

[Hurtado, 2001] Hurtado, S. (2001). Puesta a punto y adaptación del código Geat4 para la simulación de la respuesta de un espectrómetro de germanio. Trabajo de Investigación, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla (2001).

[Hurtado et al., 2003] Hurtado, S., García-Tenorio, R. y García-León, M. (2003). ^{210}Pb determination in lead shields for low-level g-spectrometry applying two independent radiometric techniques. Nucl. Instr. And Meth. A 497:381-388.

[Hurtado, 2004] Hurtado, S. (2004). Análisis de la respuesta de espectrómetros gamma de fondo bajo y su simulación mediante el método de Monte Carlo. Tesis Doctoral, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla (2004).

[Hurtado et al., 2007] Hurtado, S., Villa, M., Manjón, G., García-Tenorio, R. (2007). A self-sufficient and general method for self-absorption correction in gamma-ray spectrometry using GEANT4. Nucl.Instr.And Meth. A 580:234–237.

[IAEA, 2003] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation. Technical Report Series 419, IAEA, Vienna (2003).

[IAEA, 2004] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance, IAEA Safety Standards Series No.RS-G-1.7, IAEA, Vienna (2004).

[IAEA, 2006] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessing the need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials, Safety Reports Series No. 49, IAEA, Vienna (2006).

[IAEA, 2007] The IAEA-CU-2007-09 World-wide open proficiency test on the determination of Po-210 in water.

[IAEA, 2007b] The IAEA-CU-2007-03 World-wide open proficiency test.

[IAEA, 2007c] IAEA Safety glossary terminology used in nuclear safety and radiation protection. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, (2007).

[IAEA, 2008] IAEA 2008. Worldwide proficiency test: determination of naturally occurring radionuclides in phosphogypsum and water. IAEA-CU-2008-03.

[IAEA, 2012] IAEA Safety Reports Series N° 76. Radiation Protection and NORM Residue Management in the Titanium Dioxide and Related Industries. Vienna , 2012. ISBN 978-92-0-132110-7

[IAEA, 2013] The IAEA Database of Natural Matrix Reference Materials (2013). <http://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Radionuclides/index.htm>

[ICRP, 2010] ICRP, 2010. Conversion Coefficients for Radiological Protection Quantities for External Radiation Exposures. ICRP Publication 116, Ann. ICRP 40(2–5)

[Ismail et al., 2001] Ismail, B., Redzuwan, Y., Chua, R.S., Shafiee, W. (2001). Radiological impacts of the amang processing industry on neighbouring residents. Applied Radiation and Isotopes 54:393-397.

[Jackson et al., 1994] Jackson, P.E., Carnevale, J., Fuping, H., Haddad, P.R. (1994). Determination of thorium and uranium in mineral sands by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 671:181-191.

[Janssen, 1990] Janssen, H. (1990). Spline techniques for fitting efficiency curves in gamma-ray spectrometry. *Nucl. Instrum. Methods A* 286, 398

[Jeffrey et al., 1975] Jeffrey, P.G. and Hutchison, D. (1975). *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, 1975.

[Jiang et al., 1989] Jiang, H. and Holtzman, R.B., (1989). Simultaneous determination of ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra in large volumes of well waters. *Health Physics* **57**, pp. 167–168

[Joshi, 1989] Joshi, S.R. (1989). Determination of ^{241}Am in sediments by direct counting of low-energy photons. *Appl. Radiat. Isot.*40:691.

[Kahn et al., 1990] Kahn, B., Rosson, R. and Cantrell, J., (1990). Analysis of ^{228}Ra and ^{226}Ra in public water supplies by a γ -ray spectrometer. *Health Physics* **59**: 125–131

[Knoll, 2000] Knoll, G. F. (2000). *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons.

[Komura et al., 1990] K. Komura, M. Yamamoto, K. Ueno (1990). Abundance of low-energy gamma rays in the decay of ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{227}Ac , ^{226}Ra and ^{214}Pb . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 295, Issue 3: 461-46.

[Korkisch et al., 1976] Korkisch, J. y Krivanec, H. (1976). Atomic-absorption determination of Vanadium and Molybdenum in tap water and mineral waters after anion-exchange separation. *Analytica Chimica Acta* 83:11-118.

[Korn et al., 2002] Korn, M. G. A., Ferreira, A. C., Costa, A.C.S., Nóbrega, J. A. and Silva, C. R. (2002). Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 71:41-48.

[Korun y Martinčič, 1993] Korun, M. and Martinčič, R. (1993). Coincidence summing in gamma and X-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 325:478-484.

[Kubel, 2005] Kubel, E. (2005). *Industrial Heating* 43.

[Lally et al 1984] Lally, A. E. and Glover, K. M. (1984). Source preparation in alpha spectrometry. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research*. 223:259.

[Laruex, 2008] Ejercicio de intercomparación entre laboratorios laruex-07-01

[Lehritani et al , 2012] Lehritani, M., Mantero, J., Casacuberta, N, Masqué, P. and García-Tenorio, R. (2012). Comparison of two Sequential Separation Methods for U and Th determination in environmental samples by alpha-particle spectrometry. *Radiochimica Acta* 100:431-438.

[Lehritani, 2012] Lehritani, M. (2012). Determinación de isótopos de uranio y torio en muestras ambientales por espectrometría alfa: solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales”. Tesis Doctoral, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla.

[Leo, 1987] Leo, W.R.. (1987). *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Ed Springer-Verlag.

[Lépy et. al., 2001] Lépy, M. C. et al. (2001). Intercomparison of efficiency transfer softwares for gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 55:493-503.

[Mabuchi, 1963] Mabuchi, H. “On the volatility of some polonium compounds”. *J.*

Inorg.Nucl. Chem. 25(1963):657–660.

[Malcolme-Lawes et al 1980] Malcolme-Lawes, D. J., Massey, S. (1980). The variation of γ -counting efficiency for ^{125}I with sample composition. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, Volume 31, Issue 3, March 1980:155-158.

[Mantero et al., 2007] Mantero, J., Hurtado, S., Manjón, G., García-Tenorio, R. (2007). A method to evaluate gamma-spectrometric measurements of NORM samples. NORM V International Conference (2007) Sevilla Spain.

[Mantero et al., 2012] Mantero, J., Lehritane, M., Hurtado, S. and García-Tenorio, R. (2010). Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286:557–563.

[Martin y Blanchard, 1969] Martin, A., Blanchard, R.L. (1969). The thermal volatilisation of caesium-137, polonium-210 and lead-210 from in vivo labelled samples. *Analyst* 94:441–446.

[Martínez-Aguirre, 1990] Martínez-Aguirre, A. (1990). Medida de isótopos de U, Ra y ^{210}Po en muestras naturales. Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla (1990).

[Martínez-Aguirre, 1991] Martínez-Aguirre, A. (1991). Radiactividad natural en diversos compartimentos naturales de Andalucía. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1991).

[Martín Sánchez, 1994] Martín Sánchez, A., Vera Tome, F., Caceres Marzal, D. y Bland, C.J. (1994). An experimental study of symmetric and asymmetric peak-fitting parameters for alpha-particle spectrometry. *Nucl.Instr.And Meth A* 339:127.

[McNulty, 2007] McNulty, G.S. (2007). Production of titanium dioxide. Plenary lecture. NORM V International Conference. Sevilla ,Spain.

[Metaxas, 1983] Metaxas, A. C., Meredith, R. J. (1983). *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., London, 1983.

[Miura et al., 2000] Miura, T., Kawabe, K., Kirita, H. (2000). Determination of ^{210}Po in reagent samples by alpha-ray spectrometry using extraction chromatographic resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246(3):327–330.

[Moens et al., 1981] Moens, L., J. De Donder, X. Lin, De Corte, F., De Wispelaere, A. Simonits, J. Hoste. (1981). Calculation of the absolute peak efficiency of gamma-ray detectors for different counting geometries. *NIM*, 1981.187:451-472.

[Moravanska et al., 2004] Moravanska, H., Laciok, A. (2005). Presence of technologically-enhanced naturally-occurring radioactive materials in the czech republic. *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM IV): Proceedings of an International Conference held in Szczyrk, Poland, 17-21 May 2004*, IAEA-TECDOC-1472, IAEA, Vienna (2005):202-212.

[Mrigakshi et al., 2013] Mrigakshi, A.I., Matthiä, D., Berger, T., Reitz, G., Wimmer-Schweingruber, R.F. (2013). Estimation of Galactic Cosmic Ray exposure inside and outside the Earth's magnetosphere during the recent solar minimum between solar cycles 23 and 24. *Advances in Space Research* (2013).

[Mukhin, 1987] Mukhin, K. N. (1987). *Experimental Nuclear Physics. Volume I. Physics of atomic nucleus*. Mir Publishers. Moscow.

[Murray et al., 2007] Murray Matthew, K., Kim, C. K., Martin, P. (2007). Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes* 65:267–279.

[Ordoñez-Regil y Iturbe, 1993] Ordoñez-Regil, E., Iturbe, J.L. (1993). Isolation and electroplating of ^{210}Po . *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 175:47–53.

[Origin, 2003] Origin V75 User's guide. (2003). <http://www.originlab.de/pdfs/GettingStarted.PDF>

[Pérez-Moreno, 2002] Pérez-Moreno, J. P. San Miguel, E. G., Bolívar, J. P., Aguado, J. L. (2002). A comprehensive calibration method of Ge detectors for low-level gamma-spectrometry measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 491, Issues 1–2, 21 September 2002:152-162.

[Peyrés, 2010] Peyrés, V. (2010). Caracterización de detectores de fotones mediante el método de montecarlo y aplicación a la medidade emisores de positrones de interés en medicina nuclear. Tesis Doctoral, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad Complutense de Madrid (2010).

[Philippot, 1970] Philippot, J. (1970). Automatic Processing of Diode Spectrometry Results. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 17-3:446.

[Pilvio y Bickel, 2000] Pilvio, R y Bickel, M. (2000). Actinoid separation by extraction chromatography. *Applied Radiation and Isotopes* 53:273-277.

[Prasada et al., 2006] PrasadaRao, T., Metilda, P., Gladis, J. M. (2006). Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination-an overview. *Talanta*.**2006**, 68:1047.

[Povinec et al. 2002] Povinec, P. P., Badie, C. Baeza, A. et al. (2002). Certified reference material for radionuclides in seawater IAEA-381 (Irish Sea Water). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251, 3:369–374.

[Pucelj et al., 1984] Pucelj, B., Martincic, R. (1996). Concentration of natural radioactivity in a TiO₂ production process. 6th Congress of the International Radiation Protection Association, Berlin 1996. Volume 1, IRPA.

[Quintana y Fernández, 1995] Quintana, B. y Fernández, F. (1995). An empirical method to determine coincidence-summing corrections in gamma spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 46:961-968.

[Radhamani et al., 2007] Radhamani, R., Murugesan, P., Premadas, A., Srivastava, P.K. (2007). A novel rapid method for preparation of sample solution for chemical characterisation of titanium minerals by atomic spectrometry. *Talanta* 71:1932-1938.

[Ryan et al., 2004] Ryan, T.P., Janssens, A., Henrich, E., Daroussin, J.L., Hillis, Z.K., Meijne E.I.M. (2005). Industries giving rise to NORM discharges in the European Union- A review. *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM IV): Proceedings of an International Conference held in Szczyrk, Poland, 17-21 May 2004, IAEA-TECDOC-1472, IAEA, Vienna (2005):169-185.*

[Sánchez-Mayoral et al., 1985] Sanchez-Mayoral, M.L., Robles, M, Navarro, E y Sennet, F. (1985). *Anales de fisica Serie B* 81:37-43.

[Sasikumar et al., 2007] Sasikumar, C., Rao, D.S., Srikanth, S., Mukhopadhyay, N.K., Mehrotra, S.P. (2007). Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄. *NORM V International Conference (2007) Sevilla Spain.*

[Schima et Al. 1983] Schima, F.J. and Hoppes, D.D. (1983). Tables for cascade-summing corrections in gamma-ray spectrometry. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 34:1109-1114.

[Semkow, et. al., 1990] Semkow, T., Mehmood, G., Parekh, P. P., Virgil, M. (1990). Coincidence summing in gamma-ray spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 290:437-444.

[Sill et al 1981] Sill, C. V. and Williams, R. L. (1981). Preparation of actinides for alpha spectrometry without Electrodeposition. *Analyt.Chem* 53:412.

[Sill, 1977] Sill, C.W. (1977). Determination of Thorium and Uranium Isotopes in Ores and Mill Tailings by Alpha Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 49(4):618-621.

[Steinbauer, 1994] Steinbauer, E., Bortels, G., Bauer, P., Biersack, J.P., Burguer, P. y Ahmad, I. (1994). A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles. *Nucl.Instr.And Meth A* 339:102.

[Strachnov et al., 1996] Strachnov, V, Larosa, J., Dekner, R., Zeisler, R. y Fajgelj, A. (1996). Report on the Intercomparison run IAEA-375: determination of radionuclides in soil simple IAEA-375. IAEA, Vienna 1996.

[Tioxide, 2008] Comunicación personal tras visita a los laboratorios de Huntsman Tioxide, Huelva en 2008.

[Triskem, 2010] Comunicación personal con Aude Bombard y SteffenHappel.

[USGS, 2011] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, January 2011, USGS, Reston, VA (2011).

[USGS, 2013] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/>

[Valderrama et al., 2005] Valderrama, L., Poblete, R. y Contreras, C. (2005). Caracterización y concentración de muestras de arenas de Caldera, región de Atacama. *Revista de la facultad de ingeniería, Universidad de Atacama*, 19:38-44.

[Vesterbacka et al. 2005] Vesterbacka, P., Ikaheimonen, T. K. (2005). Optimization of ^{210}Pb determination via spontaneous deposition of ^{210}Po on a silver disk. *Analytica Chimica Acta* 545:252–261.

[Vidmar, 2005] Vidmar, T. (2005). EFFTRAN - A Monte Carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 550:603–608.

[Vidmar y Korun, 2006] Vidmar, T., and Korun, M. (2006). Calculation of “LS-curves” for coincidence summing corrections in gamma ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 556:543–546.

[Vidmar et al., 2010] Vidmar, T. et al. (2010). Testing efficiency transfer codes for equivalence. *Applied Radiation and Isotopes* 68:355-359.

[Vioque, 2002] Vioque Romero, I. (2002). Elementos transuránicos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (2002).

[Vrecek et al. 2004] Vrecek, P., Benedik, L., Pihlar, B. (2004). Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr resin column and evaluation of column reuse. *Appl. Radiat. Isotopes* 60:717–723.

[Wainio and Knoll, 1966] Wainio, K.M. and Knoll, G.F. (1966). *Nuclear Instruments and Methods* 44:213.

[Wang et al., 1996] Wang, T.-K., Ying, T.-H., Mar, W.-Y., Tseng, C.-L., Liao, C.-H., Wang, M.-Y. (1996). HPGe detector true-coincidence correction for extended cylinder

and Marinelli-beaker sources. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 376:192.

[Wang, et. al. 1997] Wang, T.-K., Ying, T.-H., Mar, W.-Y., Tseng, C.-L., Liao, C.-H., Wang, M.-Y. (1997). HPGe detector efficiency calibration for extended cylinder and marinelli-beaker sources using the ESOLAN program. *Applied Radiation and Isotopes* 48:83.

[Welham y Llewellyn, 1999] WELHAM, N. J. AND LLEWELLYN, D. J. (1999). Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Mineral Engineering*. Vol 11, N° 9:827 – 841.

[WMS, 1995] World Mineral Statistics, BGS; Min. Comm. Summ. 1995, USBM y Min. Ann. Review 1995.

[WMP, 2010] BROWN, T.J., et al. (2010). World Mineral Production 2004–08, British Geological Survey, Keyworth, UK (2010).

[Zarki et al., 2001] Zarki, R., Elyahaoui, A. and Chiadli, A. (2001). Preparation of α -sources of U (VI) and Th (IV) by the electrodeposition technique in the presence of Ca^{2+} and some trivalent metals. *Applied Radiation and Isotopes* 55:167 – 174.

[Zidan et al., 2001] Zidan Mohamed, M. Houmania, D.A., Bradleyb, M.J.M., Zaharuddin, A. (2001). Concentration of ^{210}Po , ^{226}Ra and ^{228}Ac in non-siliceous environmental materials. *Radiation Physics and Chemistry* 61:665–668.

[Ziegler et al., 1985] Ziegler, J. F., Biersack, J., Littmark, U. (1985). *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon Press, 1985.

[Ziegler et al., 2010] Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., Biersack, J. P. (2010). SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268:1818–1823.

[Zijp et al. 1986] Zijp, W.L., Polle, A.N. y Nolthenius, H.J. (1986). Report ECN-181 (ICRM-S-13). Netherlands Energy Research Foundation, Pettenm The Netherlands.

