

---

# **3. RADIOTRAÇADORS AMBIENTALS**

---

3.1.	Radiotraçadors ambientals .....	47
3.2	El cicle del $^{210}\text{Pb}$ .....	48
3.2.1	El $^{210}\text{Pb}$ i la seva distribució a l'atmosfera.....	48
3.2.2	Les fonts de $^{210}\text{Pb}$ en medis lacustres: llacs i embassament.....	51
3.3	El comportament dels radionúclids naturals en el sistema riu, estuari i costa marina.....	52
3.4.	La datació per $^{210}\text{Pb}$ i els seus models.....	55
3.4.1.	Paràmetres dels models.....	56
3.4.2.	Model CIC (Constant Initial Concentration) .....	57
3.4.3.	Model CF:CS (Constant Flux: Constant Sedimentation).....	57
3.4.4.	Model CRS (Constant Rate of Supply).....	58
3.4.5.	Model PF (Periodic Flux) .....	58
3.5.	Altres radionúclids .....	59
3.5.1.	Datació per $^{137}\text{Cs}$ .....	59
3.5.2.	$^{60}\text{Co}$ .....	60

Aquest capítol s'estructura en 5 apartats diferents. En el primer apartat (3.1) es descriuen els conceptes generals de la radioactivitat natural i quin són els principals radioatraqadors ambientals i les seves aplicacions en els estudis mediambientals. En l'apartat 3.2 es descriu el cicle del  $^{210}\text{Pb}$  (fonts, distribució atmosfèrica, dipòsits ambientals) ja que és un radiotraqador que pren un paper destacat en el càlcul dels ritmes de sedimentació i datacions en els estudis sedimentaris elaborats en aquest treball de tesi. En l'apartat 3.3 es resumeixen els diferents comportaments dels radionúclids naturals segons el sistema on es troben (riu, estuari o medi marí). L'ús del  $^{210}\text{Pb}$  com a radionúclid per a datar (models de datació) es defineix en l'apartat 3.4. i finalment, en l'apartat 3.5 es descriuen altres radionúclid utilitzats per a traqar: el  $^{137}\text{Cs}$  i el seu ús com a marcador ambiental, i el  $^{60}\text{Co}$ .

### 3.1 Radiotraqadors ambientals

Quan s'estudia la radioactivitat cal tenir present els seus dos orígens: l'artificial i el natural. Els radionúclids naturals es poden classificar en primordials i en cosmogènics:

1. Els primordials són els que es troben a la Terra des de la seva formació i que, degut als seus elevats període de semidesintegració ( $>10^8$  a), encara els trobem a l'actualitat. D'aquests radioelements uns es desintegren de forma directa formant un element estable, com ara el  $^{40}\text{K}$  o el  $^{87}\text{Rb}$ , i d'altres formen part de cadenes radioactives naturals, on a partir d'un element progenitor es van produint successives desintegracions radioactives. En l'actualitat existeixen 3 sèries radioactives naturals, la de l'urani, el tori i l'actini. Els progenitors d'aquestes cadenes, amb uns períodes de semidesintegració similars a l'edat de la terra, es desintegren en una sèrie de fills radioactius fins a arribar a un isòtop estable de Pb (figures 3.1, 3.2 i 3.3.). Les dues sèries que més contribueixen a la radioactivitat natural són la de l'urani ( $^{238}\text{U}$ ) i la del tori ( $^{232}\text{Th}$ ), i en menor mesura la de l'actini ( $^{235}\text{U}$ ). Existí també una quarta sèrie radioactiva, la del neptuni ( $^{237}\text{Np}$ ), però s'ha desintegrat completament degut al seu relativament curt període de semidesintegració ( $T_{1/2} = 2.2 \cdot 10^6$  anys), de manera que ja no es troba present en el planeta, excepte com a residu en certes instal·lacions nuclears.
2. La radioactivitat d'origen cosmogènic és la que es produeix majoritàriament en les parts altes de l'atmosfera a través de la interacció dels components atmosfèrics i la radiació d'alta energia provinent de l'espai exterior. La radiació, formada per protons en un 10% d'ions d' $^4\text{He}$  (UNSCEAR, 2000), interacciona amb la matèria i desencadena reaccions nuclears que formen els radioelements cosmogènics com ara el  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$  i el  $^{32}\text{Si}$ .

La radioactivitat artificial és d'origen antropogènic i es produeix en les proves d'armament nuclear, atmosfèriques i terrestres, i en el cicle del combustible nuclear (p.e.  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , etc.).

Els elements radioactius naturals i artificials s'han convertit en una eina cada vegada més important en els estudis mediambientals, ja que ens permeten traqar i quantificar alguns dels processos físics, químics, geològics i biològics que hi tenen lloc.

Els requisits bàsic per l'elecció d'un bon traqador ambiental són:

1. Identificar i conèixer un terme font, com per exemple la producció de  $^{210}\text{Pb}$  a partir de l'exhalació de  $^{222}\text{Rn}$  de l'escorça terrestre, o la introducció de  $^{137}\text{Cs}$  en el medi mitjançant les proves nuclears realitzades durant els anys cinquanta i seixanta. A Europa, se li suma l'entrada de  $^{137}\text{Cs}$  procedent de l'accident del reactor nuclear de la central de Txernòbil l'any 1986.
2. Que el traçador presenti un període de desintegració comparable amb el temps característic del procés que volem estudiar. Un exemple és l'ús del  $^7\text{Be}$ , radioelement amb un període de desintegració curt (53.29 d) i que s'utilitza per a traçar fenòmens sedimentaris molt ràpids.

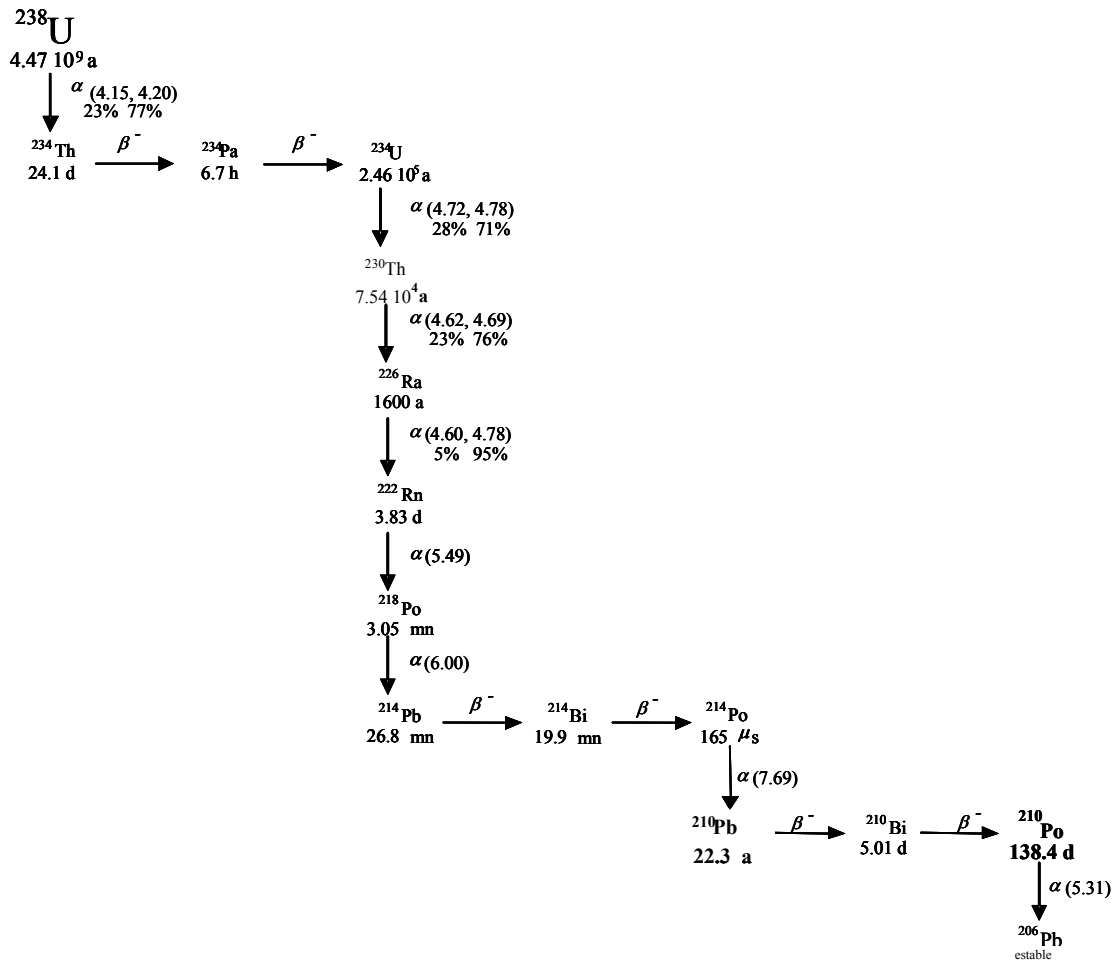
Les principals aplicacions dels radiotraçadors en els estudis mediambientals són:

1. Elaborar estudis atmosfèrics: mecanismes de dispersió, transport i barreja a diferents escales ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ), fluxos atmosfèrics de partícules ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ), dinàmica dels aerosols ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ).
2. Estudis de la hidrosfera en medi continental: ritmes de sedimentació en llacs i embassaments ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ), interacció aigua-sòl ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ), estudis de dinàmica hídrica fluvial ( $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ).
3. Estudis de la hidrosfera oceànica: circulació i processos de barreja ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), datar masses d'aigua ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ), descripció de fluxos de partícules en medi aquàtic ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ), datació i ritmes de sedimentació en sediments ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ), transferència de  $\text{CO}_2$  antropogènic als oceans ( $^{14}\text{C}$ ).
4. Estudis de la litosfera: datacions de roques i minerals ( $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{174}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Lu}$ , i els radionúclids de les sèries radioactives naturals d'U i Th), datacions de sediments lacustres ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ), avaluació dels processos erosius d'una regió ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ), estudis sísmics ( $^{222}\text{Rn}$ ), datacions de dipòsits de carbonats ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ), estudis de volcanologia ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ).

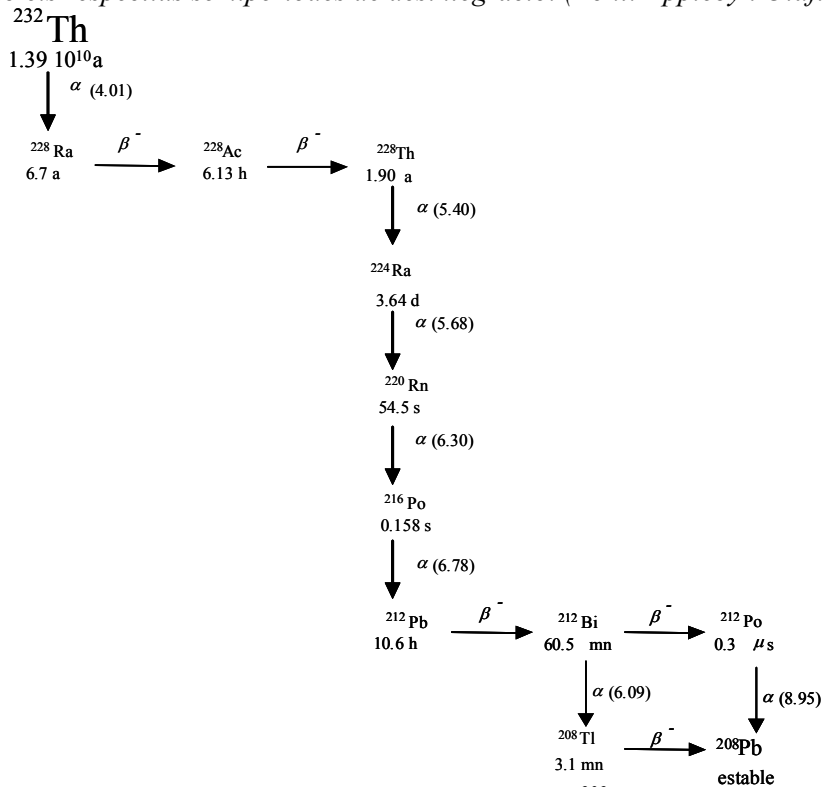
## 3.2 El cicle del $^{210}\text{Pb}$

### 3.2.1 *El $^{210}\text{Pb}$ i la seva distribució a l'atmosfera.*

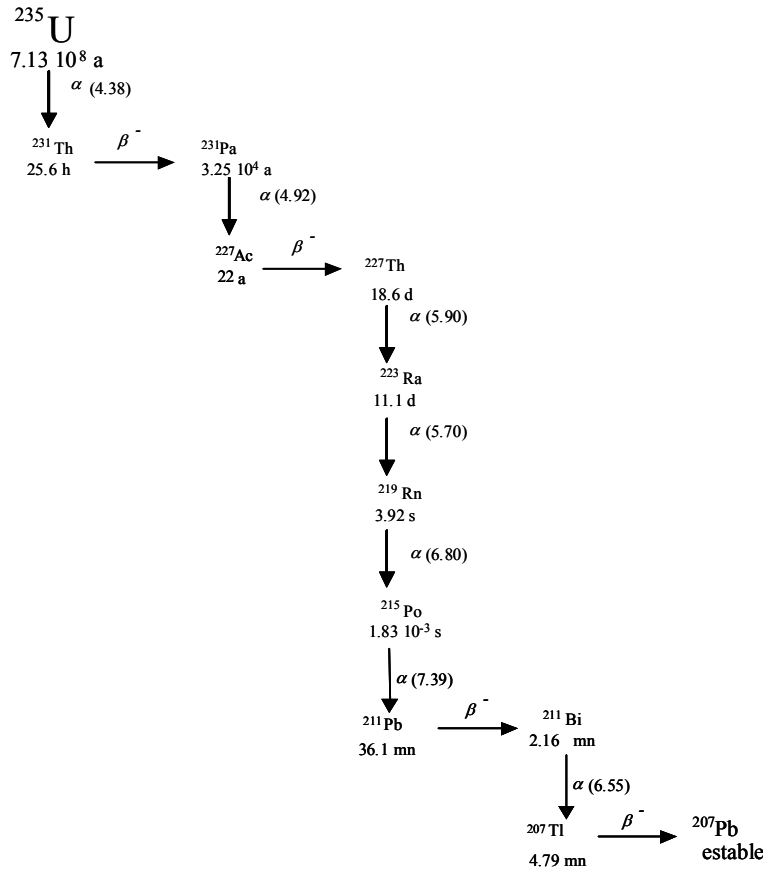
El  $^{210}\text{Pb}$  és un radioisòtop d'origen natural que es produeix a la cadena de desintegració de l' $^{238}\text{U}$  (Fig. 3.1). És l'únic radioisòtop del plom estable durant períodes de l'ordre d'anys ( $T_{1/2} = 22.3$  a). El  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1600$  a) també és un radioelement de la sèrie de l'urani i el trobem formant part dels sòls i de les roques. El radi de l'escorça decau per desintegració alfa fins a formar el gas noble  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3.8$  dies), que no reacciona amb les substàncies que l'envolten. El gas s'escapa fàcilment de les partícules sòlides del sòl per retrocés alfa i difusió, i s'allibera cap a l'atmosfera degut al gradient de concentració vertical. Decau a través d'una sèrie de radionúclids amb un període de semidesintegració molt curt (entre minuts i  $\mu\text{s}$ ) fins al  $^{210}\text{Pb}$ . El  $^{210}\text{Pb}$  decau en  $^{210}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 5.01$  dies) i aquest, respectivament, en  $^{210}\text{Po}$ . El  $^{210}\text{Po}$  és un emissor alfa, amb una energia màxima de 5.31 MeV i un període de semidesintegració de 138 dies, que es desintegra en el darrer element de la cadena, el  $^{206}\text{Pb}$  estable. Com que només



**Fig. 3.1.** Cadena de desintegració de  $^{238}\text{U}$  on s'indica la situació del  $^{210}\text{Pb}$ , i el  $^{210}\text{Po}$  passant pel  $^{210}\text{Bi}$  amb els respectius semiperíodes de desintegració. (Font: Appleby i Oldfield, 1992)



**Fig 3.2** Cadena natural de desintegració radioactiva del  $^{232}\text{Th}$ . (Font: Appleby i Oldfield, 1992).



**Fig 3.3** Cadena natural de desintegració radioactiva de l'<sup>235</sup>U. (Font: Appleby i Oldfield, 1992)

una fracció del <sup>222</sup>Rn pot escapar de l'escorça abans que es desintegri, una fracció de <sup>210</sup>Pb és forma *in situ* com a producte d'aquesta desintegració, l'anomenat <sup>210</sup>Pb de base, i la seva activitat és igual, en equilibri secular, a l'activitat del <sup>226</sup>Ra. Anomenem doncs <sup>210</sup>Pb en excés a la fracció de <sup>210</sup>Pb que prové de la deposició atmosfèrica directa, i en el cas que hi hagi una columna d'aigua, també se li afegeix el <sup>210</sup>Pb format a la pròpia columna. El seu càlcul consisteix en restar l'activitat de <sup>226</sup>Ra del sediment (<sup>210</sup>Pb base) a la concentració total de <sup>210</sup>Pb mesurada.

El <sup>210</sup>Pb produït per la desintegració del <sup>222</sup>Rn és molt reactiu i s'uneix ràpidament als aerosols i és transportat i eliminat de l'atmosfera per deposició humida i seca. Els seu temps de residència atmosfèric s'estima d'entre 1 a 10 dies (Turekian *et al.*, 1977).

El <sup>210</sup>Pb es distribueix per l'atmosfera en direcció horitzontal i vertical i es diposita segons els següents factors:

- i. *Factors geogràfics*: latitud, continentalitat de la zona, tipus de litologia (intensitat de les fonts), climatologia, influència d'aire marí (important en les zones costaneres). L'hemisferi nord, pel simple fet de tenir més massa continental, presenta uns fluxos de <sup>210</sup>Pb més elevats que l'hemisferi sud. Segons Rangarajan i col·laboradors (1976), les concentracions més elevades de <sup>210</sup>Pb atmosfèric s'observen en les latituds subtropicals i temperades de l'hemisferi nord. Així, les concentracions de <sup>210</sup>Pb en l'aire superficial de les latituds mitjanes de l'hemisferi nord oscil·len entre 0.16 a 0.75 Bq m<sup>-3</sup> (Chamberlain, 1991; Preiss *et al.*, 1996). En zones oceàniques, illes o zones

recobertes per gel o neu, les concentracions atmosfèriques de  $^{210}\text{Pb}$  són menors a causa de la baixa exhalació de radó (Robbins, 1975). Això comporta que el flux de  $^{210}\text{Pb}$  excés prengui un interval de valors que vagin des dels  $3 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , en oceans, fins als  $200\text{-}300 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  en certes zones continentals (Preiss *et al.*, 1996; Winkler i Rosner, 2000). En el cas del continent europeu, Turekian i col·laboradors (1977) estimen uns fluxos atmosfèrics de  $^{210}\text{Pb}$  d'entre  $80$  i  $120 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ . Garcia-Orellana (2004) estima un flux mitjà de  $^{210}\text{Pb}$  en excés de  $78\pm 13 \text{ Bq kg}^{-1}$  en la conca oriental del mar Mediterrani i de  $71\pm 23 \text{ Bq kg}^{-1}$  en la conca occidental mediterrània, a partir de diversos sòls mostrejats a la costa i a diferents illes mediterrànies (vegeu capítol 6, Part IV).

- ii. *Els processos i intensitat d'eliminació del  $^{210}\text{Pb}$  de l'atmosfera.* El  $^{210}\text{Pb}$  presenta molta afinitat per les partícules i s'associa ràpidament als aerosols atmosfèrics. Segons Winkler i col·laboradors (1998), el  $^{210}\text{Pb}$  s'associa majoritàriament als aerosols amb un diàmetre comprès entre els  $0.5\text{-}0.6 \mu\text{m}$ . Posteriorment, el radionúclid és eliminat de l'atmosfera per deposició humida i, en menor mesura, seca, segons la pluviometria de la regió. Per tant, la quantitat de  $^{210}\text{Pb}$  atmosfèric incorporat als sediments dependrà, principalment, de la quantitat de  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3.8$  dies) exhalat pels sòls de la zona i del règim climàtic de la zona (Appleby i Oldfield, 1978)

Els dipòsits ambientals on arriba finalment el  $^{210}\text{Pb}$  atmosfèric són els sediments, els sòls, les torberes, les glaceres i les masses d'aigua (Fig. 3.4). Un cop dipositat el  $^{210}\text{Pb}$  excés, la seva concentració va disminuint amb el temps per desintegració radioactiva i per tant es pot establir una relació entre la concentració inicial dipositada i la concentració present en cada capa profunda. El seu període de semidesintegració és de 22.3 anys, fet que el converteix en un marcador apropiat per a datar fenòmens compresos entre els darrers 100 – 150 anys.