APÉNDICES

Apéndice 1. Detectores de semiconductor en espectrometría γ y cadena electrónica asociada	i
Apéndice 2. Tablas de radionucleidos y Series Radioactivas	xii
Apéndice 3. Límites de Detección y Actividad Mínima Detectable (AMD)....	xvii
Apéndice 4. Procedimientos radioquímicos (U, Th y Po).....	xxvii
Apéndice 5. Reactivos y protocolos del digestor Multiwave 3000.....	xxxiv
Apéndice 6. Resultados numéricos en ejercicios inter-laboratorios.....	xxxviii
Apéndice 7. Sobre estadísticos usados en esta tesis.....	xli

Apéndice 1. Detectores de semiconductor en espectrometría y cadena electrónica asociada

A1.1 Detectores de semiconductor

Bajo esta denominación se encuentran aquellos detectores de estado sólido que usan la pareja electrón-hueco como portadores de información en el proceso de interacción entre los fotones γ y el detector. Por tratarse de cristales, poseen una red periódica de átomos que generan una estructura de bandas de energía donde quedan confinados los electrones del cristal. Una versión simplificada de esas bandas se presenta en la Figura A1.1 donde se observa el “gap” o “banda prohibida” que separa energéticamente las capas de conducción y de valencia que cabría esperar para un semiconductor y un aislante. La capa de valencia es la que contiene a los electrones más externos ligados a la red cristalina, constituyendo parte del enlace covalente que forman las fuerzas interatómicas en el cristal. En la banda de conducción, los electrones son libres de moverse por todo el cristal, contribuyendo a la conductividad eléctrica del material.

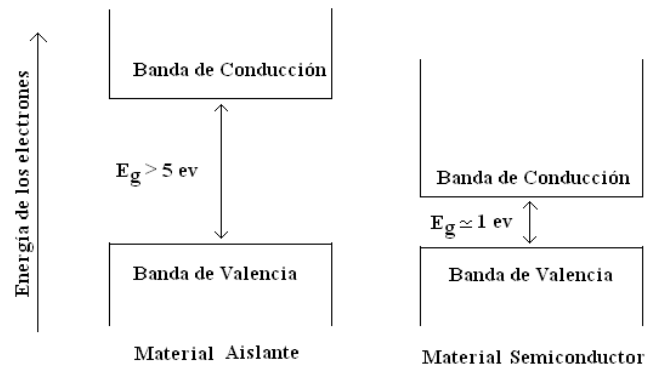


Figura A1.1 Esquema energético de las bandas de valencia y conducción para un material aislante y otro semiconductor

En ausencia de excitación térmica, los electrones tenderían a ocupar todos los huecos en las capas de valencia sin ninguno en la banda de conducción por lo que materiales aislantes y semiconductores carecerían de conductividad eléctrica. Para temperaturas distintas de cero, la energía térmica del cristal sería en parte compartida por estos electrones de forma que algunos podrían promocionar hasta la banda de conducción. En este caso, hablamos de que el electrón excitado ha dejado un “hueco” en la banda de valencia. Esta pareja es lo que se denomina par electrón-hueco quienes, inmersos en un campo eléctrico, experimentarán movimientos en sentidos opuestos. La probabilidad $p(T)$ por unidad de tiempo en función de la temperatura absoluta (T) de que se genere un par electrón-hueco viene dada por:

$$p(T) = CT^{\frac{3}{2}} e^{\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (\text{A1.1})$$

Donde C es una constante de proporcionalidad que depende del material, E_g es la anchura de la banda prohibida en términos energéticos, y K es la constante de Boltzmann.

Una vez generado el par electrón-hueco en el semiconductor, ambos presentan movilidades similares (un factor 2-3 veces el primero sobre el segundo), a diferencia de

gases, donde la movilidad de los electrones libres es muchísimo mayor que la de los iones positivos. Estas movilidades dependerán también de la T. Por ejemplo, en Ge a $T=300\text{K}$ la movilidad de un electrón es de $3900\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ mientras que a 77K es 9.2 veces mayor. Para un hueco será $1900\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a 300K y 22.1 veces mayor a 77K . Evidentemente, a mayor campo eléctrico aplicado, mayor velocidad adquirirán el par creado, si bien existe una “velocidad de saturación” a partir de la cual no importa que se siga aumentando el campo eléctrico. Normalmente los voltajes de polarización en los detectores de semiconductor operan en el rango en el que se consiguen estas velocidades de saturación en los portadores de carga (que suele estar entorno a los 10^7 cm/s), lo que implica que para las dimensiones habituales de los cristales, el tiempo requerido para coleccionar portadores de carga está en el rango de los 10-100 ns. Esto hace que los detectores semiconductores se encuentren entre los más rápidos respondiendo de entre todos los tipos de detectores de radiación.

Cuando una partícula (ya sea un fotón o una partícula cargada) pasa a través de un semiconductor, creará pares electrón-hueco a lo largo de su camino dentro del detector. La gran ventaja de los detectores semiconductores radica en la pequeña energía de ionización necesaria para crear estos pares, de 2,96 eV para el Ge trabajando a 77K [Knoll, 2000] comparada por ejemplo con los 30 eV necesarios para el caso de detectores de gas. Así por ejemplo un rayo γ de 1 MeV que fuese completamente absorbido en un detector de Ge crearía aproximadamente $3,4\cdot 10^5$ pares electrón-hueco, con lo que se generaría un gran número de portadores de información y conlleva pequeñas fluctuaciones estadísticas y por lo tanto, buena resolución en energía.

Indicar en este punto que, espacialmente, se produce una pequeña desviación por efectos térmicos en la red cristalina que hará que ni el electrón ni el hueco, sigan exactamente la dirección del campo eléctrico, produciéndose un efecto de “difusión” que introducirá alguna dispersión en las posiciones de llegada en los electrodos que recogen esas cargas. Esto limitará la precisión a la hora de medir posiciones en las que se recogen las cargas en los electrodos. Esta difusión afectará también al tiempo de colección de carga que se puede estimar en un incremento entorno a 1 ns para detectores de pequeño volumen. Despreciable en según qué condiciones, pero que será mayor según el detector vaya aumentando de tamaño.

Un semiconductor se dirá intrínseco cuando sea completamente puro tal que todos los electrones en la banda de conducción (n_i) y todos los agujeros (p_i) en la banda de valencia sean producidos por excitación térmica (en ausencia de radiación ionizante). Así cada electrón de conducción, dejará un agujero de valencia siendo ambos números idénticos ($n_i=p_i$). Pero este tipo de material, en la realidad es imposible de conseguir, siempre habrá impurezas residuales, de hecho la introducción de impurezas generará semiconductores dopados con determinadas características eléctricas.

Semiconductor tipo-n: Supongamos un cristal de Ge (tetraivalente) en cuya red cristalina se han introducido impurezas pentavalentes, por ejemplo, átomos de P, tal y como indica la Figura A1.2 Izquierda. El electrón “extra” que no comparte los enlaces covalentes entre P y los cuatro Ge que lo rodean estará muy poco ligado, por lo que será fácil que pase a la banda de conducción, de ahí que su nivel energético esté muy cercano al nivel de conducción como se indica en la figura A1.2 Izquierda. De forma que la excitación térmica, será suficiente para hacer que este electrón promocione. En un cristal con estas características, la conductividad eléctrica quedará determinada casi

exclusivamente por el flujo de electrones mientras que los huecos juegan un papel secundario. Así pues los electrones se denominarán portadores mayoritarios y los huecos, minoritarios.

Semiconductor tipo-p: Ahora la impureza será trivalente, como el B por ejemplo, que al estar rodeado de 4 átomos de Ge, hará que quede un hueco según se muestra en la Figura A1.2 derecha. Esa situación hace que los electrones que forman parte de los enlaces covalentes no estén igualmente ligados que los electrones covalentes en un intrínseco sino algo menos ligados energéticamente, lo que induce un nivel levemente más cercano a la capa de conducción que en el caso intrínseco. En un material de este tipo, los huecos son los portadores mayoritarios y dominan la conductividad eléctrica.

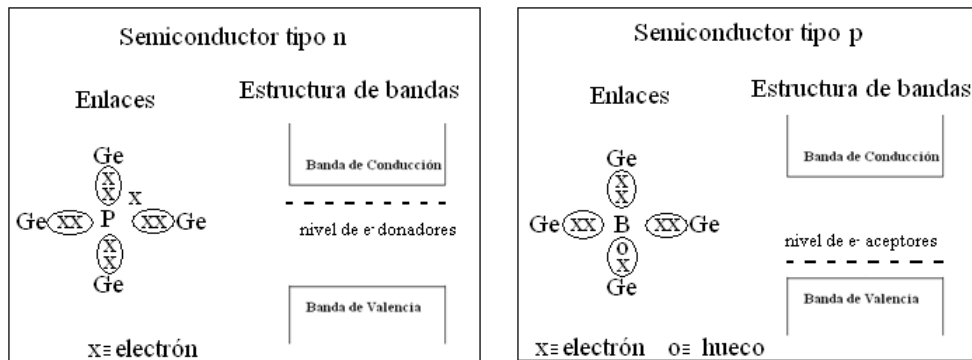


Figura A1.2 Esquema de enlaces y estructura de bandas en semiconductores tipo n y p

Materiales altamente dopados: son aquellos con una inusualmente alta concentración de impurezas. Cuando éstas seanceptoras se denotará p^+ y n^+ cuando sean donadoras. Se caracterizan por poseer muy alta conductividad.

Un detector estará formado por un bloque de cristal semiconductor entre dos contactos en sendas caras del bloque. El hecho de aplicar un voltaje de polarización entre los contactos óhmicos en las caras opuestas del volumen del detector generará señales eléctricas (fugas) independientemente de que no exista radiación incidente. Por ejemplo, un detector de Si de alta pureza, 1 mm de espesor y superficie de 1cm^2 con contactos óhmicos entre sus caras, sometido a una diferencia de voltaje de 500V generará una corriente de 0,1 A. Una radiación que generase un pulso de 10^5 portadores de carga induciría una corriente de 10^{-6} A quedando la señal enmascarada por el “ruido de fondo”. Aparece pues la necesidad de usar contactos “bloqueantes” que reducirán la magnitud de la corriente a través del volumen del semiconductor. El tipo más adecuado de contactos “bloqueantes” serán el uso de uniones p-n de semiconductor ya que será difícil inyectar electrones desde el lado p de esa unión (pues los huecos son los portadores de carga mayoritarios) y por el contrario los huecos no podrán ser inyectados desde una zona n donde los portadores mayoritarios son los electrones. Así la corriente de fuga podrá ser reducida a un valor lo suficientemente pequeño que permita la detección de los pulsos de corriente que crean los pares electrón-hueco producidos a lo largo del recorrido de la partícula ionizante.

Unión P-N: Zona en la que se ponen en contacto dos semiconductores de tipos opuestos. Para que la unión sea efectiva, se parte de un material (por ejemplo tipo p) y en una de sus caras se implantan iones (o se expone a un vapor de impurezas) del semiconductor de tipo opuesto (siguiendo con el ejemplo, de tipo n) que se difundirán cierta

profundidad en el cristal. Se genera así un material de tipo n en la superficie y de tipo p en el interior (Figura A1.3 izquierda). Normalmente el material semiconductor implantado será altamente dopado (n^+ en este caso, implicando que la densidad de electrones sea mucho mayor en la superficie externa que la densidad de huecos en la zona interna). Esta unión n^+ -p presenta una discontinuidad de carga, generándose un gradiente muy abrupto en la línea de unión lo que conllevará que algunos electrones de conducción se difundan en el material p donde rápidamente se combinarán con los huecos de esa zona. Esta difusión de electrones de la zona n a la p con la consiguiente captura y neutralización por parte de los huecos presentes en p deja tras de sí cargas + inmóviles en la forma de impurezas donadoras ionizadas en la zona n. Un argumento análogo a este concluye que algunos huecos migrarán a la zona n dejando cargas negativas inmóviles en la zona p. Se tiene una nueva distribución de carga a ambos lados de la unión P-N (Figura A1.3 derecha) y se genera una zona neutra libre de portadores de carga muy sensible donde la radiación incidente creará pares electrón-hueco en su paso a través del material. Esta zona se denomina Zona de deplexión y será muy interesante que esta zona se extienda lo máximo posible en todo el volumen del detector. Observar la asimetría entorno a la línea de la unión p-n debida a que habrá muchos más electrones procedentes de la zona n^+ que se han difundido en la zona p que a la inversa (huecos procedentes de p difundidos en n^+).

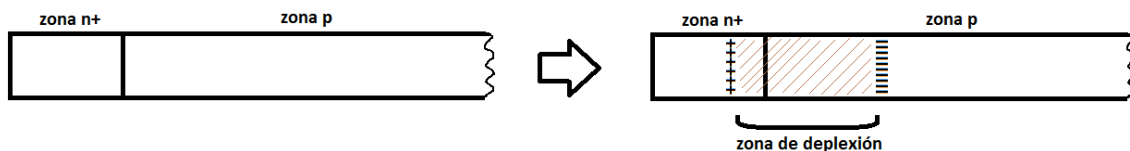


Figura A1.3 Esquema de unión N-P y detalle de la zona de deplexión en dicha unión.

Corriente de polarización inversa (reverse-biased): Si en el extremo de la zona p de la Figura A1.3 izquierda se conecta un voltaje positivo, se induciría el que los electrones de la parte n^+ atravesaran la unión P-N en dirección a la zona p y los huecos de la zona p harían lo propio hacia la zona n. En esta situación los son los portadores mayoritarios de cada clase quienes atravesarán dicha unión, generándose así una gran cantidad de corriente a través de dicha unión en lo que se denominaría, “polarización hacia adelante”. Sin embargo, si polarizamos al revés (en lo que se denominaría polarización inversa), y aplicamos un voltaje positivo en n el extremo n^+ serán la minoría de portadores (los huecos en el lado n y los electrones en el p) quienes serían atraídos a través de la unión, y la corriente generada al polarizar así el detector sería mínima. Por ese motivo, lo detectores de Ge es habitual que sean polarizados inversamente.

Resolviendo la ecuación de Poisson $[(\Delta\varphi = -\rho/\epsilon)]$ donde φ es la diferencia de potencial, ρ la densidad de carga neta y ϵ la constante dieléctrica del material], con las adecuadas condiciones de contorno (para el caso de geometría cilíndrica planar) para una unión P-N polarizada inversamente se obtiene un valor para la profundidad de deplexión (d) de aproximadamente [Eberth et al, 2008]:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon V}{eN}} \quad (A1.2)$$

Donde ϵ vale 16 en el caso del Ge, V es la diferencia de voltaje aplicado, e es la carga del electrón y N es la concentración de impurezas en la parte menos dopada, que en este

caso sería la parte p. Como interesa que la zona de deplexión sea lo más extensa posible, observando la ecuación anterior se tiene que mientras más puro sea el material tipo p (o sea, tenga menos impurezas), mayor será la profundidad de deplexión. Aumentando V , también podremos extender esta zona dentro del volumen del cristal detector. En principio, los detectores deben tener la zona de deplexión extendida a todo el volumen del cristal, lo que hará que sea más eficiente a la hora de recoger las señales producidas por las radiaciones ionizantes que lo atraviesen. El valor de V que hace que toda la zona de deplexión se extienda a todo el volumen del detector se denomina voltaje de deplexión (V_d). Resolviendo la ecuación de Poisson en geometría coaxial (para un truecoaxial detector), se tiene que el voltaje de deplexión V_d [Knoll, 2000]:

$$V_d = \frac{\rho}{2\epsilon} \left[r_1^2 \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) - \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \right] \quad (\text{A1.3})$$

Donde r_1 , r_2 son los radios internos y externos respectivamente del cristal coaxial y ρ es el nivel de dopado. Se puede observar cómo el V_d decrece linealmente con ρ siendo teóricamente cero para Ge compensados. Convendrá que el voltaje de polarización sea algo superior al de deplexión para asegurar que el campo eléctrico en el interior del cristal sea lo suficientemente fuerte y estable como para recoger los portadores de carga generados por el paso de la radiación.

En esta tesis, la espectrometría gamma se hará con dos detectores de Ge hiperpuro (HPGe) coaxiales. La Figura A1.4 recoge la forma geométrica del cristal y la disposición habitual de los contactos según el cristal de Ge sea bien tipo n o tipo p. Normalmente el contacto externo, formado por un semiconductor altamente dopado será del tipo opuesto al material del cristal, y se denomina *contacto rectificante* mientras que el interno será del mismo tipo que el cristal, obstaculizando el paso de corriente a su través, y recibiendo el nombre de *contacto bloqueante*.

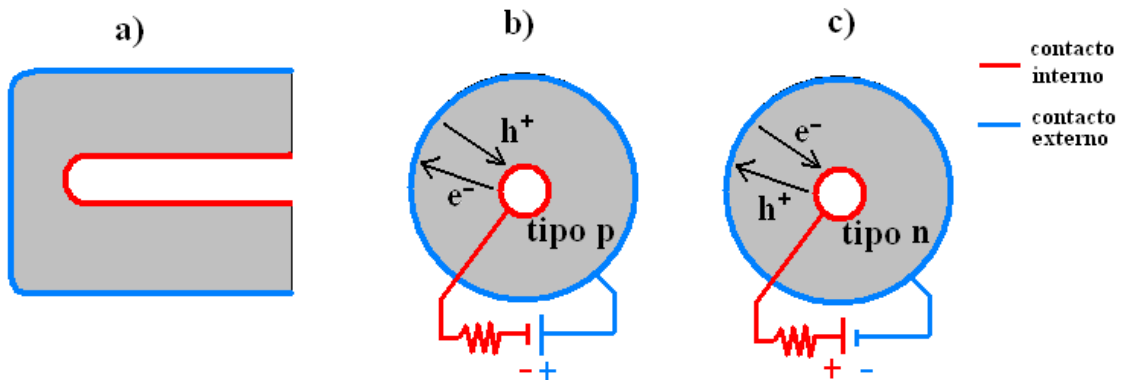


Figura A1.4. a) Vista lateral de la sección de un HPGe con geometría coaxial. b) Disposición de los contactos para un cristal de tipo p donde el contacto externo es de tipo n+ (rectificante) y el interno p+ (bloqueante). c) Igualmente para un detector de tipo n con un contacto externo p+ (rectificante) e interno n+ (bloqueante).