### 3.2.2 Les fonts de $^{210}\text{Pb}$ en medis lacustres: llacs i embassaments

El  $^{210}\text{Pb}$  i el  $^{210}\text{Po}$  són radiotracadors que presenten unes propietats físiques i biogeoquímiques útils per a l'estudi de les fonts, la modelització del transport i deposició d'aerosols (Koch *et al.*, 1996), estudis paleoclimàtics (Goldberg, 1963; Gägger *et al.*, 1983), del material particulat i elements traça a l'atmosfera i en el medi aquàtic, així com per avaluar els ritmes de sedimentació i datar episodis sedimentaris (Appleby & Oldfield, 1978; Campbell *et al.*, 1980; Murchie, 1985; Carroll *et al.*, 1999) i de contaminació (Palanques *et al.*, 1998; Cochran *et al.*, 1998; San Miguel, 2001).

La tècnica de datació per  $^{210}\text{Pb}$  es va aplicar per primera vegada en una glacera de Groenlàndia (Goldberg, 1963) i posteriorment Krishnaswami i col·laboradors (1971) l'utilitzaren en sediments lacustres. Ha estat precisament en aquests sistemes on la tècnica de datació per  $^{210}\text{Pb}$  en excés s'ha utilitzat més habitualment, ja que molts llacs presenten una sedimentació relativament constant en el temps, fet que permet un ús viable de les tècniques de datació per  $^{210}\text{Pb}$ . Les principals fonts de  $^{210}\text{Pb}$  en els sediments d'un embassament o llac són dues:

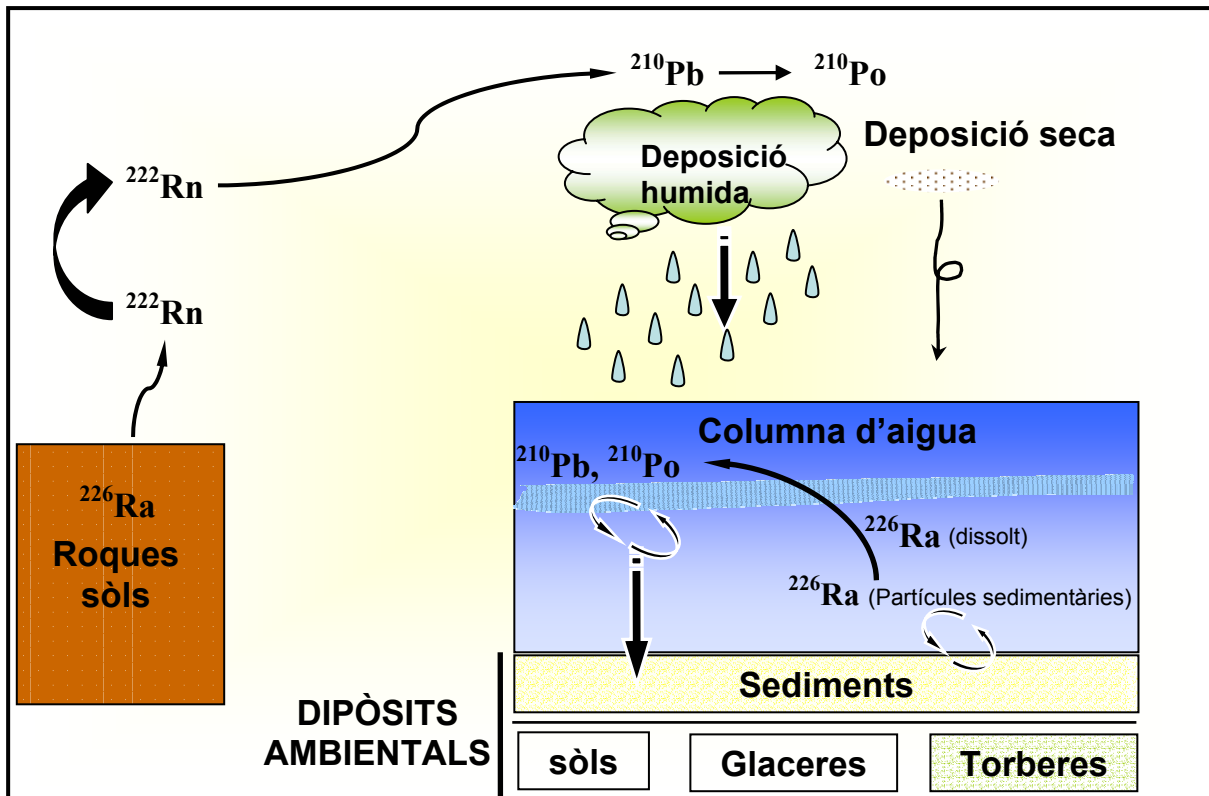


Figura 3.4. Cicle del  $^{210}\text{Pb}$

- *Deposició directa del  $^{210}\text{Pb}$  atmosfèric* sobre les masses d'aigua i els continents, que té lloc majoritàriament en forma humida (precipitacions) i seca (Fig. 3.4).
- *Deposició indirecta de  $^{210}\text{Pb}$* . En la conca de drenatge dels embassament o llacs l'entrada indirecta de  $^{210}\text{Pb}$  es pot produir per diferents vies:
  - La progressiva erosió de la conca hidrogràfica provoca una incorporació de  $^{210}\text{Pb}$  en el corrent fluvial associat als sediments erosionats, que sedimenten en els llacs i embassaments.
  - Els processos d'escorrentia superficial de les lleres laterals de l'embassament, que arrossegueu el  $^{210}\text{Pb}$  de la part superficial dels sòls de les ribes.
  - Producció *in-situ*. La columna d'aigua conté  $^{226}\text{Ra}$  en forma dissolta i particulada que es desintegra en  $^{210}\text{Pb}$  (Fig 3.4). Per tant es produeix una nova incorporació de  $^{210}\text{Pb}$  format a la columna d'aigua que romandrà dissolt o particulat en funció de la disponibilitat de matèria en suspensió per adherir-s'hi.

### 3.3 El comportament dels radionúclids naturals en el sistema riu, estuari i costa marina

Els radionúclids naturals presents en les aigües fluvials provenen principalment dels materials erosionats de la conca hidrogràfica per la qual transcorre el riu i a través de les aigües subterrànies que han lixiviat pel substrat geològic i s'han enriquit en radionúclids. Aquests radioelements s'han convertit en uns excel·lents traçadors dels cicles geoquímics de les



partícules en els rius i en les zones d'estuari (Borole *et al.*, 1982; Scott, 1982; Cochran, 1982; Sarin *et al.*, 1990; Plater *et al.*, 1992) permetent avaluar processos que es troben en un període temporal d'aproximadament 5 vegades el seu període de semidesintegració. A la bibliografia es troben nombrosos treballs que es centren en l'estudi del comportament dels radionúclids naturals en la columna d'aigua, en la matèria en suspensió i en els sediments de sistemes fluvials com per exemple al Riu Rhine (Mangini *et al.*, 1979), el Riu Mississipi (Moore, 1967), el Riu Congo (Martin *et al.*, 1978), l'Amazones (Moore, 1967; Moore i Edmond, 1984), el Riu Brahmaputra i el Ganga (Sarin *et al.*, 1990; Somayajulu *et al.*, 1993), el Riu Kali (Balakrishna *et al.*, 2001), el Riu Tajo (Carvalho, 1995; Carvalho, 1997) i el Riu Ebre (Pujol i Sanchez-Cabeza, 2000). En aquests estudis s'avalua la influència que tenen variables com ara la salinitat o la càrrega de matèria en suspensió de la columna d'aigua sobre la distribució de la concentració dels radionúclids en la seva forma dissolta o particulada.

A continuació es descriuen les característiques principals d'alguns dels radioatraqadors més utilitzats en els estudis mediambientals:

### <sup>238</sup>U

L'<sup>238</sup>U es troba majoritàriament en forma dissolta tan en l'aigua dolça com en l'aigua marina degut a la seva baixa afinitat pel material particulat. Tanmateix, en les zones d'estuari apareixen factors com la salinitat, les condicions de Eh-pH o les concentracions de fosfats, carbonats, ions de ferro i d'àcids húmics, que poden provocar que l'ió uranil U(VI<sup>+</sup>) es redueixi a la seva forma insoluble (IV<sup>+</sup>). Aquest fenomen puntual provoca que la concentració d'urani dissolt en les aigües pugui disminuir, tal i com assenyalen Langmuir, (1978), Sarin i Church (1994) i Balakrishna i col·laboradors (2001). Així per exemple, en el tram català del riu Ebre, Pujol (1996) estableix unes activitats per l'<sup>238</sup>U de 51±17 mBq·L<sup>-1</sup> a l'embassament de Mequinensa, de 69±18 mBq·L<sup>-1</sup> a Flix, i de 42±19 mBq·L<sup>-1</sup> a la vila d'Amposta (novembre del 1994).

### Radi

El <sup>226</sup>Ra és un radionúclid que s'associa fàcilment amb el material particulat. En els sistemes d'aigua dolça el <sup>226</sup>Ra es troba repartit entre la seva forma dissolta i particulada segons la disponibilitat de matèria en suspensió a la que es pugui adsorbir (Carvalho, 1997). Així doncs, en zones d'aigua dolça s'observa com a major disponibilitat de matèria en suspensió, major és la proporció de radi particulat. Tanmateix, el radi és conegut per la seva capacitat de desadsorció en condicions de salinitat d'entre 2 a 20 g·L<sup>-1</sup> (Elsigner i Moore, 1984; Carroll *et al.*, 1993). El principal factor que controla la constant de distribució o K<sub>d</sub> del <sup>226</sup>Ra (activitat en la matèria en suspensió (fase sòlid, en Bq·kg<sup>-1</sup>) / activitat en aigua filtrada (fase líquida, en Bq·L<sup>-1</sup>)) és la concentració d'ions Ca<sup>++</sup> (Hakam *et al.* 2001). L'entrada d'ions Ca<sup>++</sup> procedents de l'aigua marina provoca un competència entre el <sup>226</sup>Ra i el Ca<sup>++</sup> per tal d'adherir-se als llocs actius de les partícules. Aquesta competència provoca que els ions de <sup>226</sup>Ra es desadsorbeixen, tot incorporant nou <sup>226</sup>Ra dissolt a la columna d'aigua. Per tant, a mesura que augmenta la salinitat també augmenta la proporció de radi dissolt. Finalment, en la zona de costa i de mar obert, el radi es troba en la seva totalitat en forma dissolta. Les concentracions de radi en els rius són molt variables depenent de la geologia de la conca hidrogràfica i poden prendre valors des dels 0.5 als 40-50 Bq m<sup>-3</sup> en el cas de rius contaminats per abocaments NORM (Vegeu Capítol 7 taula 7.2).

De la mateixa manera, el  $^{228}\text{Ra}$  segueix un patró de comportament similar al  $^{226}\text{Ra}$ , experimentant els nivells més elevats en dissolució a mesura que augmenta la salinitat. El  $^{228}\text{Ra}$  ( $5.75 \text{ a}^{-1}$ ) dissolt és un radiotracador de processos ràpids de barreja horitzontal de les aigües superficials, i permet estudiar els processos d'incorporació d'aigües subterrànies i contaminants associats a aquestes (Moore, 1997; Swarzenski *et al.*, 2000).

### $^{210}\text{Pb}$ i $^{210}\text{Po}$

El  $^{210}\text{Pb}$  i el  $^{210}\text{Po}$  són metalls altament reactius amb les partícules en suspensió que transporta el riu. La seva associació al material particulat té lloc a través de diferents mecanismes: per adsorció, precipitació, floculació dels col·loides, ingestió i posterior excreció en forma de paquets fecals, etc. (Masqué, 1999). Segons la IAEA, (1985) el seu coeficient de distribució pren un valor mitjà de  $1 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $^{210}\text{Pb}$ ) i de  $2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $^{210}\text{Po}$ ) en aigües profundes oceàniques, amb una tendència a ser més elevat en el  $^{210}\text{Po}$  que en el  $^{210}\text{Pb}$ . Tanmateix, aquest mateix informe destaca la variabilitat d'aquests valors de  $K_d$  ja que depenen de factors com són el Eh, pH, salinitat, la concentració de matèria en suspensió, la química de les aigües subterrànies, la cinètica dels processos geoquímics, la presència de col·loides i/o microorganismes en el sistema, etc. En aigües fluvials Carvalho (1997) reporta uns valors de  $K_d$  en el riu Tajo de  $3 \pm 1 \cdot 10^4$  i de  $1.0 \pm 0.3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  pel  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$ , i de  $1.5 \pm 0.5 \cdot 10^5$  i  $9 \pm 5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  en la zona de l'estuari. En canvi, en l'aigua de mar la  $K_d$  d'ambdós radionúclids decreix fins a un valor entre  $1 \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Carvalho, 1997).

A mesura que augmenta la salinitat i la concentració de partícules en les aigües, el  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  s'associen ràpidament al material particulat. Aquest procés s'aprecia clarament en les zones d'estuari, on la concentració de matèria en suspensió és més elevada que en el tram de riu d'aigua dolça. En aquestes zones la pràctica totalitat de  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  es troba en la seva forma particulada i són eliminats posteriorment de la columna d'aigua quan les partícules sedimenten a la desembocadura fluvial (Carvalho, 1997; Somayajulu *et al.*, 2002). Durant el procés de sedimentació cal tenir present que el  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  es poden reintroduir de nou a la columna d'aigua per un efecte de resuspensió sedimentària i per processos de dissolució. Carvalho (1995) descriu aquest procés en l'estuari del riu Tajo i comprova que l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  de la matèria en suspensió de l'estuari és pràcticament igual a l'activitat dels sediments fins superficials del llit de l'estuari, fet que demostra que part del  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  sedimentat es resuspèn i s'incorpora de nou a la columna d'aigua.

Finalment, a la zona de la desembocadura i de la costa, la influència marina provoca una nova entrada de  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  en forma dissolta. L'aigua marina, procedent de mar obert, presenta una concentració de matèria en suspensió inferior a la dels sistemes fluvials. Aquest fet provoca que quasi tot el  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$  que transporta l'aigua oceànica es trobi en la seva forma dissolta per falta de partícules on associar-s'hi.

### Tori

El  $^{234}\text{Th}$  és un radionúclid de la cadena de l'urani de gran afinitat a les partícules (Bhat *et al.*, 1969; Cochran, 1982). El  $^{234}\text{Th}$  té un període de semidesintegració de 24.1 dies i pot ser utilitzat com a traçador de partícules i estimar els temps de residència de metalls traça i partícules a partir del seu desequilibri  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  en un període temporal d'uns 30 dies (Baskaran *et al.*, 1992, 1993a, 1993b; Buessler *et al.*, 1992; Cochran *et al.*, 1993). En les zones d'aigua dolça el  $^{234}\text{Th}$  es troba distribuït entre la seva forma dissolta i la particulada, que s'incrementa a mesura que augmenta la concentració de matèria en suspensió. En les

zones d'estuari, l'elevada presència de partícules en la columna d'aigua provoca que el  $^{234}\text{Th}$  es trobi majoritàriament associat al material particulat (Baskaran *et al.*, 1992; Cochran *et al.*, 1993). Finalment, en les zones de desembocadura del riu, les partícules sedimenten juntament amb el  $^{234}\text{Th}$ , que s'eliminarà de la columna amb més o menys velocitat segons la quantitat de càrrega sedimentària present i el tipus de partícula (Bhat *et al.*, 1969; Kuafman *et al.*, 1981; Feng *et al.*, 1999).

El  $^{228}\text{Th}$  és un radionúclid de la sèrie radioactiva del tori que presenta una elevada afinitat a les partícules i es forma a partir de la desintegració del  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}=6.9$  a), passant per l' $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=6.19$  h). Té un període d'1.9 anys i s'utilitza per a traçar processos sedimentaris molt recents, de l'ordre d'una dècada, i per estimar el temps de residència dels metalls traça i de partícules a partir del desequilibri  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  en medis aquàtics (Buessler *et al.*, 1992; Cochran *et al.*, 1993).

### $^7\text{Be}$

El  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2}=53.3$  d) és un radionúclid d'origen natural que es forma per la interacció dels raigs còsmics amb el nitrogen i l'oxigen de les capes altes atmosfèriques. El  $^7\text{Be}$  s'associa als aerosols atmosfèrics i arriba a l'escorça terrestre per deposició humida i seca, i per tant es pot dipositar sobre els sòls, la vegetació i associar-se a les partícules en suspensió presents en els sistemes aquàtics continentals i marins (Olsen *et al.*, 1986). El principal aport de  $^7\text{Be}$  a la columna d'aigua i sediments dels ambients aquàtics és per via atmosfèrica (Olsen *et al.*, 1985; Dibb & Rice, 1989). Tanmateix, hem de tenir present que en els sistemes aquàtics continentals, l'escorrentia superficial pot ser una font important de  $^7\text{Be}$  en funció de la superfície de drenatge del sistema aquàtic (Baskaran *et al.*, 1997). Per contra, la distribució del  $^7\text{Be}$  en els sistemes oceànics dependrà més de les variacions latitudinals de les precipitacions i dels processos de barreja en les capes superficials sedimentàries (Silker, 1972; Young i Silker, 1980).

Un cop a la columna d'aigua la distribució del  $^7\text{Be}$  depèn principalment de la concentració de matèria en suspensió, de la composició de les partícules i de la salinitat (Olsen *et al.*, 1985; Dibb i Rice, 1989; Baskaran & Santschi, 1993). Segons Santschi i col·laboradors (1979) en els ambients marins la fracció de  $^7\text{Be}$  associat a les partícules augmenta proporcionalment a la concentració de matèria en suspensió. De la mateixa manera, en els sistemes fluvials i d'estuari la major part del  $^7\text{Be}$  es troba en la seva fase particulada (Olsen *et al.*, 1986; Baskaran & Santschi, 1993).

Les principals aplicacions del  $^7\text{Be}$  són l'estudi del flux de partícules (Olsen *et al.*, 1986; Feng, 1997), els ritmes de sedimentació en sistemes on dominen els processos sedimentaris recents (estuaris i sistemes fluvials) (Dibb & Rice, 1989), estudi de processos d'avingudes fluvials (Sommerfield *et al.*, 1999) i els efectes de la barreja biològica (Krishnaswami *et al.*, 1980).

### 3.4 La datació per $^{210}\text{Pb}$ i els seus models

L'aplicació de diferents models físico-matemàtics als perfils de desintegració de  $^{210}\text{Pb}$  en excés ens permeten datar els testimonis sedimentaris. Els factors que intervenen en l'aplicació dels models i que influeixen en el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés,  $F$ , són:

- Canvis en els ritmes de sedimentació (Appleby & Oldfield, 1983; Oldfield, 1978; Sanchez-Cabeza, 1999b).

- Aport postdeposicional a causa de l'erosió d'altres zones (Appleby, 2000; Appleby, *et al.*, 2001).
- Compactació.
- Barreja física, química i biològica. (Livens & Loveland, 1988).
- Activitat antròpica a la zona (Periáñez & Martínez-Aguirre, 1996; Martínez-Aguirre & García-León, 1995; McDonald *et al.*, 1996; Hull & Burnett, 1996; San Miguel, 2001).

Si considerem que no es produeixen processos postdeposicionals que provoquin una redistribució del  $^{210}\text{Pb}$  en excés o del material dipositat, i el flux atmosfèric de  $^{210}\text{Pb}$  és raonablement constant, la relació entre la concentració de  $^{210}\text{Pb}$  en excés inicial  $C_o$  i la concentració  $C$  que s'observa al cap d'un temps  $t$ , ve donada per:

$$C = C_o \cdot e^{-\lambda t} \quad (3.1)$$

on  $\lambda$  és la constant de desintegració del  $^{210}\text{Pb}$ .

Com que el període de semidesintegració del  $^{210}\text{Pb}$  és 22.3 anys, la tècnica de datació proposada permet d'establir l'edat d'una capa de sediment dins un interval de fins a uns 100-150 anys, és a dir, aproximadament entre 4 i 6 vegades el període de semidesintegració.

### 3.4.1 Paràmetres dels models

Per explicar els models s'han de definir prèviament un conjunt de paràmetres que s'introdueixen a continuació:

- El  $^{210}\text{Pb}$  de base és el plom que es forma *in situ* com a producte de la desintegració del  $^{222}\text{Rn}$  que no ha exhalat del sòl o del sediment. El seu valor, per tant, ha de ser constant si es considera que no hi ha canvis importants en el tipus de material de l'arxiu sedimentari. Per tal de quantificar-lo es mesura el  $^{226}\text{Ra}$  en cada secció del perfil sedimentari.
- El  $^{210}\text{Pb}$  en excés és el  $^{210}\text{Pb}$  que prové de la desintegració radioactiva del gas  $^{222}\text{Rn}$  exhalat i que posteriorment es diposita en els arxius ambientals. Restant l'activitat de  $^{226}\text{Ra}$ , que equival al  $^{210}\text{Pb}$  de base, a la concentració de  $^{210}\text{Pb}$  total mesurada en les mostres sedimentàries, s'obté l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$  en excés.
- El flux atmosfèric de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $F$ , és l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$  en excés per unitat de superfície i temps que s'incorpora als sistemes naturals provenint de l'atmosfera, i s'expressa en  $\text{Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ .
- Inventari de  $^{210}\text{Pb}$  en excés, fins a un determinat nivell és l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$  en excés per unitat d'àrea integrada des de la superfície del sediment fins al nivell escollit expressat en  $\text{Bq m}^{-2}$ .
- L'espessor màssic ( $m$ ) d'un sediment és la quantitat de massa per unitat de superfície que hi ha per sobre d'un nivell determinat, i s'expressa en  $\text{kg m}^{-2}$ .

$$m(z) = \int_0^z \rho(z) dz \quad (3.2)$$

on  $z$  és la profunditat de la secció i  $\rho$  és la densitat del material sedimentari.