El cristal, además de la descripción realizada en los párrafos anteriores, debe estar refrigerado mientras trabaja a una temperatura de 77 K, para lo cual se utiliza N_2 líquido de una garrafa (deward) situado a pocos centímetros. Adicionalmente, el detector se encapsula al vacío ayudando así a mantener las bajas temperaturas y aislarlo de la humedad.

En función de la aplicación, existe una amplia variedad de tipos de detectores HPGe. Los más utilizados son los detectores planos, los detectores coaxiales, los detectores coaxiales de electrodo inverso, los detectores de rango extendido y los detectores de pozo. La Figura A1.5 presenta un esquema de los diferentes tipos de detectores de Germanio de uso más común.

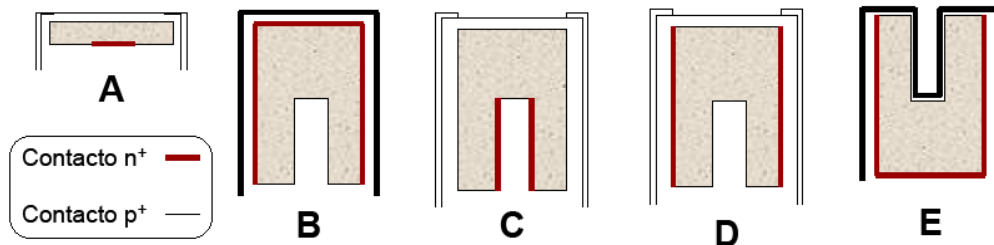


Figura A1.5. Diferentes configuraciones de detectores de Ge. A: plano. B: coaxial. C: ReGe. D: XtRa. E: pozo

- A) Detectores planos. Estos detectores se utilizan para la medida de fotones de baja energía, en el rango desde varios cientos de eV hasta unos 100 keV. Son cilindros con áreas de entre 0,5 y 20 cm² y espesores de entre 5 y 20 mm. Tienen un contacto n⁺ en la cara posterior formado mediante la difusión de iones de Litio y un contacto p⁺ fabricado normalmente por la implantación de una fina capa de iones de Boro.
- B) Detectores coaxiales. El llamado normalmente HPGe coaxial es el detector de Germanio más utilizado. Básicamente está formado por un cilindro de Germanio con un contacto tipo n⁺ en la superficie exterior y uno tipo p⁺ en la superficie del pozo cilíndrico interior. El contacto tipo n se forma mediante la difusión de iones de litio, con un espesor de aproximadamente 0,5 μm; esto hace que se cree una capa inactiva en la que frena la mayor parte de los fotones por debajo de 40 keV, lo que hace que el detector no pueda trabajar por debajo de esas energías. El contacto de tipo p se crea mediante el implante de iones de Boro, aunque puede ser sustituido por una barrera superficial. El espesor de este contacto suele ser de aproximadamente 3 μm. Los contactos forman una capa inactiva desde el punto de vista de la detección de fotones. Por tanto, el rango de energías útil de este tipo de detectores comienza en torno a 50 keV.
- C) Detectores coaxiales de electrodo inverso (REGe). Su geometría es similar a la de los detectores coaxiales convencionales, con la diferencia de que los electrodos se sitúan con una configuración inversa; es decir, el contacto p⁺ en la superficie exterior y el n⁺ en la superficie interior. La ventaja es doble: por una parte, una mayor resistencia a daños por radiación; por otra, se dispone de una capa muerta de Germanio exterior mucho más fina (del orden de 0,2-0,3 μm). La ventana de la carcasa del detector está fabricada de un material ligero, como carbón epoxy o berilio, y es también muy fina (del orden de 0,5 mm). Esto hace posible, junto con la extremadamente fina capa muerta de Germanio, que el rango de medida sea muy amplio: desde 3 keV hasta 10 MeV.
- D) Detectores de Germanio coaxial de rango extendido (XtRange). Es un detector coaxial con una capa de Germanio inactivo en su superficie frontal superior muy fina, de forma que extiende el rango de energías útiles hasta la región de 5 keV. Al ser un detector de tipo p⁺ tiene las ventajas asociadas a este tipo de detectores (una mejor recogida de

carga y debido a ello una mejor resolución en energía). El cilindro exterior (donde apoya el soporte del cristal) mantiene el contacto de Li que es mucho más robusto que el contacto n⁺ (implante de iones de Boro) que tienen los detectores de electrodo invertido y que puede provocar en los últimos pequeños defectos. Como en el caso anterior, la ventana exterior suele estar fabricada de carbón epoxy o berilio.

- E) Detectores de pozo. Los detectores de pozo permiten tener eficiencias muy altas para muestras muy pequeñas debido a que la fuente está virtualmente rodeada por el detector. Son detectores HPGe cilíndricos con un pozo cilíndrico perforado en su interior. La carcasa del detector suele ser de aluminio, con espesores en torno a 0,5 mm en el interior del pozo. El contacto interior del detector, normalmente construido por implantación de iones o de barrera superficial, tendrá, de esta forma, un espesor despreciable frente al de la carcasa de aluminio.

A.1.2 Cadena electrónica asociada a un detector

La corriente generada por la interacción de la radiación gamma en la zona de deplexión (electrones y huecos) tras ser colectada en los electrodos correspondientes se integra en una cadena electrónica hasta que finalmente se genera un espectro gamma. Los elementos que se encargan de procesar la señal eléctrica recogida en los electrodos del detector se encuentran representados en la Figura A1.6 a).

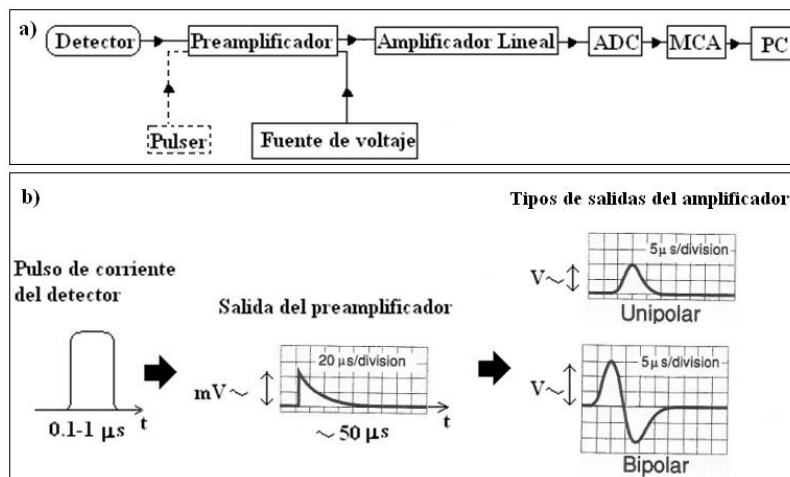


Figura A1.6 a) Esquema general de una típica cadena electrónica asociada a un detector, b) forma que va tomando la señal eléctrica producida.

Preamplificador: Normalmente viene ensamblado en la carcasa contigua a la del cristal detector y la primera parte que está conectada con los electrodos del detector está formada por un transistor de efecto de campo (Field-Effect Transistor, FET) que, para minimizar el ruido electrónico, se encuentra también refrigerado de la misma forma que el cristal detector si bien la temperatura es algo más elevada. El preamplificador incluye un circuito retroalimentado generalmente compuesto por una red de resistencias si bien hay otra forma denominada retroalimentación óptica pulsada. La misión del preamplificador es generar un pulso cuya altura o amplitud debe ser proporcional a la cantidad de carga recogida en el detector.

Fuente de voltaje: Para recoger las cargas generadas en el detector, un voltaje de polarización debe ser suministrado entre los electrodos del cristal. Este voltaje debe ser

superior al V_d para conseguir que todo el cristal forme parte del volumen activo del detector y que la fuerza del campo eléctrico sea intensa para mover los portadores que se generan en el cristal en pero su valor no debe exceder cierto límite que produciría efectos de ruptura en el sistema. Además el voltaje de polarización debe ser estable en el tiempo y no ser aplicado en caso de que el detector aumente su temperatura, por lo que existe una conexión denominada “inhibit” cuya misión es despolarizar el sistema cuando se detecte un aumento de temperatura en el mismo. Normalmente el voltaje de polarización llega al detector a través del preamplificador.

Amplificador: Entre las características más importante de estos dispositivos se encuentran la linealidad, forma del pulso de salida, la ganancia de estabilidad y el nivel de ruido en la señal que proviene del preamplificador. En los sistemas actuales, la máxima amplitud en el pulso de salida está entre 7 y 10 voltios pudiendo elegir entre salidas unipolares o bipolares, si bien para obtener un óptimo ratio señal-ruido la salida unipolar es más adecuada [Debertin, 1988]. Un parámetro importante es el “*shaping time*” que determinará la anchura del pulso de salida, y varía entre 2 y 10 μ s. Si se estuvieran realizando medidas con tasas de conteo muy elevadas (por encima de 2000 cuentas por segundo) interesaría que este parámetro no fuese muy elevado. Aunque debe ser suficiente como para que se produzca la integración de toda la carga generada en el detector pues una colección incompleta de carga daría lugar a pulsos con una energía menor de la que realmente les corresponde y contribuirían a ensanchar la cola de baja energía del fotopico en el espectro. En el otro extremo, valores mayores de este parámetro contribuirán a una mejor resolución en los picos pues el sistema podrá entonces promediar el ruido en un mayor tiempo. Así pues hay que buscar un compromiso en el valor del *shaping time* que optimice la respuesta del amplificador en este sentido. Un pulso de salida unipolar se trata de una señal simétrica de subida y bajada que puede terminar en relación con la línea base de partida, bien subcompensado, justo en el valor de dicha línea base o sobrecompensado (como indican las tres imágenes de la Figura A1.7 respectivamente). Si nos fijamos en la imagen a) se observa cómo la señal tarda un cierto tiempo en volver al valor de la línea base. En el caso de bajas tasas de conteo, este efecto no supondrá ningún problema puesto que el pulso retornará a cero antes de que la siguiente señal entre en el sistema, pero si la tasa aumenta el pulso siguiente que entre sin que se haya restaurado la señal, verá disminuida su amplitud puesto que se solapan con esta señal “negativa”, lo que resultará en una degradación en la resolución del detector. Igual pasará con la situación dada en la figura A1.7 c) donde una segunda señal que entrase seguida de la primera, verá aumentada su amplitud por estar sobrecompensado el primer pulso. La situación óptima es la dada en b) y lo descrito en las líneas anteriores se conoce con el nombre de “cancelación del polo cero” y de existir, se traduce en la aparición de una cola de alta o baja energía en el fotopico.

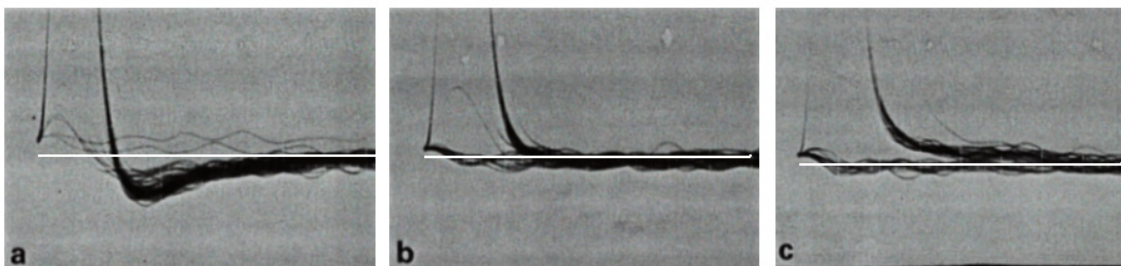


Figura A1.7 a) Señal a la salida del amplificador subcompensada. b) señal compensada c) señal sobrecompensada

Otro problema a resolver es lo que se denomina “*restauración de la línea base*”, efecto que queda bien reflejado en la Figura A1.8 a) y que tras ser corregido (imagen b) mejora notablemente la resolución en el espectro final generando resultados más reales.

La ganancia que aplica el amplificador debe ser estable en el tiempo pues las medidas normalmente superan el día de duración. Por ejemplo un pico en el canal 4000 con anchura de 4 canales que presente una variación en la ganancia del 0,01% sufriría un desplazamiento de 0,4 canales con lo que se vería afectada la forma del pico con el consiguiente problema a la hora de analizar el área del mismo. Así pues, la estabilidad en la ganancia de amplificación debe ser superior al 0,01% a lo largo de varios días. Un parámetro importante que podría afectar en este sentido sería el cambio de temperatura, lo que conlleva que la temperatura ambiental del laboratorio deberá estar controlada en todo momento.

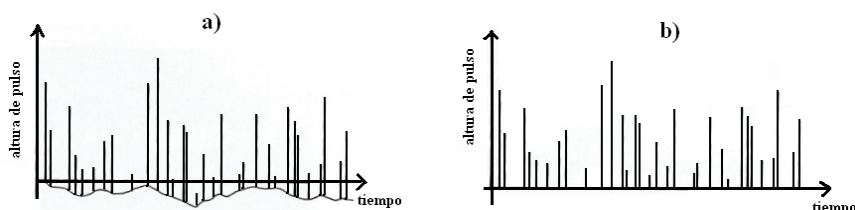


Figura A1.8 a) secuencia de distintas señales en el tiempo generadas a la salida del amplificador con una línea base con demasiadas fluctuaciones. Las alturas de pulso en este caso están afectadas por un factor aleatorio b) Tras restaurar la línea base, ahora la altura de los pulsos es la adecuada.

Convertor analógico-digital (ADC) y Analizador Multicanal (MCA): la tarea básica de estos dos elementos de la cadena electrónica consiste en distribuir las alturas de los pulsos medidos, convirtiendo la señal de salida analógica del amplificador en una cantidad digital (tarea llevada a cabo por el ADC). La información de las distintas alturas de los pulsos será almacenada en distintos canales que irán guardando sucesivamente el número de eventos que se correspondan con la misma altura de pulso en el mismo canal (esta última, tarea del MCA). Normalmente poseen 16K (o de profundidad 14 bits, $2^{14}=16384$), 8K (o profundidad de 13 bits, $2^{13}=8192$) o 4K ($2^{12}=4096$) canales. Para ilustrar cómo trabaja un multicanal, en la Figura A1.9 se muestra un monocanal. Supongamos una secuencia de 6 pulsos que proceden del amplificador. Definimos una “ventana” o “canal” como aquel intervalo entre un límite inferior (LLD) dado por H_1 y uno superior (ULD) dado por H_2 . En ese intervalo H_2-H_1 entran el pico 2 y 5 de mi secuencia, luego el contador asociado a ese canal tendrá dos cuentas. Si a esa “ventana” añadimos otras ventanas por encima y por debajo, almacenando en cada intervalo el número de pulsos que entraran en ellos, se tendría un analizador multicanal (o multi ventana) y se generaría un histograma formado por las cuentas recogidas en una serie de pequeños pero discretos incrementos de altura de pulsos. La representación gráfica de este histograma es lo que se denomina *espectro diferencial de altura de pulsos* pues muestra el número de pulsos recogidos en un incremento dado de altura de pulsos.

En líneas generales el ADC se caracteriza por la velocidad con la que convierte el pulso analógico en digital, trabajando de forma lineal, esto es, que la señal digital es

proporcional a la analógica recibida. Y además, esta conversión es llevada a cabo con cierta resolución o “ajuste” entre el pulso de entrada y de salida.

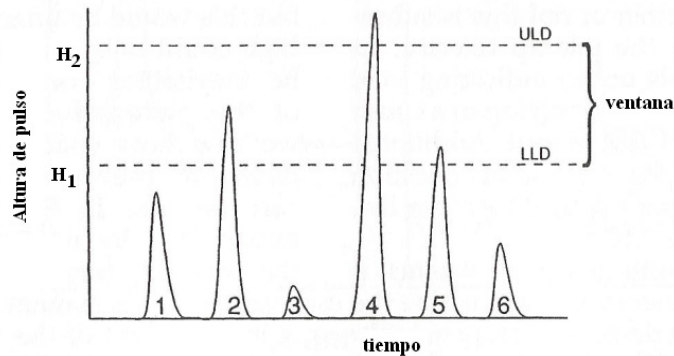


Figura A1.9 Analizador monocanal con los umbrales superior (ULD) e inferior (LLD) definiendo una ventana o canal.

Uno de los parámetros característicos del ADC es la *ganancia de conversión* que será el número de canales que están siendo usados por el sistema. Por ejemplo, si el ADC admite 16K canales, pero el detector se configura con 4K, se dirá que la ganancia de conversión del ADC es de 4K, con lo que los pulsos que proceden del amplificador se repartirán con un voltaje entre 0 y 10 V en canales desde el 1 hasta el 4096. Esta configuración, permitiría al ADC trabajar simultáneamente con otros tres espectros más (cada uno de ellos de 4K) hasta completar la máxima capacidad de operación del ADC (16K). Durante el tiempo que el ADC está convirtiendo un pulso analógico a formato digital, cualquier otro pulso que llegue será ignorado. Para controlar esta posibilidad el ADC incorpora una puerta de pulsos que se cierra cuando el ADC está “ocupado” y se abrirá cuando esté listo de nuevo. La suma de todos los intervalos de tiempo en los que dicha puerta está abierta se conoce como *live time* de la medida. Por otro lado, el mismo reloj mide el tiempo total “real” de la medida. A la diferencia del tiempo real menos el *live time* se le conoce como *tiempo muerto* de la medida pues recoge la fracción de tiempo en el que el sistema no ha estado operativo.