- *El ritme d'acumulació de sediment:* s'expressa com  $r = \frac{m}{t}$ , on  $m$  és l'espessor màssic de la secció sedimentària amb una edat  $t$ , en unitats de  $\text{kg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ . El ritme de sedimentació,  $r$ , és el paràmetre que governa la incorporació de  $^{210}\text{Pb}$  en excés en el sediment, i per tant els inventaris de  $^{210}\text{Pb}$  en excés varien en diferents punts d'una cubeta sedimentària proporcionalment a la massa total de sediment acumulada en la zona.

### 3.4.2 Model CIC (Constant Initial Concentration)

Aquest model fou desenvolupat per Krishnaswami i col·laboradors (1971) i Robbins i Edgington (1975). La hipòtesi fonamental d'aquest model consisteix en suposar que la concentració de  $^{210}\text{Pb}$  en excés que s'incorpora al sediment és constant ( $C_0$ ).

$C_0$  és l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$  en excés en el moment de formar-se la capa de sediment i correspondria a l'activitat inicial que tenen les capes sedimentàries en el moment de la seva deposició.  $C_0$  es determina a través de l'activitat específica mesurada en la capa superficial del testimoni. Segons aquest model, l'edat  $t$  d'una capa sedimentària amb una concentració  $C$  de  $^{210}\text{Pb}$  en excés ve donada per l'expressió:

$$C = C_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3.3)$$

La condició indispensable per aplicar aquest model és que el perfil (activitat vs. profunditat o espessor màssic) de  $^{210}\text{Pb}$  en excés decreixi en profunditat.

Llavors, el pendent de la corba en una escala logarítmica permet determinar el ritme de sedimentació, segons

$$\frac{d}{dm} \ln C = -\frac{\lambda}{r} \quad (3.4)$$

### 3.4.3 Model CF:CS (Constant Flux: Constant Sedimentation)

Aquesta aplicació de la tècnica del  $^{210}\text{Pb}$  es coneix com el model *simple* (Robbins, 1978) o CF:CS (Flux Constant : ritme de Sedimentació Constant). El model assumeix un flux de massa constant i si suposem que les variables que controlen els processos d'acumulació sedimentària es troben en estat estacionari, és raonable pensar que el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés incorporat en el sediment,  $F$ , també sigui contant. El sediment dipositat té la mateixa concentració inicial de  $^{210}\text{Pb}$  en excés,  $C_0$ , i que determina a l'igual com en el model CIC.

La  $C$  en cada capa després d'un temps  $t$  ve donada per la relació següent:

$$C = C_0 \cdot e^{-\lambda m / r} \quad (3.5)$$

on  $m$  és la massa seca acumulada per unitat d'àrea per sobre de la capa considerada i  $r$  el flux de massa.

Si es compleixen les hipòtesis anteriors, la corba de concentració de  $^{210}\text{Pb}$  en excés en funció de la massa acumulada en una escala logarítmica és una recta de pendent  $-\lambda/r$ . Per tant, el flux de massa mitjà es pot determinar per un ajust de mínims quadrats.

Segons aquest model, el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés al sediment,  $F$ , s'expressa directament per

$$F = r \cdot C_0 \quad (3.6)$$

#### 3.4.4 Model CRS (*Constant Rate of Supply*)

Aquest model fou proposat per Appleby & Olfield l'any 1978 i suposa que el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés que arriba al sediment és constant. Per tant, l'activitat  $C$  de  $^{210}\text{Pb}$  en excés varia de forma inversament proporcional al ritme d'acumulació sedimentària.

Llavors, segons aquest hipòtesi l'inventari  $A(m)$  de  $^{210}\text{Pb}$  en excés per sota d'una profunditat  $x$  i edat  $t$  és:

$$A(m) = \int_m^\infty C dm = \int_x^\infty \rho C dx \quad (3.7)$$

on  $m$  és la massa seca acumulada per sota de profunditat  $x$  i  $\rho$  la densitat del material.

De l'equació 3.7 es dedueix que l'edat  $t$  d'una capa de sediment a una fondària  $x$  ve determinada per l'expressió:

$$A(m) = A_\infty \cdot e^{-\lambda t} \quad (3.7)$$

El model estableix que el ritme de sedimentació  $r$  a cada moment s'obté d'aplicar l'equació.

$$r = \frac{\lambda \cdot A}{C} \quad (3.8)$$

i el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés  $F$  al sediment es dedueix d'aplicar l'expressió

$$F = \lambda \cdot A \quad (3.9)$$

#### 3.4.5 Model PF (*Periodic Flux*)

Aquest model ha estat desenvolupat per Sánchez-Cabeza i col·laboradors (1999b) i consisteix en una modificació del model CRS. El model PF considera que el ritme d'aport de  $^{210}\text{Pb}$  en excés al sediment es considera constant durant intervals de temps de l'ordre d'anys.

Llavors, si  $q$  és el ritme d'aport de  $^{210}\text{Pb}$  en excés, que se suposa constant en un interval de temps  $\Delta t$  (de l'ordre d'anys), l'inventari fins a una capa formada en un temps  $t = n \cdot \Delta t$ , on  $n$  és un enter serà:

$$A_n(t = n \cdot \Delta t) = \Delta t \cdot q \cdot \sum_{k=0}^{n-1} (e^{-\lambda \Delta t})^k = \Delta t \cdot q \cdot \frac{1 - e^{-\lambda n \Delta t}}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} \quad (3.10)$$

L'inventari en tot el testimoni el podem obtenir estenent la suma anterior fins a l'infinit:

$$A_\Sigma = \Delta t \cdot q \cdot \sum_{k=0}^{\infty} (e^{-\lambda \Delta t})^k = \Delta t \cdot q \cdot \frac{1}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} \quad (3.11)$$

i, per tant, s'obté la mateixa expressió del model CRS per calcular l'edat  $t$  d'una capa de sediment, fent  $t \equiv n \Delta t$ :

$$t_n = \frac{1}{\lambda_{210}} \ln \left( \frac{A_\Sigma}{A_\Sigma - A_n} \right) \quad (3.12)$$

I la fórmula per calcular el flux  $q$  en el model CPF és:

$$q = \frac{A_0}{\Delta t} \cdot (1 - e^{-\lambda \Delta t}) \quad (3.13)$$

### 3.5 Altres radionúclids

Els resultats cronològics que proporciona el mètode de datació per  $^{210}\text{Pb}$  en excés han de ser contrastats i verificats a través d'altres mètodes alternatius com ara:

- i. la deposició atmosfèrica o *fallout* de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$
- ii. mètodes no radiomètrics com l'estudi de la susceptibilitat magnètica, l'anàlisi del pol·len, o la laminació anual, que esdevé el millor de tots els mètodes no radiomètrics quan és possible la seva aplicació.
- iii. les empremtes que han deixat determinats processos naturals o artificials en les capes sedimentàries, com ara l'inici d'una activitat industrial que introdueixi al medi determinats contaminants, o el desenvolupament d'una activitat minera, incendis que s'hagin produït a la zona, erupcions volcàniques, etc. Així, combinant el senyal que deixen aquests fenòmens en l'arxiu sedimentari i la data en què han tingut lloc, podem obtenir uns robusts marcadors cronològics.

#### 3.5.1 Datació per $^{137}\text{Cs}$

En el nostre estudi ens hem centrat en la datació per  $^{137}\text{Cs}$  com a mètode complementari a la tècnica de  $^{210}\text{Pb}$  en excés. El  $^{137}\text{Cs}$  es comença a detectar a l'atmosfera a conseqüència de les proves nuclears que es realitzaren entre les anys 1953-1954. Les concentracions més elevades

es registraren entre els anys 1962-1963. Posteriorment, el mateix any 1963, s'aprovà el tractat de prohibició completa d'assaigs nuclears (*Limited Test Ban Treaty*, LTBT, 1963). A nivell Europeu també s'ha de tenir en compte l'accident de Txernòbil del maig del 1986, ja que va esdevenir una nova entrada de  $^{137}\text{Cs}$  a l'atmosfera (Cambray *et al.*, 1989; Aarkrog i Polikarpov, 1996; UNSCEAR 2000). Vegeu a la figura 3.5 la concentració de  $^{137}\text{Cs}$  en l'aire entre els anys 1958 i 1991 obtingudes pel laboratori danès Risø (Aarkrog *et al.*, 1992).

La tècnica consisteix en determinar els dos pics de  $^{137}\text{Cs}$  més importants, el del 1986 (a Europa) i el pic de 1963. Combinant el perfil de  $^{137}\text{Cs}$ , amb els seus dos marcadors cronològics, i el perfil de  $^{210}\text{Pb}$  en excés podem datar els darrers 100 anys amb precisió.

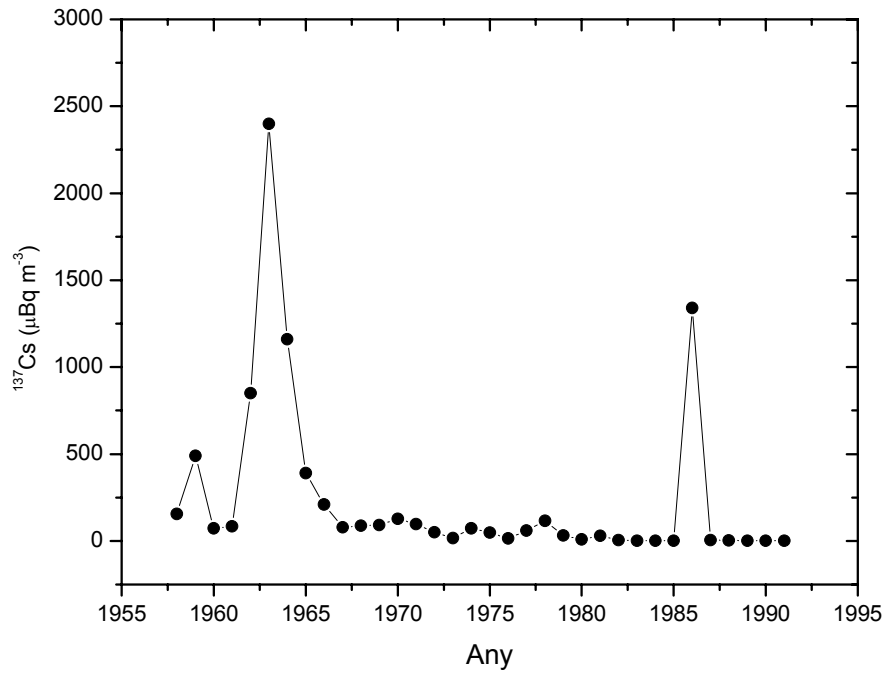
Tanmateix, a l'hora d'utilitzar la datació per  $^{137}\text{Cs}$  s'ha de tenir present que és un element conservatiu en els masses aquoses i per tan pot provocar:

- la *incorporació retardada*: el perfil de  $^{137}\text{Cs}$  en el sediment a vegades no presenta una bona correlació amb els nivells de  $^{137}\text{Cs}$  atmosfèrics, ja que la columna d'aigua és un medi de transferència que retarda la seva incorporació en el sediment.
- la *mobilitat*: aquesta tendència a romandre en la seva forma dissolta provoca la seva mobilitat dins el testimoni sedimentari, de manera que és fàcil detectar  $^{137}\text{Cs}$  en seccions més profundes (Sánchez-Cabeza, *et al.*, 1999).
- la *redissolució*: després d'haver-se incorporat en els sediments el  $^{137}\text{Cs}$  pot redissoldre's novament a la columna d'aigua (Mitchell *et al.*, 1990).