Además, no todos los pulsos que salen del amplificador pueden que nos interesen. En este sentido, la región de rayos X de baja energía o los rayos de muy alta energía pueden ser eliminados antes de que pasen al ADC/MCA.

Examinemos con algo más de detalle las distintas contribuciones a este tiempo muerto. Una primera etapa de tiempo en el que el ADC está ocupado se denomina *tiempo de puerta lineal* (Linear gate time) y se trata del tiempo que tarda el ADC en leer desde que se inicia la entrada del pulso analógico procedente del amplificador, hasta que se ha sobrepasado al menos un 10% el máximo de su altura. En el caso de señal unipolar y forma semigausiana este tiempo es 2.6 veces el *shaping time*, con lo que un valor de 3 μ s en ese parámetro implica añadir 8 μ s al tiempo muerto.

Una segunda etapa temporal en el ADC se conoce como *tiempo de conversión* y contribuye con el 60-80% del tiempo muerto total. Hay dos tipos de ADC usados en espectrometría nuclear: tipo **Wilkinson** y tipo **aproximación sucesiva**.

El MCA trabaja en íntimo contacto con el ADC y su tarea consiste en almacenar toda la información suministrada por este último en los distintos canales, fabricando así un

histograma. Posee una memoria donde localiza a cada canal y redirecciona los pulsos digitalizados convenientemente. Puede usar cualquiera de las memorias digitales estándares si bien hay preferencia por *memoria no volátil* ya que no requiere una aplicación de corriente eléctrica continua para mantener su contenido. Así los datos almacenados durante largos períodos de medida no se perderían si el suministro eléctrico al MCA fuese accidentalmente interrumpido. Normalmente esta memoria se puede configurar en unidades más pequeñas que permitan la adquisición y almacenaje de múltiples espectros. Por ejemplo, un analizador multicanal de 4096 canales podría configurarse como 8 áreas de memoria de 512 canales cada una, para trabajar con espectros de baja resolución o bien configurarla como un único espectro de alta resolución.

Una de las posibilidades de configuración del MCA es el *multiscaling*. Se trata de configurar la toma de datos definiendo un tiempo conocido como *dwell time* que va desde 1 μ s hasta varios minutos. Supongamos que se elige 1 minuto. Desde que se inicia la toma de datos, todas las señales (independientemente de su altura de pulso) que entran en ese minuto se almacenan en el canal 1. A continuación se pasa al canal 2, y todas las cuentas que llegan en ese segundo minuto se almacenan en ese canal, y así sucesivamente hasta llenar la memoria. Si el MCA tuviera 4096 canales, este experimento así programado duraría 4096 minutos. Esta forma de operar es muy útil cuando se estudia el comportamiento de decaimiento rápido de fuentes radioactivas o cuando se trabaja con fenómenos dependientes del tiempo.

Al tiempo muerto del ADC hay que añadir otra componente que introduce el MCA, el *tiempo de almacenamiento de memoria* que varía entre 0.5 y 2 μ s y que como su propio nombre indica, recoge el intervalo de tiempo que el MCA necesita para ubicar la señal en el canal adecuado y durante el cual, no estará operativo para trabajar con otra señal digital que llegase.

PC y software, interfaz de usuario: La tarjeta MCA se encuentra instalada en una torre ATX a la placa base del ordenador mediante un puerto ISA y controlada por un software suministrado por el propio fabricante del detector. En nuestro caso, trabajaremos con detectores y electrónica de Camberra y su software denominado Genie 2000. La interfaz de este programa y sus distintos subprogramas nos permiten configurar los parámetros relacionados con la puesta a punto del detector, si bien dado que la electrónica asociada es analógica, algunos de estos parámetros habrá que ajustarlos manualmente en el correspondiente módulo.

Púlsers: Se trata de un generador de pulsos que son estables y bien definidos en forma y amplitud. Los pulsos analógicos se pueden inyectar antes del preamplificador y ver cómo toda la cadena electrónica trata esas señales o conectar su salida al amplificador para examinar cómo procesa las señales este elemento en concreto de la cadena electrónica. Es por este motivo que no es un elemento necesario en una cadena electrónica habitual, sino más bien para su puesta a punto, o para comprobar algunos parámetros internos de algún elemento en la cadena, por eso aparece con líneas discontinuas en la Figura A1.6 a).

Apéndice 2. Tablas de radionucleidos y Series Radioactivas

Radionucleidos usados en la Calibración en eficiencia:

	Radionucleido	T _{1/2} (años)	Energía (keV)	Intensidad (%)
Multienergéticos	¹³³ Ba	10,51	53,161 1	2,199 22
			80,9971 14	34,06 27
			276,398 2	7,164 22
			302,853 1	18,33 6
			356,017 2	62,05 19
			383,851 3	8,94 3
	¹⁵² Eu	13,537	121,7817 3	28,58 6
			244,6975 8	7,583 19
			344,2785 12	26,5 4
			778,9040 18	12,942 19
			964,079 18	14,605 21
			1085,869 24	10,207 21
			1112,074 4	13,644 21
			1408,006 3	21,005 24
Monoenergéticos	²¹⁰ Pb	22,3	46,539 1	4,25 4
	²⁴¹ Am	432,2	59,5412 2	35,9 4
	¹³⁷ Cs	30,7	661,657 3	85,1 2
	⁴⁰ K	1,277E+9	1460,830	11

Tabla A2.1 Radionucleidos no encapsulados disponibles en alícuotas independientes

	Radionucleido	T _{1/2} (años)	Energía (keV)	Intensidad (%)
Multienergéticos	⁵⁷ Co	0,74	122,0614 4	85,60 17
			136,4743 5	10,68 8
	¹¹³ Sn	0,32	255,05 3	1,82 6
			391,690 15	64
	⁸⁸ Y	0,29	898,042 3	93,7 3
			1836,063 12	99,2 3
⁶⁰ Co	5,27	1173,237 4	99,9736 7	
		1332,501 5	99,9856 4	
Monoenergéticos	²¹⁰ Pb	22,3	46,539 1	4,25 4
	²⁴¹ Am	432,2	59,5412 2	35,9 4
	¹⁰⁹ Cd	1,27	88,04 5	3,61 10
	¹³⁹ Ce	0,38	165,864 6	80 4
	⁸⁵ Sr	0,18	514,0067 19	96
	¹³⁷ Cs	30,7	661,657 3	85,1 2

Tabla A2.2 Radionucleidos no encapsulados disponibles en un cóctel unificado

Fuente puntual	Actividad y fecha de referencia	Energías de emisión (keV)	Intensidad (%)
^{210}Pb	0,23 μCi (01/1/2008)	46,539 1	4,25 4
^{57}Co	1 μCi (01/01/2005)	122,0614 4	85,60 17
^{133}Ba	1 μCi (01/01/2005)	53,161 1	2,199 22
		80,9971 14	34,06 27
		276,398 2	7,164 22
		302,853 1	18,33 6
		356,017 2	62,05 19
		383,851 3	8,94 3
^{137}Cs	1 μCi (01/01/2005)	661,657 3	85,1 2
^{60}Co	1 μCi (01/01/2005)	1173,237 4	99,9736 7
		1332,501 5	99,9856 4

Tabla A2.3 Características del juego de fuentes puntuales usadas en la calibración en energías de los detectores así como en los experimentos de transmisión. Fuente [Chu et al., 1999]. Su actividad procede del certificado que las acompaña efectuado en origen.

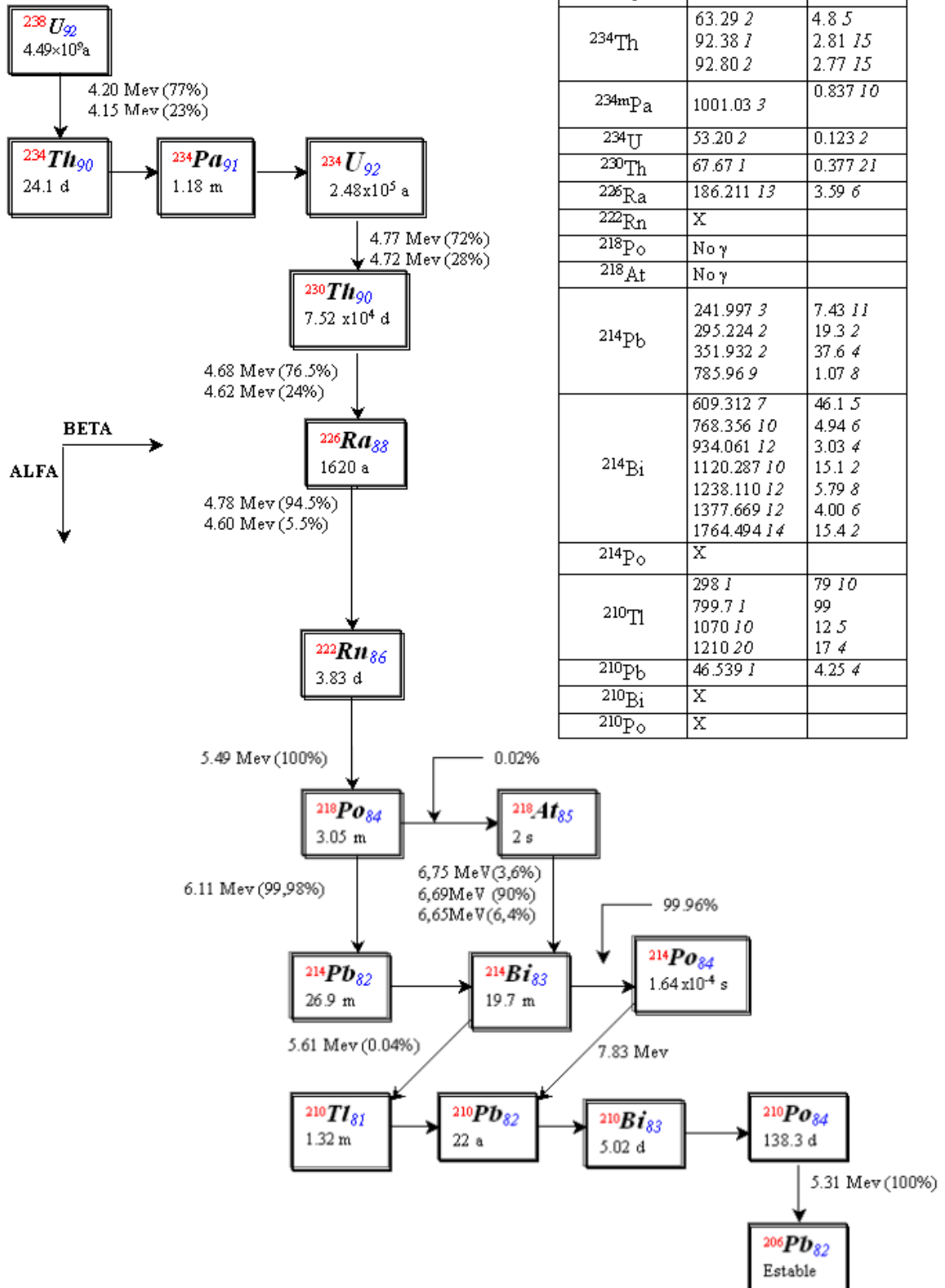


Figura A2.1 Emisiones alfa y gamma de la serie radiactiva de ^{238}U . Para el caso de multienergéticos gamma, se han seleccionado sólo las principales emisiones. Una X significa que posee emisiones γ pero con intensidades inferiores al 0,1%. Datos procedentes de [Chu et al, 1999]

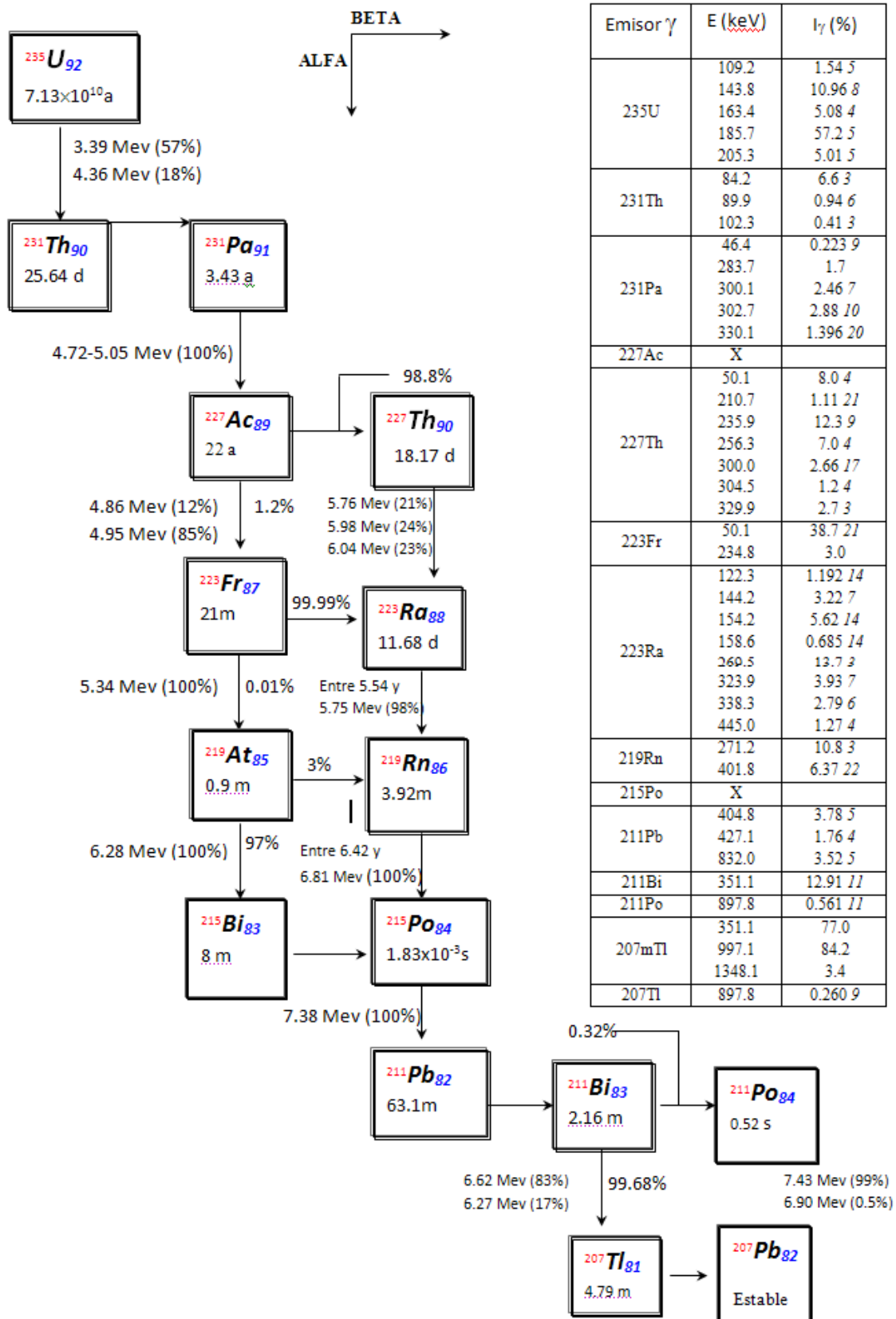


Figura A2.2 Emisiones alfa y gamma de la serie radiactiva del ^{235}U . Para el caso de multienergéticos gamma, se han seleccionado sólo las principales emisiones. Una X significa que posee emisiones γ pero con intensidades inferiores al 0,1%. Datos procedentes de [Chu et al, 1999]