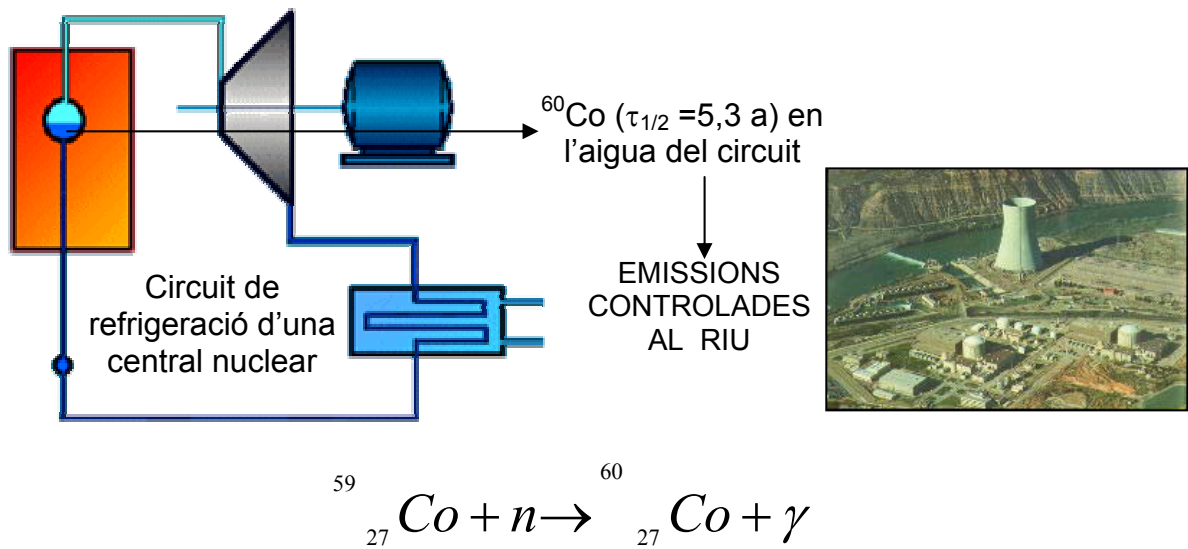
### 3.5.2 $^{60}\text{Co}$

El  $^{60}\text{Co}$  és un altre radionúclid present en les aigües i sediments del riu Ebre. El  $^{60}\text{Co}$  és un radionúclid artificial emissor gamma originat per la captura neutrònica del  $^{59}\text{Co}$ , element natural que es troba formant part de la composició dels materials d'acer. En el cas de les centrals nuclears la problemàtica associada al  $^{60}\text{Co}$  és un fet quotidià i es controla periòdicament. En les centrals, el nucli del reactor esdevé la font de neutrons que interaccionen amb les tuberïes d'acer i en especial, amb les vàlvules del material del circuit primari de refrigeració (p.e. *estelita*) (Iñiguez-Sáez *et al.*, 1997). Aquestes vàlvules s'obren i es tanquen repetitivament per tal de regular el pas de l'aigua que circula a elevada pressió i esdevenen la principal font de  $^{60}\text{Co}$  de les centrals nuclears. El fort flux d'aigua erosiona lleugerament les vàlvules i transporta i distribueix el  $^{60}\text{Co}$  per les tuberïes del circuit (Fig. 3.6). Per tal de mitigar el problema, aquesta aigua es fa recircular per un sistema de resines amb la finalitat de retenir i extreure el  $^{60}\text{Co}$  de l'aigua. Finalment, la petita fracció de cobalt que roman, i que no pot ser eliminada, s'emet directament al medi de forma controlada, respectant els límits legals permesos (Iñiguez *et al.*, 1997). En el tram català del riu Ebre, Pujol (1996) registra uns nivells de  $^{60}\text{Co}$  procedent de la central nuclear d'Ascó de  $0.07 \pm 0.01$  a  $0.11 \pm 0.02$  Bq L<sup>-1</sup> a la sortida de la central d'Ascó durant els mesos de febrer i març del 1990. Aigües avall de la central, també registra uns valors de  $0.18 \pm 0.02$  Bq L<sup>-1</sup> a Miravet (12/12/91) i de  $0.16 \pm 0.05$  Bq L<sup>-1</sup> a Mora d'Ebre (05/08/91).





**Figura 3.5** Concentració de <sup>137</sup>Cs calculada a partir de les mostres d'aire recollides al laboratori de Risø (Dinamarca) en el període 1958-1991 (Aarkrog et al., 1992).



**Fig 3.6.** Procés de formació del <sup>60</sup>Co (captura neutrònica del <sup>59</sup>Co)(Q=7.492 MeV) en una central nuclear.

Resumint, en aquest estudi utilitzarem gran part dels radionúclids descrits en aquest capítol. Així, descriurem la distribució de les concentracions dels radionúclids naturals de la cadena de l'urani i del tori, en concret del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{232}\text{Th}$  en els residus industrials situat davant de la planta electroquímica de Flix. També estudiarem la distribució d'aquests radionúclids i del  $^{60}\text{Co}$ , procedent de la central nuclear d'Ascó, en els sediments superficials del tram baix del riu Ebre fins a la seva desembocadura, i la concentració de  $^{226}\text{Ra}$  present en les aigües del riu Ebre des de la presa de Flix fins al delta. Els radiotraçadors de  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{137}\text{Cs}$  s'utilitzaran en l'estudi de la dinàmica sedimentària de l'embassament de Camarasa i s'elaboraran datacions i estimacions dels ritmes de sedimentació en les diferents regions sedimentàries del vas. Finalment, ambdós traçadors també s'aplicaran com a eina normalitzadora dels contaminant metàl·lics i organoclorats presents en un conjunt de llacs del Pirineu.

---

# **4. MÈTODES**

---

4.1.	Campanyes i metodologies de mostreig .....	65
4.1.1	Embassament de Camarasa .....	65
4.1.2	Embassament de Flix i tram català del riu Ebre .....	68
4.1.3	Llacs pirinencs .....	74
4.1.4	Sòls de la conca de la Noguera Pallaresa .....	74
4.2.	Anàlisi .....	76
4.2.1	Granulometria .....	76
4.2.2.	Anàlisi de $^{210}\text{Pb}$ i $^{210}\text{Po}$ .....	77
4.2.3.	Anàlisi de $^{226}\text{Ra}$ .....	78
4.2.4.	Anàlisi de $^{222}\text{Rn}$ .....	78
4.3.	Sistemes de detecció d'espectrometria alfa .....	79
4.3.1.	Detectors .....	80
4.3.2.	Mòduls duals i cambres de buit .....	80
4.3.3.	Analitzador multicanal (MCA) .....	80
4.3.4.	Calibratge del detector .....	81
4.3.5.	Anàlisi dels espectres .....	81
4.3.6.	Control de qualitat .....	83
4.4.	Sistemes de detecció d'espectrometria gamma .....	84
4.4.1.	Detectors .....	84
4.4.2.	Calibratge dels detectors .....	86
4.4.3.	Control de qualitat .....	88
4.5.	Determinació del $^{210}\text{Pb}$ total .....	88
4.6.	Espectrometria beta per centelleig líquid .....	90

## 4.1 Campanyes i metodologies de mostreig

Les campanyes de mostreig que s'han dut a terme en el decurs del nostre estudi s'emmarquen dintre de dos projectes:

- El projecte MORE “Modelización del relleno de embalses” (CICYT, 2FD97-1133). El seu objectiu principal era modelitzar els processos de reompliment sedimentari en el sistema d'embassaments format pel pantà de Sant Antoni, Terradets i Camarasa, a partir d'un estudi de les granulometries del material sedimentari, sísmica de reflexió i batimetria, magnetisme, carbó orgànic del sediment, caracterització de la columna d'aigua (temperatura, conductivitat, velocitat dels corrents) i datacions dels testimonis de l'embassament mitjançant traçadors radioactius ( $^{210}\text{Pb}$  i  $^{137}\text{Cs}$ ).
- El projecte “Estudi de la dinàmica dels compostos d'organoclorats persistents en els sistemes aquàtics continentals”, que té per objectiu estudiar els contaminants organoclorats, metalls pesants i radionúclids naturals i artificials en els sediments dels principals rius i llacs de Catalunya i especialment a la zona de l'embassament de Flix i tram baix del riu Ebre.

### 4.1.1 Embassament de Camarasa

S'han recollit perfils sedimentaris de l'embassament de Camarasa amb l'objectiu d'estimar el ritme de sedimentació de l'embassament en les diferents parts del seu vas sedimentari. El grup de mostres el formen 5 testimonis sedimentaris representatius de la cubeta i 24 mostres d'una trampa de sediment instal·lada en el fons de l'embassament (Figura 4.1 i taula 4.1).

#### *Sediments*

Els testimonis sedimentaris s'han obtingut amb un sistema de gravetat model *UWITEC* amb tubs de metacrilat de 90 cm de longitud i de 9.9 cm de diàmetre (Fig. 4.2.a i b). El funcionament és el següent: s'enllaça una corda a una estructura que suporta un tub de metacrilat i es deixa caure l'aparell suaument per la borda de l'embarcació. L'equip incorpora un sistema de tancament format per una goma elàstica de cautxú amb una bola agafada al seu cap i lligada a una pestanya metàl·lica. El tub, un cop ha arribat al fons, es deixa clavar suaument en vertical. Generalment, la capacitat de penetració és de l'ordre de 40 a 60 cm, depenent de la constitució del sediment i de la longitud de la columna d'aigua. Una vegada el sediment ha entrat en el tub es produeix una distensió de la corda que subjecta l'aparell que provoca que la bola s'alliberi i obturi l'entrada. D'aquesta manera quan es procedeix a la recuperació del testimoni el sediment no es perd. Finalment, es recupera l'equip de mostreig a l'embarcació i es fa el canvi de tub a coberta amb la retirada de la bola i col·locant uns taps de goma troncocònics en els dos extrems.

El testimoni es secciona a la riba de l'embassament a intervals d'1 cm. Les mostres s'han tallat amb un seccionador (Fig. 4.3.c) que permet obtenir làmines de fins a 0.3 cm de gruix i està format per un èmbol que s'acciona girant una maneta graduada situada a la part inferior. Cada secció es retira del cos del testimoni mitjançant un parell de planxes primes de metacrilat. Posteriorment, s'extreu la part externa de la mostra amb una espàtula de plàstic per

**Taula 4.1.** Localització dels testimonis de sediment de l'embassament de Camarasa i trampa sedimentària.

Testimoni	Longitud testimoni (cm)	Altitud (m)	Coordenades UTM (X,Y)		Data de mostreig	Campanya
SCA-1	62	323	324225	4642081	11/07/00	MORE 1
SCA-2	50	334	322511	4648948	11/07/00	MORE 1
SCA-4	16	343	321347	4650857	12/07/00	MORE 1
SCA-5	60	329	322050	4642260	11/07/00	MORE 1
SCA-8	60	332	323230	4642078	24/01/01	MORE 2
Trampa-SCA-2	-	334	322511	4648948	17/07/00 al 16/09/01	MORE-1 MORE-2

tal d'evitar possibles contaminacions per arrossegament de material d'una capa a l'altra durant el procés de tallat. La part exterior i la interior es guarden separatament en una bossa de plàstic precintada i es desen a la nevera de camp. Un cop finalitzat el seccionament dels testimonis les mostres es porten al laboratori, on es pesen les parts interiors i exteriors amb la finalitat d'establir el pes humit total. Seguidament s'assequen a 50 °C en una estufa i es determina el pes sec. Amb aproximadament 3 dies a l'estufa la mostra ha perdut tota la seva humitat i assoleix un pes constant, moment en què es retira. Una part de la massa de cada secció es separa per fer l'anàlisi granulomètrica (contingut en sorres, llims i argiles). La resta de la massa s'homogeneïtza completament en un morter de porcellana i se n'agafa una petita alíquota d'aproximadament 150 mg per a l'anàlisi destructiu del  $^{210}\text{Po}$ . La massa restant es destina a l'anàlisi gamma no destructiu.

#### *Trampa de sediment*

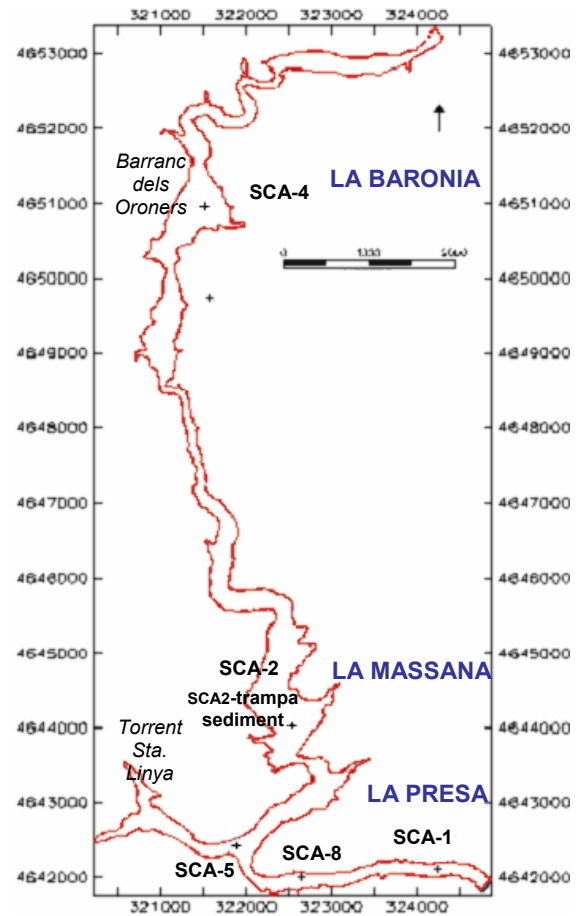
S'instal·la una trampa de sediment a la cubeta central de l'embassament de Camarasa a l'estació de mostreig SCA2 (Fig. 4.1). La trampa consisteix en un contenidor cilíndric que recull, a través d'un embut interior, el flux de massa que s'hi diposita procedent de la columna d'aigua. El material acaba dins d'un vial col·locats en un tambor circular amb capacitat per a 12 vials que gira automàticament en períodes programats (en el nostre cas de 15 dies). El model utilitzat és el *Technicap PPS 4/3* de 1.20 m d'alçada per 250 mm de diàmetre i s'instal·la en una línia de fondeig a l'estació SCA2 a 2.5-3 m del fons (Fig. 4.4).

S'han recollit un total de 24 mostres sedimentàries entre el 17/07/00 al 16/09/01. Les mostres han estat pretractades segons el protocol del GRC-Geociències Marines del Departament de Estratigrafia i Paleontologia i Geociències Marines de la Universitat de Barcelona (UB). El procés consisteix en mesurar l'alçada del sediment, fraccionar la mostra en parts representatives del sediment original, netejar la mostra d'organismes nedadors ("swimmers") i assecar-la. A partir d'aquí es pot determinar el flux de massa i el de  $^{210}\text{Pb}$  en excés (Heussner *et al.*, 1990; Heussner *et al.*, 1999)..

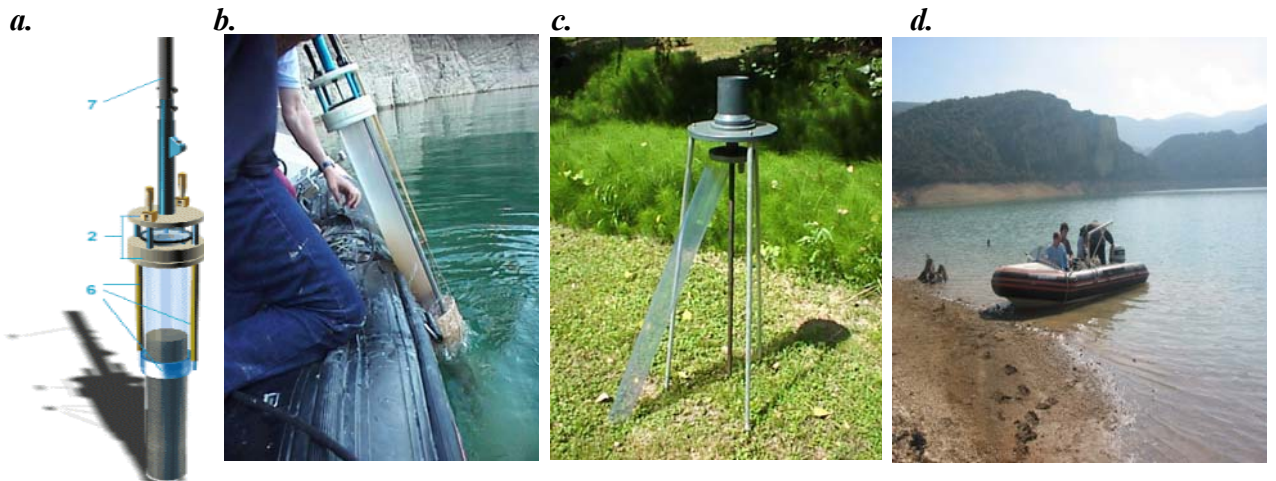
El càlcul del flux de massa l'ha realitzat el grup de la UB i consisteix en dividir el Pes sec durant el període d'estudi per la superfície de la trampa i pels dies de mostreig, en unitats de  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .



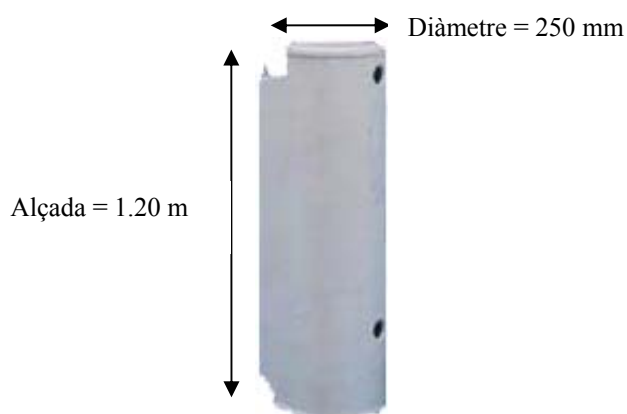
**Fig 4.1.** Ortofotomapa de l'embassament de Camarasa. Font: L'hipermapa de Catalunya (web).



**Fig 4.2.** Situació de les mostres de l'embassament de Camarasa.



**Figura 4.3.** *a. i b.* Recollidor de testimonis sedimentaris de gravetat. *c.* Tallador de testimonis sedimentaris *d.* Embarcació model Zodiac per a realitzar el mostreig.



**Figura 4.4.** Trampa de sediment instal·lada en l'embassament de Camarasa, Technicap PPS 4/3.

$$\text{Flux}(F) = \frac{Pes_{\text{sec}}}{\pi \times r^2 \times \text{dies}_{\text{mostreig}}} \quad (4.1)$$

on  $r = 0.125 \text{ m}$ .

#### 4.1.2 Embassament de Flix i tram català del riu Ebre

##### *Sediments de Flix*

Durant els mesos de gener i febrer del 2001 es realitzà la campanya de mostratge de sediments a l'embassament de Flix amb l'objectiu de descriure i estudiar la distribució dels radionúclids de les cadenes natural de desintegració presents en els lòbuls de contaminació situats davant del complex electroquímic.

La metodologia de mostreig utilitzada per a l'obtenció dels testimonis sedimentaris consisteix en un sistema mecànic de penetració del sòl lacustre, anomenat *vibrocorer* instal·lat damunt d'un vaixell, que permet extreure columnes sedimentaries de fins a 3-4 metres, segons la tipologia del sediment (Fig. 4.5)

Els lòbuls de contaminació estudiats es distribueixen lateralment des de la vora de la riba dreta del riu en direcció cap al centre de la cubeta en forma de ventalls sedimentaris (Fig. 4.6 a 4.9). Per aquest motiu, a l'hora de mostrejar un gruix adequat de sediment fou necessari treballar a prop de la llera de l'embassament a molt poca profunditat, de l'ordre de 2-3 m.