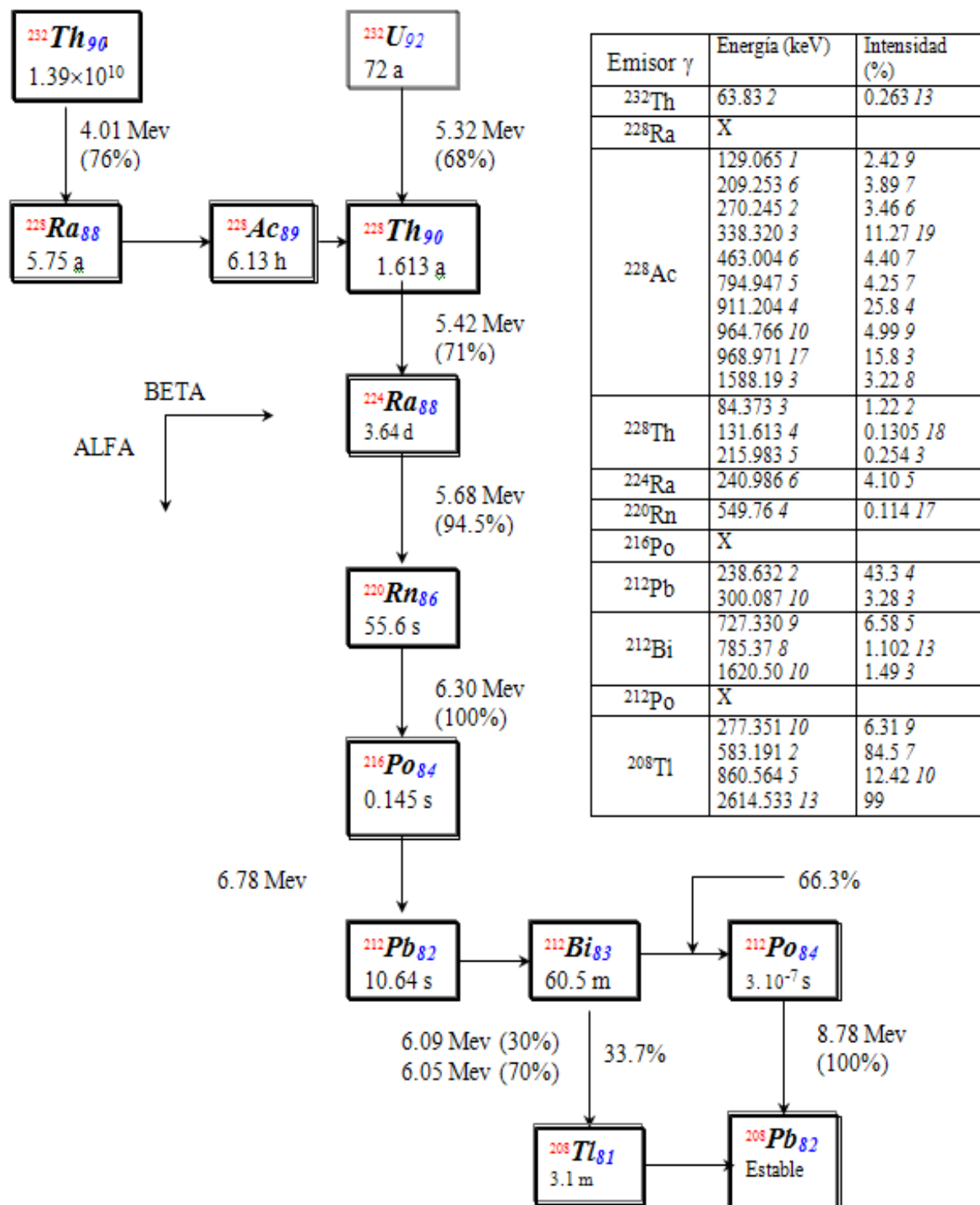


Figura A2.3 Emisiones alfa y gamma de la serie radiactiva del ^{232}Th . Para el caso de multienergéticos gamma, se han seleccionado sólo las principales emisiones. Una X significa que posee emisiones γ pero con intensidades inferiores al 0,1%. Datos procedentes de [Chu et al, 1999]

Apéndice 3. Límites de Detección y Actividad Mínima Detectable (AMD)

Un concepto muy importante en las técnicas de baja tasa de recuento (*Low level counting*) es hasta dónde podemos decir que en un isótopo se encuentra presente en una muestra o, por el contrario lo que se ha detectado ha sido fondo.

Han sido varias las propuestas realizadas en ese sentido a lo largo del desarrollo de las técnicas espectrométricas, con términos como “límite de detección” acompañados de expresiones matemáticas que lo definían. Pero a veces, estas primeras definiciones no estaban encuadradas en teorías estadísticas coherentes e incluso las definiciones matemáticas no eran muy precisas [Koch, 1960], [Altshuler et al., 1963], [Watt et Al. 1964], [Kaiser, 1965]. Esto hizo que Lloyd A. Currie, en 1968 se planteara dar cierto formalismo a estas determinaciones tras demostrar que las definiciones hasta entonces usadas, diferían hasta en tres órdenes de magnitud en su aplicación a casos reales. Hoy día, tras varias décadas desde el estudio realizado por Currie, se siguen usando sus criterios en el cálculo de este parámetro. Aunque también es cierto que hay otras definiciones válidas según las funciones de distribución con las que se trabajen (binomial, bayesiana,...).

A3.1 Límite Crítico y Límite de Detección.

Currie [Currie, 1968] definió dos conceptos fundamentales que fueron: el nivel crítico (L_C) y el límite de detección (L_D) (usado en análisis cualitativos), aunque después, otros autores definen un tercer límite (usado en análisis cuantitativos).

Vamos a considerar dos formas de abordar este problema. En un primer lugar vamos a trabajar con tasas de recuento en las medidas, moviéndonos en el ámbito de la espectrometría alfa (o beta) tal y como se lleva a cabo en [Hartwell, 1975] quien basándose en el artículo de Currie, readapta las ecuaciones para espectrometría alfa (también beta) y gamma. En segundo lugar vamos a repetir en esencia los mismos razonamientos, pero con distintos matices y trabajando con el número de cuentas (estando entonces en el marco de la espectrometría gamma) tal y como lleva a cabo el citado autor.

Supongamos que hacemos una medida de un espectro de fondo alfa. Ese espectro lo vamos a caracterizar por los siguientes parámetros:

N_B = número de cuentas en el pico de fondo de interés que ha sido medido durante un tiempo t_B

R_B = Tasa de recuento del fondo ($R_B = \frac{N_B}{t_B}$ en cpm) con desviación standard

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{R_B}{t_B}} \quad (A3.1)$$

Una consideración importante es el hecho de que lo que medimos en el laboratorio, R_B no es el valor real de lo que representa (que denotaremos por ρ_B), al que nos acercáramos tras realizar muchas veces la misma medida de un fondo (y ocurrirá lo

mismo para una muestra) así que R_B será la mejor estimación de su valor real correspondiente.

Si realizamos una segunda medida, ahora con una muestra, tendremos:

N_T = número de cuentas total en el pico de interés que ha sido medido durante un tiempo t_T

$$R_T = \text{Tasa de recuento total (muestra + fondo) con } \sigma_T = \sqrt{\frac{R_T}{t_T}} \quad (A3.2)$$

De igual manera que antes, el “valor real” de esta medida (el valor medio), se denotará como ρ_T , esto es, la “tasa real” encontrada en la medida con la muestra.

Claramente, si restamos ambas contribuciones (muestra-fondo) nos quedará:

$$R_N = \text{Tasa de recuento Neta} \Rightarrow R_N = R_T - R_B. \quad (A3.3)$$

$$\text{De la anterior ecuación se deduce que } \sigma_N = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2} \quad (A3.4)$$

Y de igual forma tendremos ahora la ρ_N representando el “valor real” de la tasa neta.

Una vez definidos los conceptos básicos, seguiremos los planteamientos dados por Currie en 1968.

La primera hipótesis será considerar una situación de medida en la que no hay “cuentas reales” netas, ($\rho_N = 0$). Suponiendo que la mejor estimación de cada “valor real” es el valor medido, podremos en este análisis sustituir ρ_N por R_N con lo que esta situación sería $R_N=0$ (o lo que es igual, $R_T=R_B$) y cuya desviación denotaremos por $\sigma_{N=0} \equiv \sigma_0$

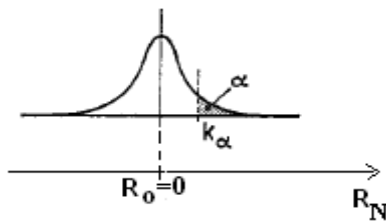


Figura A3.1. Hipótesis de partida

En esta situación cabe la posibilidad de que cometiéramos un error. Se define **error de tipo I** como aquel en el que hemos considerado actividad en una muestra cuando realmente no la hay. La probabilidad de cometer un error de este tipo se define por α .

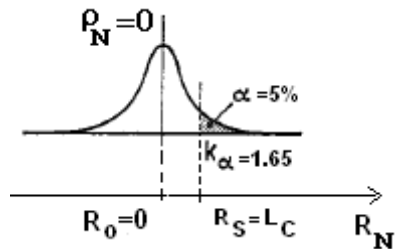
$$\alpha = \int_{K_\alpha}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{x^2}{2}\right)} dx \quad (A3.5)$$

Hemos de introducir un nuevo parámetro, K_α , como el factor que define un nivel de confianza determinado en las medidas.

Este valor se encuentra tabulado para distribuciones gaussianas. Podremos decir que: “depende del nivel de confianza que queramos, estaremos cometiendo un error con

probabilidad α de considerar una medida como procedente de la muestra cuando realmente proviene del fondo”. Si queremos que el nivel de confianza de nuestra medida sea del 95%, α valdrá un 5% (pues el área bajo la gaussiana vale la unidad, de ahí que K_α se denote en algunos textos como $K_{1-\alpha}$), así que hay un 5% de probabilidad de que estemos cometiendo un error de tipo I. Bajo estas condiciones $K_\alpha = 1.65$. Si quisiéramos, por ejemplo, cometer tan sólo un 1% de error del tipo I (es decir, un 99% de nivel de confianza) $K_\alpha = 2.33$.

En este momento se define: **Límite (o umbral) Crítico** como el valor L_C tal que, con el 95% de confianza, un valor encontrado en la medida que esté por encima de él, se corresponderá realmente con cuentas provenientes de la muestra y no del fondo (sólo el 5% podrán ser debidas a fluctuaciones estadísticas del fondo). Dicho de otro modo, los contajes realizados por encima de L_C son significativamente diferentes de cero, con el 95% del nivel de confianza.



La expresión matemática que refleja esta definición sería:

$$R_N = L_C = K_\alpha \sigma_0 \quad (\text{A3.6})$$

Figura A3.2. Representación de la definición de L_C

Operando [Hartwell, 1975] llega a que:

$$L_C = K_\alpha \frac{\sqrt{N_B}}{t_B} \sqrt{\left(\frac{t_B}{t_T} + 1\right)} \quad (\text{A3.7})$$

Si seguimos la normativa ISO [ISO, 1990], se propone la siguiente expresión para L_C :

$$L_C = K_\alpha \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T}\right)} \quad (\text{A3.8})$$

Que realmente es la misma que la ecuación (A3.7).

Para el caso de que el tiempo de medida de la muestra (t_T) y el tiempo de medida del fondo (t_B) coincidieran:

$$L_C = 2.33 \frac{\sqrt{N_B}}{t_B} \quad (\text{A3.9})$$

O dicho de otro modo, este límite establece un umbral de la actividad que, cuando sea excedido por una muestra, indicará con una confianza del 95% en sentido estadístico, que se ha detectado actividad en nuestra medida.

Consideremos ahora el caso de una medida con R_N distinto de cero y mayor que el L_C , (en concreto será $\rho_N = L_D$ que trataremos como $R_N = L_D$ con desviación $\sigma_N \equiv \sigma_D$) pero además supondremos una cierta probabilidad de cometer un **error de tipo II**, que consiste en considerar cuentas que realmente son de la muestra, como si fueran del fondo.

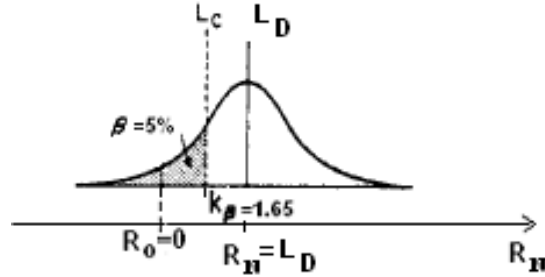


Figura A3.3 Representación de la definición de L_D y del error de tipo II

Este error también se puede conseguir con un nivel de confianza determinado. Definiremos como K_β el valor que controla ese nivel de confianza en ensayos “de una cola”, y β representa la probabilidad de cometer un error de este tipo. Entonces:

$$\beta = \int_{-\infty}^{K_\beta} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \quad (\text{A3.10})$$

Análogamente a la expresión A3.6 se define el **Límite de detección** como:

$$L_D = L_C + K_\beta \sigma_D \quad (\text{A3.11})$$

Si imponemos que $\alpha = \beta = 5\%$ (o sea, con un 95% de confianza) resulta que $K_\alpha = K_\beta = K$ y se obtiene [Hartwell, 1975]:

$$L_D = \frac{K^2}{t_T} + 2K\sigma_B \sqrt{1 + \frac{t_B}{t_T}} = \frac{1}{t_T} \left(K^2 + 2K \sqrt{N_B + \frac{N_B t_B}{t_T}} \right) \quad (\text{A3.12})$$

con
$$\sigma_D^2 = \frac{L_D}{t_T} + \frac{N_B(t_T + t_B)}{t_T t_B} \quad (\text{A3.13})$$

Encontramos ahora pequeñas diferencias en la ISO respecto de este L_D :

$$L_D = K^2 \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right) + 2K \sqrt{\frac{N_B}{t_B} \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right)} \quad (\text{A3.14})$$

Si además los tiempos se igualan ($t_B = t_T$) nos quedarían:

$$\text{Hartwell} \Rightarrow L_D = \frac{1}{t_B} (2.71 + 4.65\sqrt{N_B}) \quad (\text{A3.15})$$

$$\text{ISO} \Rightarrow L_D = \frac{1}{t_B} (5.41 + 4.65\sqrt{N_B}) \quad (\text{A3.16})$$

De aquí se desprende que toda muestra cuya actividad supere L_D será detectada con un 95% de confianza en que no estamos cometiendo un error del tipo II. ($K_\beta = 1.65$ por simetría en la gaussiana).

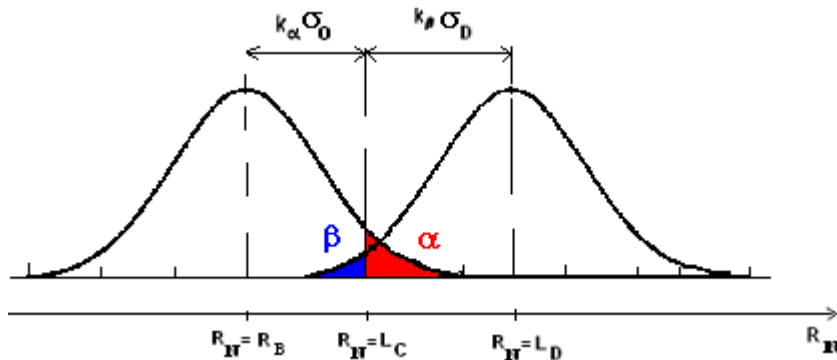


Figura A3.4. Representación de L_C y L_D considerando los dos tipos de errores con un 95% de confianza cada uno.

Así que se ha establecido un umbral de la actividad tal que, cuando es excedido por una muestra, indicará (con la confianza deseada) la presencia de material radiactivo (Límite Crítico) y se verá la “sensibilidad de un método” al establecer la cantidad mínima de material radiactivo que es detectable por dicho método (Límite de Detección). Así, Currie llama al primero (L_C) un límite “a posteriori” por ser establecido después de efectuar la medida, y a este último (L_D) un límite “a priori” establecido antes de haber realizado la medida.

Si en una medida se encuentra por encima del L_C pero por debajo del L_D se dirá que ha sido detectada la actividad de la muestra, pero no puede ser medida, dando como cota superior de esa actividad el valor de L_D .

A3.2 Límite de Determinación.

Un tercer límite, designado por L_Q , se suele usar en análisis cuantitativos. Definido como aquel límite que se obtiene al fijar la desviación estándar relativa de la medida (o que la desviación estándar debe ser una pequeña fracción del valor real). Según esto:

$$L_Q = K_Q \cdot \sigma_Q \quad (\text{A3.17})$$

Fijar la desviación estándar relativa sería fijar el cociente σ_Q / L_Q o lo que es lo mismo el parámetro $1 / K_Q$. Algunos autores encontraron aceptables valores del 10% para $1 / K_Q$. [Adams et Al, 1966]. Tras una serie de aproximaciones (y para no extendernos con la matemática), se llega a que [Currie, 1968]:

$$L_Q = K_Q \cdot \sigma_Q = K_Q \sqrt{L_Q + \sigma_0^2} \Rightarrow L_Q = \frac{K_Q^2}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4L_C^2}{K_\alpha^2 \cdot K_Q^2}} \right) \quad (\text{A3.18})$$

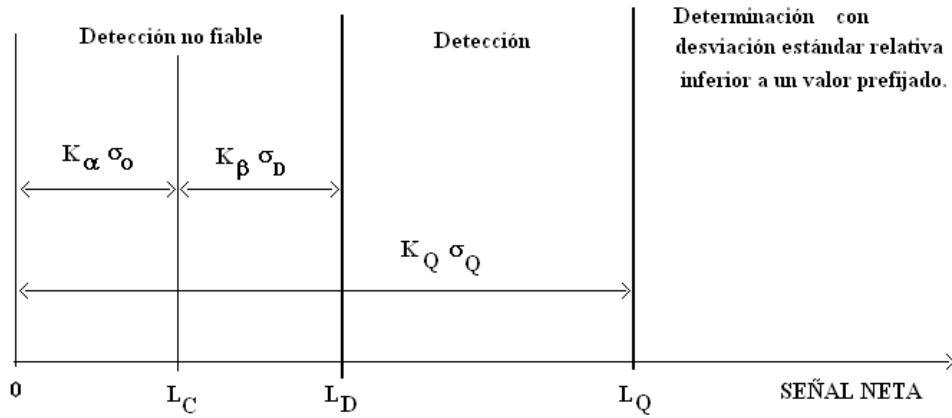


Figura A3.5. Representación de los tres límites vistos hasta el momento de una manera esquemática.

A3.3 Límites de detección en espectrometría gamma.

Las expresiones vistas anteriormente serán usadas en espectrometría alfa (también válidas para beta), pero en espectrometría gamma habría que hacer alguna corrección. Básicamente se trata de que el concepto de “fondo” está bien definido para la espectrometría alfa o beta, pero cuando hablamos de gammas, el fondo debido al Compton será distinto para cada muestra, debiendo diferenciar entre el “fondo” del laboratorio, y el “fondo” en la medida de la muestra.

A partir de ahora, el tratamiento de las magnitudes no serán tasas, sino cuentas, con lo que para operar con ellas, es necesario que estén normalizadas al mismo tiempo de medida, bien porque se mida la muestra el mismo tiempo que el fondo, bien porque se aplique por un factor de corrección de tiempos entre ambas medidas.

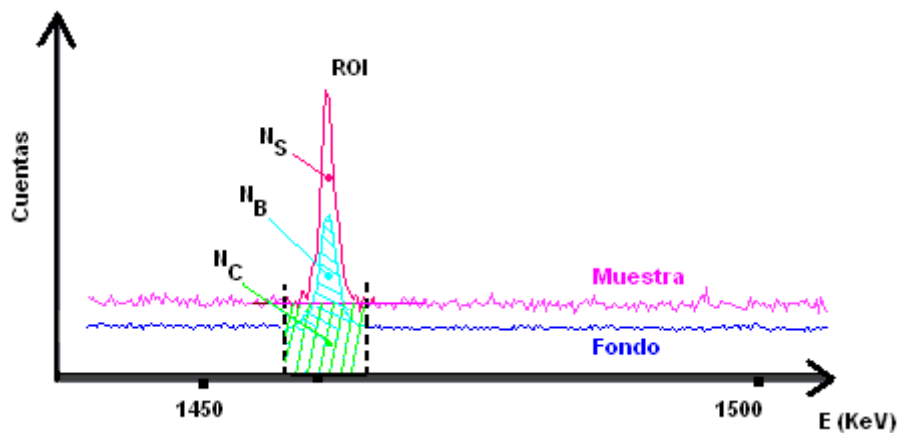


Figura A3.6. Representación de las distintas componentes presentes en un fotopico gamma. Se superponen un espectro de fondo (azul) con una medida con muestra (rosa).

Blanco: área de interés (Region Of Interest, ROI) correspondiente al fotopico detectado en la medida sin muestra (medida de fondo). Denotaremos por N_B el número de cuentas netas del fotopico de fondo al que se le ha restado su propio fondo Compton, denotamos su desviación estándar por σ_B y el tiempo de medida por t_B . También N_{TB} será la medida del área total del blanco en el ROI de interés.

Fondo Compton: área bajo el fotopico medido con la muestra en el detector. El número de cuentas en este área se denotará por N_C con una desviación σ_C y un tiempo de medida de la muestra t_T .

Área total: Es la integral del ROI en la medida de la muestra, de parámetros N_T , σ_T y t_T .

Área neta: Es el área del fotopico debida sólo a la actividad de interés de valor:

$$N_S = (N_T - N_C)_{muestra} - N_B \quad (A3.19)$$

y su desviación estándar
$$\sigma_S = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2} \quad (A3.20)$$

Una consideración importante es el hecho de que lo que medimos en el laboratorio, N_S no es el valor real de lo que representa (que denotaremos por v_S), al que nos acercáramos tras realizar muchas veces la misma medida de una muestra. N_S (y ocurrirá lo mismo para N_B con v_B , N_C con v_C ) será la mejor estimación de su valor real correspondiente.

Usando las ecuaciones A3.6 de L_C y A3.11 de L_D expresamos:

$$l_C = K\sigma_0 \quad (A3.21)$$

$$l_D = l_C + K\sigma_D \quad (A3.22)$$

donde se ha cambiado la notación de las mayúsculas a minúsculas para recordar que estamos operando con cuentas y no con tasas.

Tras una serie de aproximaciones [Hartwell, 1975] se llega a que:

$$\left. \begin{aligned} L_C &= \frac{l_C}{t_T} = \frac{K\sqrt{N_C + N_B + \sigma_C^2 + \sigma_B^2}}{t_T} = \frac{K\sqrt{2}}{t_T} \sqrt{N_{TB} + N_C} \\ L_D &= \frac{l_D}{t_T} = \frac{K^2 + 2l_C}{t_T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \quad (A3.23)$$

$$\Rightarrow L_D = \frac{K^2 + 2K\sqrt{2(N_{TB} + N_C)}}{t_T}$$

Esencialmente, la diferencia que se presenta en gamma respecto de los cálculos que se realizan para alfa o beta radica en que ahora aparece una contribución no sólo del blanco o fondo del laboratorio, sino que aparece el fondo Compton de la muestra, que será distinto para cada una, y por lo tanto los límites de detección para un mismo

elemento diferirán de una muestra a otra, circunstancia que no ocurre en espectrometría alfa.

A3.4 Actividad Mínima Detectable.

Una vez definido el concepto de límite de detección, señalamos el término que usaremos para dar los valores mínimos en las actividades detectables. No es más que la transformación de aquellos en unidades adecuadas como son el Bq/kg o el Bq/l de forma que al comparar con la actividad estimada en la muestra, sepamos si nuestro sistema de medida es o no adecuado.

Una definición “general” del AMD sería [Genie 2000, 2004]:

$$AMD = \frac{L_D}{I \cdot \varepsilon \cdot t \cdot V \cdot \prod_{i=1}^n C_i} \quad (A3.24)$$

con $i=1, \dots, n$ recogiendo diversos factores. Donde:

El valor L_D sería el específico que le corresponda bien para alfas, bien para gammas (además, según la interpretación seguida: Hartwell, ISO, también habrá pequeñas variaciones entre sí). Se expresará en cuentas.

I , se expresa en tantos por uno y recoge la probabilidad de emisión del radionúclido de interés (con valores cercanos al 100% en el caso de los emisores alfa, y para gammas valores muy distintos según el emisor que se considere).

ε , se expresa en tantos por uno y representa la eficiencia de recuento.

t , se expresa en segundos y es el tiempo de medida (suponiendo que muestra y fondo se han medido el mismo tiempo, o de lo contrario se añadiría un factor de normalización entre ambas medidas).

V , representaría bien la masa en kg, bien el volumen en litros, en el caso de que quisiéramos un resultado del AMD por unidad de masa o volumen. De lo contrario se expresaría como la unidad.

Bajo C_i se encierran varios factores que en un momento determinado pueden ser relevantes:

C_1 = Rendimiento químico. En espectrometría alfa es un parámetro relevante, se expresa en tantos por uno. En espectrometría gamma, al no existir normalmente pretratamiento en las muestras, este factor suele valer la unidad.

C_2 = factor de corrección por decaimiento del radionúclido desde que se obtiene la muestra hasta que es medido. Se estima en $e^{\left(\frac{t_d \ln 2}{T_{1/2}}\right)}$ donde t_d es ese tiempo transcurrido, $T_{1/2}$ es el período de semidesintegración del radionúclido, e irá en las mismas unidades que t_d .

C_3 = factor de corrección por decaimiento del radionúclido durante la medida que obedecería al factor: $C_C = \frac{T_{1/2}}{t_c \text{Ln}2} \left(1 - e^{-\left(\frac{t_c \text{Ln}2}{T_{1/2}}\right)} \right)$. Con t_c el tiempo real de la medida sin corregir por el tiempo muerto que pudiese haber tenido el sistema de detección.

C_4 , en caso por ejemplo de filtros, donde existe un tiempo de recolección de la muestra, o en el caso de un tiempo de irradiación de una muestra (este último poco común en el ámbito de la radiactividad ambiental) habría que añadir otro factor más.

C_5 , factores de conversión de masas o volúmenes como procesos de dilución de muestra, o de secado de material,.....

Normalmente el C_2 y C_3 suelen ser despreciables, ya que en muchos casos los $T_{1/2}$ son grandes en comparación con los tiempos puestos en juego en esas correcciones.

Las expresiones para la AMD (sin factores de corrección por decaimiento de la muestra) quedarían en espectrometría alfa como:

Según Hartwell, usando las expresiones A3.24 y A3.12:

$$AMD)_{Hartwell} = \frac{L_D}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1} = \frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} \left(K^2 + 2K \sqrt{N_B + \frac{N_B \cdot t_B}{t_T}} \right) \quad (A3.25)$$

Según la normativa ISO, usando las expresiones A3.24 y A3.14:

$$AMD)_{ISO} = \frac{L_D}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1} = \frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1} \left[K^2 \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right) + 2K \sqrt{\frac{N_B}{t_B} \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right)} \right] \quad (A3.26)$$

Y para espectrometría gamma, usando A3.24 y A3.23:

$$MDA)_\gamma = \frac{l_D}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon} = \frac{(K^2 + 2l_C)}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon} = \frac{(K^2 + 2K \sqrt{2} \sqrt{N_{TB} + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon} \quad (A3.27)$$

donde hay que tener la precaución de que N_{TB} que es del fondo, esté normalizado al tiempo de medida de la muestra, t_T . Si introducimos a posteriori ese factor:

$$AMD)_\gamma = \frac{(K^2 + 2K \sqrt{2} \sqrt{N_{TB} \left(\frac{t_T}{t_B} \right) + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon} \quad (A3.28)$$

Espectrometría α	Con 95% de confianza (K=1.645)	Con 99% de confianza (K=2.326)	95% de confianza y tiempos iguales
$MDA)_{Hartwell}$ (Bq)	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} \left(2.71 + 3.29 \sqrt{N_B + \frac{N_B \cdot t_B}{t_T}} \right)$	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} \left(5.41 + 4.65 \sqrt{N_B + \frac{N_B \cdot t_B}{t_T}} \right)$	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} (2.71 + 4.65 \sqrt{N_B})$
$MDA)_{ISO}$ (Bq)	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1} \left[2.71 \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right) + 3.29 \sqrt{\frac{N_B}{t_B} \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right)} \right]$	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1} \left[5.41 \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right) + 4.65 \sqrt{\frac{N_B}{t_B} \left(\frac{1}{t_B} + \frac{1}{t_T} \right)} \right]$	$\frac{1}{I \cdot \varepsilon \cdot C_1 \cdot t_T} (5.41 + 4.65 \sqrt{N_B})$
Espectrometría γ			
$MDA)_\gamma$ (Bq)	$\frac{(2.71 + 4.65 \sqrt{N_{TB} \left(\frac{t_T}{t_B} \right) + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon}$	$\frac{(5.41 + 6.58 \sqrt{N_{TB} \left(\frac{t_T}{t_B} \right) + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon}$	$\frac{(2.71 + 4.65 \sqrt{N_{TB} + N_C})}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon}$

Tabla A3.1 Expresiones útiles en el cálculo de actividades mínimas detectables (MDA) según las condiciones de medida.

Apéndice 4. Procedimientos radioquímicos (U, Th y Po)

Los procedimientos radioquímicos aplicados en espectrometría alfa que se describen en este apartado son procesos secuenciales en tres etapas:

- Etapa de extracción o preconcentración.
- Separación y purificación de los elementos químicos de interés
- Preparación de la fuente final para medida por espectrometría alfa .

Dependiendo del tipo de matriz que se tenga (sólida orgánica o inorgánica, líquida...) se aplicará un procedimiento distinto en esa primera etapa de extracción. Las etapas b) y c) serán ya comunes independientemente de la matriz de partida. En cuanto a la separación y purificación, en esta tesis se han usados dos técnicas distintas: inicialmente y debido a la amplia experiencia en nuestro grupo de investigación, mediante extracción solvente líquido-líquido con Tributillfosfato (TBP) [Martínez-Aguirre, 1991] y, más recientemente [Lehritane, 2012], mediante extracción cromatográfica con resinas UTEVA. Describamos a continuación cada una de las tres etapas con cierto detalle.

A) Etapa de preconcentración

El objetivo de esta primera etapa de preconcentración, es reducir el volumen de la muestra a la vez que se eliminan ciertas sales y otros elementos que interfieren con los que nos interesan. Dependiendo de la matriz de partida que tengamos, esta primera etapa también presenta variantes según se aplique a matrices líquidas (aguas o muestras que ya estén en disolución), suelos, sedimentos o materiales orgánicos.

PRECONCENTRACIÓN en líquidos	
PROCESO	DESCRIPCIÓN
	Partimos de 1 litro de agua o en su caso del volumen disponible en disolución.
Filtrado.	Se filtra el líquido con un filtro de 45µm para evitar partículas en suspensión.
Trazado.	Se añade una cantidad conocida de ^{232}U , ^{229}Th y ^{209}Po como trazadores.
Adición del portador de hierro.	A una temperatura templada (~30°C), se añaden 2 mL de la disolución portadora de Fe^{3+} .
Cambio de pH y precipitación de actínidos.	Se agrega amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8,5 para conseguir que precipiten los actínidos.
Centrifugado.	Se vierte en tubos de centrífuga la solución con su precipitado, y se tiene 10 minutos a 4500 rpm para lograr la completa separación del precipitado y el sobrenadante.
Secado del precipitado.	Se elimina el sobrenadante y se deja secando la parte sólida precipitada en un foco o estufa (de 1 a 12 horas).
Fin del proceso de preconcentración.	El precipitado se disuelve en 10 mL de HNO_3 (8M).

Tabla A4.1. Procedimiento de preconcentración en líquidos [Absi, 2005]

Las formas más comunes de preconcentración en su aplicación a muestras líquidas son la evaporación y la coprecipitación. Nosotros hemos optado por la más utilizada para la concentración de los actínidos en muestras acuosas, que es la coprecipitación con hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Holm y Fukai, 1976 y 1977] readaptado para obtener en la misma secuencia U y Th [Bolivar, 1995]. Estas variantes se detallan en la Tabla A4.1 en caso de líquidos, Tabla A4.2 para matrices sólidas inorgánicas y la A4.3 en matrices orgánicas. Los procesos para matrices sólidas inorgánicas (suelos, sedimentos, y otras matrices inorgánicas) tienen una etapa previa de calcinación y ataque ácido hasta conseguir su disolución. En este punto, una vez disuelta la muestra, se aplica el procedimiento mostrado en la Tabla A4.1 para las muestras líquidas con la única diferencia de que el trazado se realiza tras la calcinación y antes del comienzo del ataque ácido.

PRECONCENTRACIÓN en matrices sólidas inorgánicas	
PROCESO	DESCRIPCIÓN
Calcinación.	Se toma 1 gramo de muestra y se calcina a 600 °C durante un día. Primero se sube la temperatura hasta los 200 °C, tras dos horas se sube hasta los 400 °C y dos horas más tarde, se eleva hasta los 600 °C permaneciendo a esa temperatura las 20 horas restantes.
Trazado.	Una vez enfriada la muestra, se añade una cantidad conocida de ^{232}U y ^{229}Th como trazadores.
Inicio del ataque ácido.	Se añaden 45 mL de agua regia a la muestra calcinada y se deja agitando a 50 °C unas 4 horas como mínimo.
H_2O_2	Se añaden 12 mL de peróxido de hidrógeno gota a gota
HNO_3 Concentrado.	Se añaden 45 mL de HNO_3 concentrado y se deja agitándose durante 12 horas sin calentar.
HNO_3 (8M) Fin del ataque.	Se añaden 30 mL de HNO_3 8M.
Filtrado.	Se filtra la solución con un filtro de tamaño de poro de 45 μm .
Evaporación.	Se evapora el filtrado hasta un volumen de 10 mL para luego completar con agua destilada hasta los 50 mL.
Adición del portador de hierro.	A una temperatura templada, se añaden 2 mL de la disolución portadora de Fe^{3+} a la solución de 50 mL.
Cambio de pH y precipitación de actínidos.	Se agrega amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8,5 para conseguir que precipiten los actínidos.
Centrifugado.	Se vierte en tubos de centrifuga la solución con su precipitado, y se tiene 10 minutos a 4500 rpm para lograr la completa separación del precipitado y el sobrenadante.
Secado del precipitado.	Se elimina el sobrenadante y se deja secando la parte sólida precipitada en un foco o estufa (de 1 a 12 horas).
Fin del proceso de preconcentración.	El precipitado se disuelve en 10 mL de HNO_3 (8M).

Tabla A4.2. Procedimiento de preconcentración en suelos o sedimentos [Absi, 2005]

Las Tablas A4.2 y A4.3 son válidas para isótopos de U y Th, pero no para Po. Pérdidas a partir de 100°C por evaporación/volatilización ya comentadas en el capítulo 4 hacen que no podamos aplicar procesos de calcinación si queremos determinar este elemento.

PRECONCENTRACIÓN en matrices orgánicas	
PROCESO	DESCRIPCIÓN
Calcinación.	Necesitamos una cantidad tal que, tras su calcinación, genere aproximadamente 10 g de cenizas de muestra. Si partimos de muestras vegetales, 100 g sería una cantidad adecuada de partida. Se calcina a 600° C. Primero se sube la temperatura hasta los 200 °C, tras dos horas se sube hasta los 400 °C y dos horas más tarde, se eleva hasta los 600 °C permaneciendo a esa temperatura las 20 horas restantes.
Trazado.	Una vez enfriada la muestra, se añade una cantidad conocida de ²³² U y ²²⁹ Th como trazadores.
Inicio de la digestión.	Se añaden 50 mL de HNO ₃ (8M) a la muestra calcinada y se deja agitando a 50°C unas 4 horas como mínimo.
HNO ₃ (8M) + H ₂ O ₂	Se aumenta la temperatura hasta 80-90°C se espera hasta que el volumen sea de unos 30 mL y se añaden 5 mL de peróxido en gotas. Se añaden 10 mL de HNO ₃ (8M) y se espera hasta que el volumen sea de nuevo de 30 mL. Se repite dos veces más este proceso (tres veces en total).
Fin de la digestión.	Tras evaporarse por tercera vez hasta los 30 mL, se agregan 20 mL de HNO ₃ (8M) y se deja agitando la muestra durante 12 horas a temperatura ambiente.
Filtrado.	Se filtra la solución con un filtro de 45µm de tamaño de poro.
Evaporación.	Se evapora el filtrado hasta un volumen de 10 mL para luego completar con agua destilada hasta los 50 mL.
Adición del portador de hierro.	A una temperatura templada, se añaden 2 mL de la disolución portadora de Fe ³⁺ .
Cambio de pH y precipitación de actínidos.	Se agrega amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8,5 para conseguir que precipiten los actínidos.
Centrifugado.	Se vierte en tubos de centrifuga la solución con su precipitado, y se tiene 10 minutos a 4500 rpm para lograr la completa separación del precipitado y el sobrenadante.
Secado.	Se elimina el sobrenadante y se deja secando la fracción precipitada en un foco o estufa (de 1 a 12 horas).
Fin del proceso de preconcentración.	El precipitado se disuelve en 10 mL de HNO ₃ (8M).

Tabla A4.3. Procedimiento de preconcentración en matrices orgánicas.

Así que, la preconcentración en matrices orgánicas e inorgánicas en el caso del Po, se ha llevado a cabo sin el proceso de calcinación inicial. No obstante, desde mayo de 2010 la digestión mediante microondas en atmósfera cerrada donde se garantiza que no hay pérdida de ese elemento sustituye al proceso anterior en nuestro laboratorio.

Una vez aplicada la primera etapa, ya tenemos los elementos que nos interesan (además de otros elementos interferentes como el Pb o el Ra), en una disolución de 10 mL en medio nítrico. El siguiente paso es la extracción selectiva de nuestros elementos de interés, aplicando para ello un proceso de extracción solvente (extracción líquido-líquido) con TBP (Tributilfosfato) o, mediante extracción cromatográfica mediante resinas UTEVA. Una descripción gráfica de ambos procesos se encuentran en las Figuras A4.1 y A4.2 respectivamente.

B) Separación y purificación

B.1 Mediante TBP

Una descripción más detallada de esta parte del proceso se puede encontrar en [Martínez-Aguirre, 1991]. En esta memoria únicamente se muestra de una forma gráfica en la Figura A4.1.

La fracción que contiene el Uranio se obtiene en una fase acuosa y pasa directamente a la fase final de obtención de la fuente de medida mediante electrodeposición. El Torio, extraído en medio clorhídrico 1,5 M, requiere de otra fase de purificación cuya puesta a punto fue llevada a cabo por [Bolívar, 1995] y que se resume en la Tabla A4.4.

B.2 Mediante UTEVA

En este trabajo se ha usado también la técnica de extracción cromatográfica que se fundamenta en la utilización de las resinas suministradas por TRISKEM (antes Eichrom Europe) para la separación de los actínidos. Dicha técnica fue puesta a punto en nuestro grupo por [Lehritane 2012] partiendo del método propuesto por [Pilvio y Bickel, 2000].

Dicho procedimiento se basa en disolver el precipitado de Fe obtenido en la etapa previa de preconcentración en 5 mL de HNO₃ 3M, pasando posteriormente la solución resultante por una columna UTEVA®. Dichas columnas (de 2 mL con tamaño de partícula 100-150 µm), son facilitadas por el fabricante ya listas para su uso, y sólo necesitan ser drenadas (vienen en medio HNO₃ 0,1M) antes de proceder a la adición de la muestra en disolución. Una vez pasada la solución que contiene la muestra por la columna, se procede al lavado de la misma con 10 mL de HNO₃ 3M. Terminado el proceso de lavado, se procede en primer lugar a la extracción del Th, pasándose para ello 4 mL de HCl 9 M por la columna seguidos por otros 20 mL de HCl 5 M. Posteriormente se procede a la extracción del U pasando 10 mL de HCl 0,01M por la columna. El proceso de separación secuencial descrito se esquematiza en la Figura A4.2

Las disolución de 24 mL (4 mL HCl 9M y 20 mL HCl 5 M) que contiene el Th y la disolución de 10 mL (HCl 0,01M) que contiene el U se evaporan finalmente a sequedad, procediéndose a aplicarle a cada una de ellas el método de electrodeposición descrito a continuación.

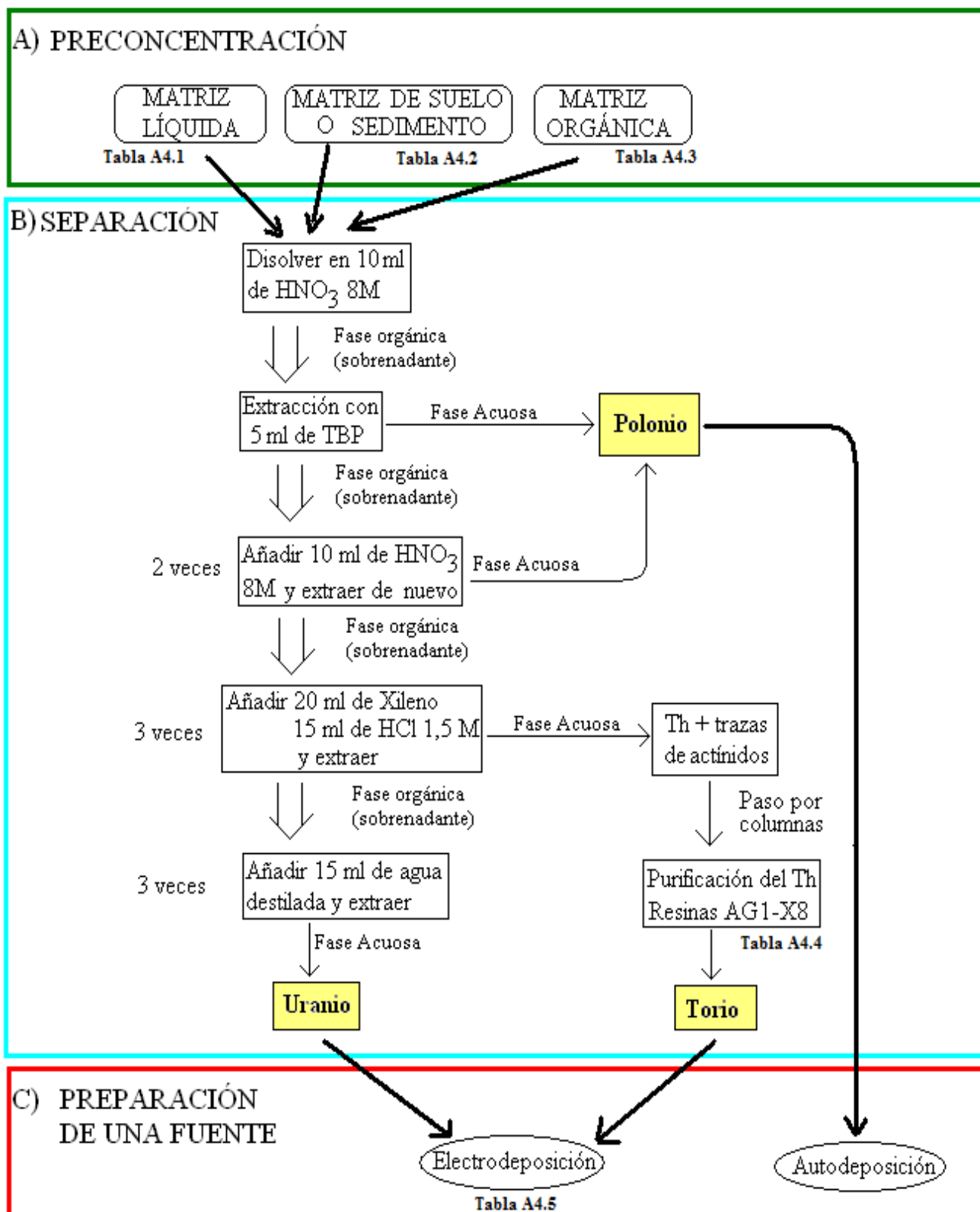


Figura A4.1. Descripción del proceso de radioquímica seguido en este trabajo mostrando en detalle la fase de separación mediante TBP.

Purificación de Torio.	
PROCESO	DESCRIPCIÓN
Fase acuosa.	La fracción que contiene el Th procedente de la separación por extracción solvente está formada por 45 mL de HCl 1,5 M.
Preparación de la resina de intercambio iónico.	Se prepara una columna con diámetro aproximado de 1 cm y se añade una altura de 10 cm de resina AG1-X8 (aproximadamente 7 g de resina) que será acondicionada a medio nítrico haciendo pasar por ella 20 mL de HNO ₃ 8M.
Cambio de la muestra de medio clorhídrico a nítrico.	Comenzamos evaporando a sequedad la solución que contiene el Th, disolviendo posteriormente el residuo seco en 10 mL de HNO ₃ 8M.
Paso de la muestra por la columna y eliminación del posible U que quedase.	Se pasan estos 10 mL sobre la resina ya acondicionada . Se lava el vaso con otros 10 mL de HNO ₃ 8M y se pasan nuevamente por la columna. En caso de altas concentraciones de U en la muestra se puede lavar por tercera vez la columna con nítrico para mejorar la eliminación del U que pudiese haber quedado en la columna [Korkisch et al. 1976].
Extracción del Th, fin de separación.	Para eluir el Th se lava la columna con 40 mL de HCl 9M.

Tabla A4.4. Descripción del proceso de purificación del Torio [Bolívar, 1995]

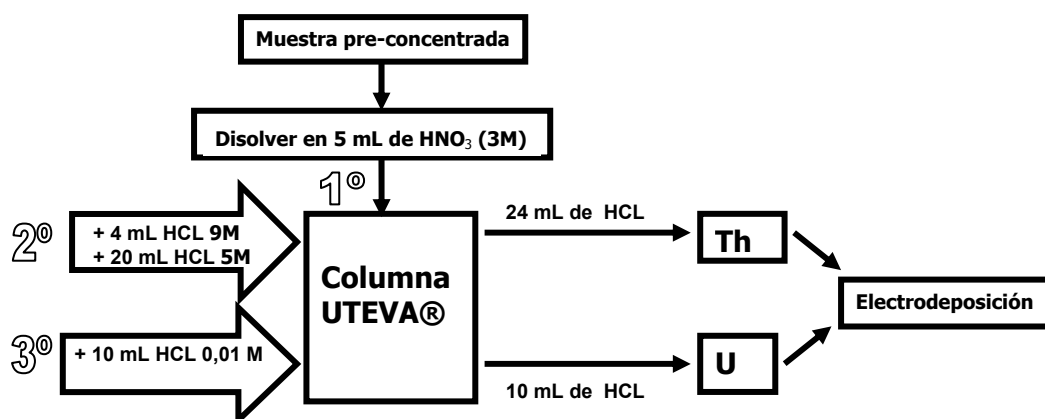


Figura A4.2 Separación secuencial de U y Th mediante UTEVA

En cuanto al Po, en lugar de la electrodeposición, dada la afinidad de este elemento a autodepositarse cuantitativamente sobre ciertas superficies metálicas (Ag, Cu) desde soluciones ácidas, se aplica el procedimiento según [García-Orellana et al 2002] y que se resumen en la Tabla A4.6

C) Preparación de la fuente a medir

Dada la naturaleza de la propia radiación alfa, la utilización de un sistema espectrométrico para la su medida hace necesario minimizar los posibles efectos de autoabsorción que tendrían lugar en la propia fuente radiactiva. Para ello se requiere que el depósito radiactivo en la fuente tenga el menor espesor másico posible. Por ello las

fuentes conteniendo a los radionucleidos de U y de Th se obtendrán mediante el proceso de electrodeposición. El método que hemos empleado para la electrodeposición de uranio y del torio se basa en el que describe Hallstadius [Hallstadius, 1984]. Un esquema detallado del proceso se muestra en la Tabla A4.5.

Proceso de electrodeposición (U y Th)
Las fracciones de U y Th se evaporan a sequedad con la precaución de añadir 1 mL de Na ₂ SO ₄ cuando apenas queden 1-2 mL de líquido.
Se añaden 300µl de H ₂ SO ₄ concentrado, además de 4 mL de agua destilada que redisolven la fracción desecada en el paso previo.
Se añaden unas gotas de indicador azul de timol adquiriendo una coloración rosácea.
Se cambia el pH de la solución mediante vapores de amoníaco hasta que lleguemos a un pH 2,2 aproximadamente.
Se deposita la solución en la celda de electrodeposición.
Se lava el vaso con 5 mL de H ₂ SO ₄ al 1% (repartidos en dos veces de 2,5 mL cada una) para recoger los restos que puedan quedar en el vaso.
Se añaden estos 5 mL a la celda volviendo a tomar color rosado, por lo que hay que repetir el proceso de ajuste de pH con vapor de amoníaco.
Se coloca el ánodo de platino a la distancia adecuada y se inicia el proceso de electrodeposición a la intensidad y tiempos que se correspondan: 1,2 A y 60 minutos para U y 120 minutos para Th.
Justo 1 minuto antes de que termine el tiempo marcado, se añade 1 mL de amoníaco a la solución que evita la redisolución de los isótopos al interrumpir la corriente.

Tabla A4.5. Descripción del proceso de electrodeposición de U y Th.

Proceso de autodeposición (Po)
Partimos de una disolución que contiene el Po en medio HNO ₃ . Como la autodeposición se llevará a cabo sobre una plancheta de Ag que podría ser atacada por el HNO ₃ , se procede al cambio en medio HCl [Flynn, 1968]
La fracción de Po en medio nítrico se evapora a sequedad.
Se añaden 20-30 mL de HCl 2M y se lleva de nuevo a sequedad
Se añaden 30-40 mL de HCl 2M
Como se sabe que el Fe ⁺³ interfiere con los isótopos de Po, se añaden entre 0.05 y 0.2g de ácido ascórbico para reducirlo [Blanchard, 1966], [Martin y Blanchard, 1969]
Se lleva la disolución a 60 °C y se sitúa en el fondo una plancheta de Ag con un imán agitador
Se mantiene agitando la disolución durante 4 horas y tras ese tiempo se saca y se seca la plancheta

Tabla A4.6. Descripción del proceso de autodeposición de Po.

Apéndice 5. Reactivos y protocolos del digestor Multiwave 3000

Comenzamos exponiendo aquí las propiedades de distintos reactivos (Tabla A6.1) usados en esta tesis y su comportamiento con los cambios de presión que ocurren en atmósfera cerrada en el microondas, según datos facilitados por el fabricante del equipo.

Reactivo, concentración o proporciones	Propiedades
HNO ₃ concentrado 65%-68%	Punto de ebullición a presión constante de 120°C. Bajo 5 bares puede alcanzar los 176°C aumentando su potencial de oxidación. Puede oxidar sustancias tanto orgánicas como inorgánicas. También metales y aleaciones transformándolas en nitratos que son solubles en agua. Algunos metales como Au, Pt, Nb, Ta y Zr no pueden ser disueltos mientras que Al y Cr son insolubles. Puede disolver la mayoría de los sulfatos.
HCl Concentrado 37%-38%	Punto de ebullición a presión constante de 108°C. Bajo 7 bares alcanza los 140°C. No es oxidante, por lo que no puede usarse para la digestión de sustancias orgánicas. Bajo altas presiones y temperaturas puede reaccionar con muchos silicatos y algunos óxidos insolubles, sulfatos y fluoruros generando sales solubles. Tiene un uso más amplio cuando se usa conjuntamente con HNO ₃ .
H ₂ O ₂ 30%	Punto de ebullición a 106,5°C. Su capacidad oxidante aumenta con el aumento de la acidez del medio. Puede generar oxígeno altamente reactivo que daña sustancias orgánicas. Debe ser usado conjuntamente con otros ácidos para disgregar completamente sustancias orgánicas. Se añade tras el HNO ₃ para comidas, o tras HCl o HF en la descomposición de sustancias inorgánicas como minerales, rocas, aleaciones...
HF 38%	Punto de ebullición a presión constante de 112°C. Bajo 8 bares alcanza los 180°C de forma que puede hacer volátiles de forma eficiente los silicatos formando SiF ₄ y retener otros elementos. La combinación con otros ácidos previene que otros elementos de interés formen silicatos.
H ₂ SO ₄ 98%	Puede derretir los viales de PTFE pues su punto de ebullición es de 338°C mientras los viales no deben superar los 250°C. Suele ser usado conjuntamente con HNO ₃ o H ₃ PO ₄ .
Agua regia HCl:HNO ₃ 3:1 (inversa 1:3)	Punto de ebullición a 112°C que sube hasta 145°C a 7 bares. Oxidante muy eficiente que disuelve muchos metales y aleaciones. Separa metales (capas externas) de la matriz silícea (core) pero no puede disolverla por completo. A veces, invirtiendo las proporciones (agua regia inversa o agua regia Lefort) se usa para disolver óxidos de azufre y pirita.
HNO ₃ + HF 1:5 o 1:1	Solvente eficiente para metales insolubles y materiales con alta fracción de Si. Disuelve metales insolubles como Ti, Nb, Zr, Hf, W, Sn y sus aleaciones además de silicatos, boratos, minerales de W y cenizas
HNO ₃ + HCl+ HF	Agua Regia+HF para la digestión de aleaciones, rocas, silicatos, cenizas de carbón, fibras de vidrio, arcillas, cerámicas, etc...
H ₃ BO ₃ (saturado) 4%	Útil para las reacciones de coordinación con los iones de F. Usado en proporciones 6 a 1 en relación al HF en un tipo de reacción química denominada complejación.

TablaA5.1 Reactivos usados en digestiones en atmósfera cerrada bajo microondas.

La casa Anton Paar es la fabricante del Multiwave 3000 y suministra conjuntamente una amplia biblioteca de protocolos según el tipo de muestra que se quiera tratar. Tanto

procesos de digestión incompleta (leaching) como digestiones totales. Todos estos procedimientos son específicos para el rotor XF100 de nuestro laboratorio y se caracterizan por tener tres etapas la mayoría de ellos. Una primera etapa de rampa de subida, con tasa constante, hasta un valor determinado de potencia. Una segunda etapa de “mantenimiento” en la que la potencia permanece estable (teóricamente, pues los sensores de presión y temperatura harán que baje en caso de llegar a valores límite) y por último, ya a potencia cero, una tercera etapa de ventilación en la que un sistema extra de ventilación hace circular un flujo elevado de aire que refrigera las celdas de reacción para que se pueda acceder a ellas en unos minutos.

A5.1 Digestión completa de ilmenita

Las muestras de ilmenita han sido tratadas con un procedimiento validado por el fabricante en Rutilo y se detalla en la tabla A6.2

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivos para 0.2g de muestra en cada liner:
1-rampa de subida	10	0-800/1200	2 mL HNO ₃ 2 mL HCl 4mL HF
2-mantenimiento	30	800/1200	
3-enfriamiento	20	0	

Tabla A5.2 Protocolo programado en el digestor para las muestras de ilmenita

En principio el rotor admite 8 celdas de reacción, pero en ocasiones, puede ser deseable trabajar sólo con 4 de ellas. Así que dependiendo del número con el que se trabaja, la potencia que aplica el magnetrón será de 800 W o 1200W respectivamente. En la figura A6.1 se muestran dos fotografías de la pantalla del sistema digestor donde se puede apreciar el protocolo para 8 y 4 celdas además de observarse cómo el sistema se “autoregula” en cuanto a la aplicación de potencia según el sensor de presión se sitúa cercano a los 60 bares de presión.

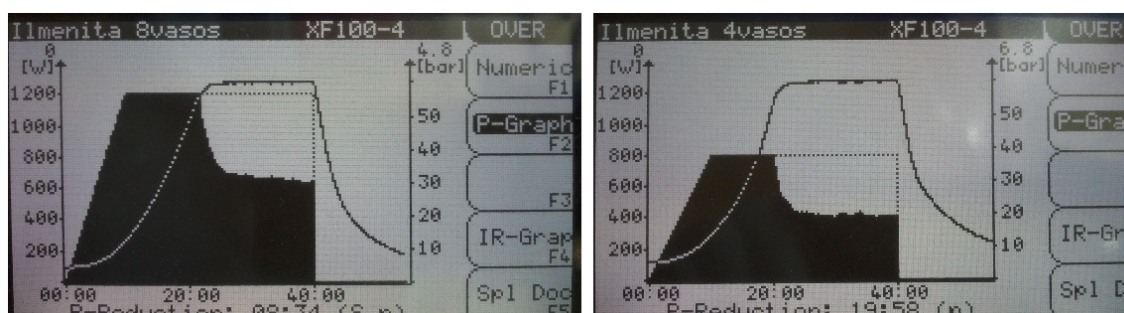
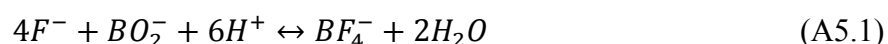


Figura A5.1 Variación de potencia y presión en el sistema digestor para digestión de ilmenita en 8 celdas (izquierda) y 4 celdas (derecha) tras finalizar sendos procesos.

Después del minuto 40 se ve como la potencia cae a cero y comienza el proceso de ventilación que hace que la presión baje por debajo de los 10 bares. El digestor sigue en modo ventilación si, pasados los 20 minutos de la etapa 3 la presión y temperatura no están en valores de 1 bar y con temperatura por debajo de 50 °C en cada celda digestora.

A5.2 Complejación

En aquellas digestiones donde se ha usado HF buscando disolver completamente la muestra, se hace necesario un segundo proceso denominado *complejación* que se lleva a cabo con H₃BO₃ (Tabla A6.3). En las reacciones de coordinación con complejos existe un catión metálico central que se une con aniones cuyos electrones libres actúan como bases de Lewis y se unen covalentemente al catión metálico. En estos casos, el metal se conoce como *complejo* y quien aporta los electrones, *acomplejante* o *ligante*. En el caso del fluorhídrico y bórico, este último reacciona con el primero inhibiendo su acción como complejante. La adición de bórico neutraliza la acción enmascarante de los fluoruros por formación del complejo BF₄⁻ según la reacción:



Esta reacción tiene diversas aplicaciones, por ejemplo un metal que estuviera presente en una muestra como el Sn no precipitaría en presencia de fluoruros por la formación del complejo SnF₆⁻, pero la precipitación es rápida si se añade bórico.

En este proceso, se usarán 6 mL de H₃BO₃ por cada mL de HF usado en la primera digestión.

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivo en cada liner:
1-rampa de subida	No	0	24 mL H ₃ BO ₃
2-mantenimiento	30	800	
3-enfriamiento	20	0	

Tabla A5.3 Protocolo programado en el digestor para la complejación del HF con Bórico.

A5.3 Cleaning

Cada digestión, va seguida de un proceso de limpieza/descontaminación de las celdas de reacción (cleaning), que deja el sistema listo para su posterior uso. Tras este proceso, se enjuagan los liners con agua destilada y se dejan secando 24 H en estufa a 45°C.

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivo en cada liner:
1-rampa de subida	5	0-1100	4 mL HNO ₃ 4 mL H ₂ O
2-mantenimiento	15	1100	
3-enfriamiento	20	0	

Tabla A5.4 Protocolo en la descontaminación de los liners del rotor

A5.4 Digestión completa del plomo de los blindajes de los detectores

Dentro de la bibliografía que incorpora el sistema digestor, en la categoría de metales, existen procedimientos para multitud de aleaciones. En concreto, para Pb, hay 4. Aplicamos la que viene predeterminada cuando la muestra es sólo Pb, y nos permite entre 200-600 µg de muestra por celda de reacción.

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivo en cada liner:
1-rampa de subida	10	0-1100	8 mL HNO ₃
2-mantenimiento	35	1100	
3-enfriamiento	20	0	

Tabla A5.5 Protocolo de digestión del Pb

A5.5 Leaching de sedimentos

El equivalente a un leaching con agua regia que requería más de 100 mL por muestra de reactivos y 16 horas de digestión en distintas etapas, según se muestra en el Apéndice 4, se lleva a cabo ahora en 65 minutos usando el 90% menos cantidad de reactivos. Para cantidades entre 300-900 µg de muestra en cada liner.

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivo en cada liner:
1-rampa de subida	10	0-1400	2 mL HNO ₃
2-mantenimiento	35	1400	6 mL HCl
3-enfriamiento	20	0	

Tabla A5.6 Protocolo de digestión incompleta de sedimentos

A5.6 Digestión completa de sedimentos

En caso de querer una disolución completa de sedimentos, en función de la cantidad de componente orgánica que se tenga, hay diversos protocolos según el fabricante. En nuestro caso, hemos aplicado un proceso para suelos con poco contenido orgánico. Para cantidades entre 150-500 µg por cada liner. En este caso, se requiere de una segunda etapa de complejación con H₃BO₃ (18 mL) por el uso de HF (3 mL). Si el sedimento tuviera mayor componente orgánica se intercambiarían las cantidades de HCl por la de HNO₃ y viceversa.

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivo en cada liner:
1-rampa de subida	15	0-800	2 mL HNO ₃
2-mantenimiento	30	800	6 mL HCl
3-enfriamiento	20	0	3mL HF

Tabla A5.7 Protocolo de digestión completa de un sedimento con poco contenido orgánico.

Apéndice 6. Resultados numéricos en ejercicios inter-laboratorios

Con el fin de no añadir más tablas a los capítulos 3 y 5 sobre los resultados obtenidos en las distintas intercomparaciones, se exponen a continuación los resultados que dan lugar a los gráficos de Z-score y Utest en los mencionados capítulo.

A6.1 Resultados en Espectrometría gamma

[CSN/CIEMAT, 2006]

Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
²¹⁰ Pb	101± 10	102±20
²²⁶ Ra	19,9±0,2	17,3±2,6
⁴⁰ K	1961±64	1739±122
²²⁸ Ra	12,6±2,2	13,2±1,6
²⁰⁸ Tl	6,8±0,8	5,3±0,6
¹³⁷ Cs	11,3±0,6	8,9±0,6
⁶⁰ Co	8,6±0,6	7,5±0,6

[IAEA, 2007b]

	Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
IAEA330- espinacas	¹³⁷ Cs	1170±26	1235±35
	⁴⁰ K	1308±42	1188±30
IAEA444- suelo	²¹⁰ Pb	62,5±9,3	48,0±1,5
	²⁴¹ Am	53,0±1,5	55,6±1,6
	¹⁰⁹ Cd	346±18	249±5
	⁶⁰ Co	83,4±4,5	82,6±2,0
	¹³⁴ Cs	61,4±3,0	59,4±1,7
	¹³⁷ Cs	75,0±4,1	68,5±1,4
	⁵⁴ Mn	67,3±3,6	61,0±1,2
	⁶⁵ Zn	31,6±1,5	29,9±1,0
IAEA-445- Agua	²¹⁰ Pb	47,6±5,5	29,34±0,5
	²⁴¹ Am	6,7±0,2	7,11±0,05
	¹⁰⁹ Cd	33,0±2,5	34,96±0,20
	⁶⁰ Co	7,4±0,2	7,52±0,06
	¹³⁴ Cs	7,1±0,3	7,65±0,01
	¹³⁷ Cs	8,5±0,3	8,12±0,06
	⁵⁴ Mn	4,8±0,1	4,74±0,02
	⁶⁵ Zn	13,3±0,4	13,1±0,2

[Laruex, 2008]

	Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
Agua 1	²²⁶ Ra	410±22	382±24
Agua 2	¹³¹ I	191,5±22,9	163,2±4,9
	¹³¹ I	170±20(Bq/kg)	162,2±5,7(Bq/kg)

[IAEA, 2008]

Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
²¹⁰ Pb	808±43	680±29
²²⁶ Ra	781±33	780±31

[CSN/CIEMAT, 2009]

Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
²¹⁰ Pb	780±43	783±157
²²⁶ Ra	594±39	573±115
²¹⁴ Bi	530±14	511±102
²¹⁴ Pb	580±11	519±104
²³⁴ Th	53±11	49±10

[CSN/CIEMAT, 2010]

Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
²¹⁰ Pb	57,0±8,0	48,0±8,6
²²⁶ Ra	14,7±0,9	15,2±2,7
²¹⁴ Bi	13,8±1,5	14,1±2,5
²¹⁴ Pb	14,7±0,9	14,8±2,7
²³⁴ Th	22,0±5,0	23,9±4,3
²²⁸ Ra	6,4±2,0	5,25±0,95
²⁰⁸ Tl	2,2±1,0	1,8±0,3
²¹² Pb	4,9±1,5	5,0±0,9
⁴⁰ K	4449±185	4593±827
¹³⁷ Cs	4,70±0,90	4,10±0,74
⁶⁰ Co	11,0±3,0	8,4±1,5

[CSN/CIEMAT, 2011]

Radionucleido	Valor medido	Valor de referencia
²¹⁰ Pb	1,51±0,68	1,43±0,26
²²⁶ Ra	0,28±0,19	0,278±0,050
⁴⁰ K	62±6	64±12
¹³⁷ Cs	3,42±0,22	3,63±0,65
⁶⁰ Co	3,45±0,25	3,87±0,70

A6.2 Espectrometría alfa

Intercomparación	Muestra	Isótopo	Valor medido	Valor de referencia
[CSN-CIEMAT, 2006]	Ceniza vegetal	^{238}U	5,11 ±0,12	7,5±1,5
		^{230}Th	4,77±0,24	6,4±1,3
[IAEA, 2007]	Agua 1	^{210}Po	49,9±1,6	52,8±1,4
	Agua 2		93,6±2,6	101,6 ±2,8
	Agua 3		50,7±1,5	52,8±1,4
	Agua 4		95,2±2,6	101,6±2,8
[IAEA, 2007b]	IAEA-330 (espinacas)	^{238}U	1,08±0,07	0,95±0,05
		^{234}U	1,12±0,07	1,02±0,07
[Larux, 2008]	Agua Subterránea	^{234}U	1323±84	1430±35
		^{238}U	233±18	244±8
		^{210}Po	18,2±2,2	16,4±1,1
[IAEA, 2008]	Agua 1	^{234}U	0,53±0,02	0,56±0,02
		^{238}U	0,35±0,01	0,36±0,01
	Agua 2	^{234}U	1,17±0,04	1,20±0,04
		^{238}U	1,18±0,04	1,25±0,04
	Fosfoyeso	^{238}U	118±2	120±6
		^{234}U	121±2	120±5
[CSN/CIEMAT, 2009]	Fosfoyeso	^{238}U	52,0±1,7	55±10
		^{234}U	52,2±5,7	56±10
		^{230}Th	389±11	332±66
		^{210}Po	747±17	678±122
		^{232}Th	5,5±0,7	6,1±1,2
		^{235}U	2,1±0,2	2,3±0,5
[CSN/CIEMAT, 2010]	Cenizas de alimentos	^{238}U	27,4±0,9	27,3±4,9
		^{234}U	28,4±0,7	28,5±5,1
		^{230}Th	3,0±1,0	3,7±0,7
[CSN/CIEMAT, 2011]	Agua	^{238}U	0,249±0,025	0,244±0,044
		^{234}U	0,255±0,025	0,246±0,044
		^{230}Th	0,119±0,011	0,118±0,021
		^{210}Po	1,16±0,05	1,18±0,21

Apéndice 7. Sobre estadísticos usados en esta tesis

A7.1 Ajustes entre puntos experimentales y funciones

El software usado para el tratamiento estadístico de datos en esta tesis ha sido el Origin 7.5. En el ajuste entre grupos de datos experimentales (y_i con incertidumbres asociadas σ_i) y funciones que describan su comportamiento ($f(x_i, a_k)$, donde x_i es la variable independiente y a_k los parámetros de ajuste que participen en esa función), el citado software genera varios estadísticos que nos darán la bondad del ajuste obtenido.

Mediante regresión lineal múltiple, por un lado, usamos el coeficiente r^2 definido como:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{y_i - f(x_i, a_k)}{\sigma_i} \right]^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (\text{A7.1})$$

de forma que, mientras más cercano a la unidad sea este valor, mejor será el nivel de ajuste entre grupos de datos experimentales y la funcional que describa su comportamiento. También usaremos el estadístico chi-cuadrado reducido (χ_r^2) definido según la suma de los residuos al cuadrado pesada por la incertidumbre al cuadrado y por los grados de libertad:

$$\chi_r^2 = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^n \left[\frac{y_i - f(x_i, a_k)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{A7.2})$$

donde v son los grados de libertad en mi análisis. Este software, mediante iteraciones sucesivas, aplica el algoritmo de Levenberg-Marquardt [Origin, 2010] para minimizar el valor de ese estadístico, implicando así un mejor ajuste.

A7.2 Ajustes entre valores experimentales y valores de referencia

Otros parámetros estadísticos usados a la hora de analizar los resultados de ejercicios de interlaboratorios han sido el Z-score y el U-score [IAEA, 2008]. El primero se define según:

$$Z - score = \frac{V_{obtenido} - V_{referencia}}{0,10 \cdot V_{referencia}} \quad (\text{A7.3})$$

Donde por $V_{obtenido}$ se entiende el resultado que se está contrastando y por $V_{referencia}$ el valor de referencia en el ejercicio. Los resultados obtenidos se clasificarán según el valor absoluto de este parámetro, que de acuerdo con el criterio de la IAEA, siendo:

- Satisfactorio si $|Z - score| \leq 2$
- Cuestionable si $2 < |Z - score| < 3$
- Insatisfactorio si $|Z - score| \geq 3$

Por otro lado, un parámetro útil para analizar la incertidumbre asociada a un resultado obtenido en relación a los de referencia es el U-score (o U_{test}). Este parámetro se determina aplicando:

$$u_{test} = \frac{|valor_{referencia} - valor_{medido}|}{\sqrt{u^2_{referencia} + u^2_{medido}}} \quad (A7.4)$$

donde u hace mención a la incertidumbre asociada a los resultados tanto de referencia como el medido. El U_{test} refleja si los valores medidos difieren significativamente de los valores de referencia con un determinado nivel de probabilidad. Según se muestra en [IAEA, 2008] para un nivel de probabilidad del 99% el valor de este parámetro se establece en 2,58 como umbral a partir del cual, se obtendrían una valoración no positiva de este test.