El grup de mostres recollides el formen 5 testimonis de l'embassament de Flix (Taula 4.2 i Fig. 4.9) amb unes longituds que comprenen des dels 87.5 cm del VC5 als 2.40 del VC4. Cal destacar que aquests testimonis es van poder extreure gràcies al treball de mostreig realitzat per l'equip del CMIMA-CSIC dirigit per A. Palanques. Un cop es van recollir els testimonis es transportaren al laboratori i es guardaren a la nevera del CMIMA-CSIC en espera de ser analitzats. Posteriorment es seccionaren per la meitat i es fotografiaren per tal de realitzar una descripció visual i litològica de les mostres. El següent pas fou transportar els testimonis al Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC) per continuar amb el mostreig.



**Taula 4.2.** Testimonis recollits a l'embassament de Flix

Testimoni	Penetració (cm)	Recuperació (cm)	Coordenades UTM (X,Y)		Comentaris
VC1	260	151	293392	4567717	
VC2	320	193	293560	4567682	
VC3	250	144	293705	4567700	
VC4	350	241	293901	4567649	
VC5	120	87.5	294119	4567589	Contacte amb el sòcol de l'embassament



**Figura 4.5.** a, b, c, d, e. Imatges del mostreig dels testimonis de Flix. f. Treballs al laboratori (Fotografies cedides pel grup de recerca CMIMA-CSIC).



**Fig 4.6.** Ortofotomapa on s'aprecia el meandre de flix, la localització de la població i la presa.

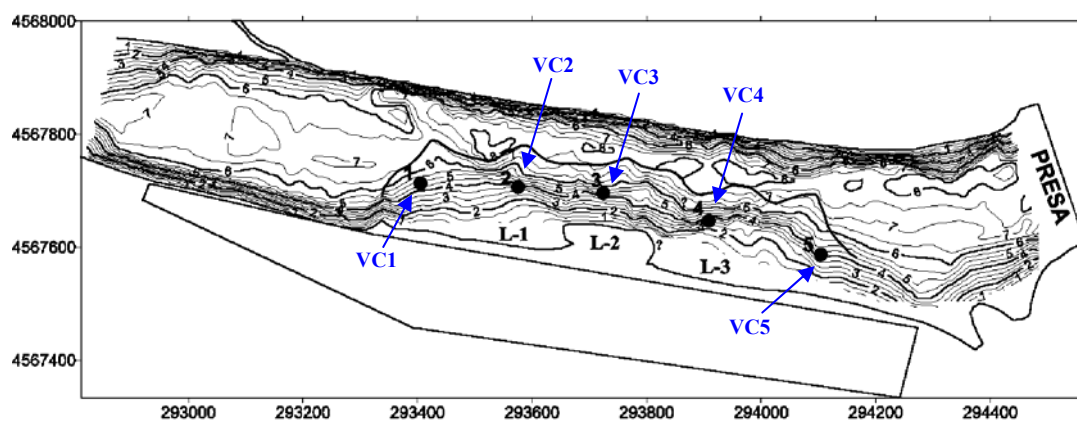


**Fig 4.7.** Vista aèria de la planta electroquímica de Flix. Detall dels deltes de contaminació abocats a les ribes de l'Ebre.



**Fig. 4.8.** Mapa de l'embassament de Camarasa a escala 1:50.000 on es destaca la planta electroquímica.

Font: Hipermapa de Catalunya (Atles electrònic de Catalunya).



**Fig. 4.9.** Mapa batimètric de l'embassament de Flix, on es localitzen els punts de mostreig dels testimonis.

El seccionament sedimentari es realitzà a una resolució de 5 cm intentant separar les zones de laminacions i evitar així possibles mescles de materials de naturalesa diferent. El procediment de mostreig es realitzà sobre una superfície de *tefló* mitjançant unes espàtules d'aquest mateix material, per tal de reduir el risc de contaminació en els estudis de metalls i organoclorats. Cada secció de 5 cm pesava aproximadament 80 g en pes humit i es dividí en 5 porcions de 10-20 g. Cada porció es desà en bosses de plàstic i s'emmagatzemaren a la nevera del CID-CSIC. Les porcions es repartiren per a dur a terme les següents anàlisis: determinació dels organoclorats, metalls pesants i distribució granulomètrica, determinació de l'activitat dels radionúclids naturals i artificials i finalment determinació dels pigments presents en els fangs. La darrera porció es guardà com a arxiu, i resta a disposició de tots els grups de recerca col·laboradors per si en un futur es requereix disposar de més material d'estudi. Cal destacar les mesures de protecció que es van prendre en el laboratori durant el mostreig del fangs, ja que es tenia constància prèvia que el material contenia nivells importants de metalls pesants i organoclorats associats al procés productiu de la fàbrica electroquímica. Es treballà durant un període de 3 setmanes de forma intensiva, sota dues campana extractores, amb caretes dotades de filtres per organoclorats i guants de *nitril*.



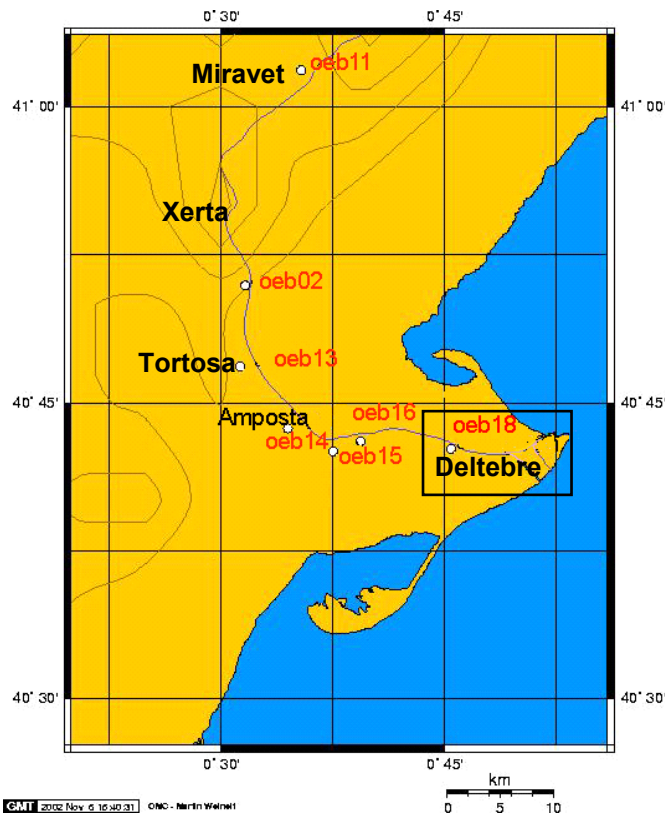
Posteriorment, les mostres destinades a l'anàlisi dels radionúclids es transportaren al nostre laboratori. El procediment metodològic fou exactament el mateix que l'emprat en el cas de les mostres de l'embassament de Camarasa (vegeu apartat 4.1.1)

#### *Sediments superficials del riu Ebre*

Durant el mes de Juliol del 2000 (14/07/2000 i 18/07/2000) es realitzaren dues campanyes de mostreig amb una embarcació al llarg del tram fluvial comprès entre l'embassament de Flix i la desembocadura de l'Ebre. L'objectiu de la campanya era avaluar la presència d'elements radioactius (cadena natural de l'urani i artificials:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) en els sediments superficials del llit del riu.

El sistema de mostreig sedimentari utilitzat fou el de dragues tipus "box-core" de 15 per 15 centímetres, que permetien recollir els primers 5 cm de sediment del llit del riu. El mecanisme està format per una petita caixa o pinça lligada a una corda que, un cop entra en contacte amb el sediment es recupera tot tensionant la corda. Al fer tensió la caixa es tanca automàticament i reté el material sedimentari en el seu interior. El criteri metodològic a l'hora de mostrejar el riu fou escollir els sediments de fracció fina, ja que són aquests els que retenen els principals contaminants (metalls pesants, organoclorats o elements radioactius, Carvalho (1995)). Per aquest motiu, el mostreig fou difícil de dur a terme ja que el riu presentava moltes zones amb acumulació de còdols i sorres.

Com a resultat de la campanya s'han obtingut 15 mostres de sediments superficials d'onze punts de mostratge distribuïts al llarg del tram baix del riu Ebre (Taula 4.3). En els punts de mostreig OEB1700 i OEB1800, situats a l'estuari de l'Ebre, es van obtenir simultàniament dues dragues i dos testimonis sedimentaris per tal d'estudiar les variacions en profunditat dels radionúclids. Ambdós testimonis, de 17 i 19 cm de longitud respectivament, es mostrejaren seguint la mateixa metodologia que els testimonis de l'embassament de Camarasa i se seccionaren a una resolució d'1 cm.



**Fig. 4.10.** Localització dels punts mostrejats al llarg del tram baix del riu Ebre.



**Fig. 4.11.** Ampliació del tram del delta de l'Ebre on es detalla la localització de les dragues OEB18, OEB19, OEB20, i OEB21.

**Taula 4.3.** Localització de les 11 dragues mostrejades en el tram baix del riu Ebre des de Miravet fins a la desembocadura al delta de l'Ebre.

Codi	Coordenades UTM (X,Y)		Localització
OEB1100	297343	4544904	Miravet
OEB0200	291497	4524944	Tram Xerta-Tortosa
OEB1300	290790	4517391	Tram Xerta-Tortosa
OEB1400	295149	4511451	Entrada d'Amposta
OEB1500	299354	4509188	Sortida d'Amposta
OEB1600	301988	4510061	Illa de Sapinya
OEB1700	306770	4509703	Deltebre
OEB1800	310505	4509110	Sortida Deltebre
OEB1900	315997	4508813	Canal de lo Migjorn
OEB2000	316461	4508566	Canal de lo Migjorn
OEB2100	317894	4509629	Illa de Buda (desembocadura Ebre)

### *Mostres d'aigua del riu Ebre*

Durant el mes de juliol del 2003 es mostrejaren 14 estacions al llarg del tram català del riu Ebre (Taula 4.4), des de Riba-roja fins al delta de l'Ebre. En cada punt s'agafaren 20 L d'aigua amb l'objectiu de determinar la concentració de radi i avaluar la possible influència aigües avall del fangs contaminats de l'interior de l'embassament de Flix. Les mostres d'aigua s'emmagatzemaren en bidons de polietilè i es filtraren immediatament després de la seva recollida mitjançant un filtre de plat (*Schleicher & Schuell*) de  $0.22\mu\text{m}$  i de 142 mm de diàmetre. Posteriorment s'acidificaren a pH 2-3 amb HCl (37%). Després d'aquest pretractament les mostres es transportaren al laboratori on es continuà amb el corresponent procediment analític.

**Taula 4.4.** Localització de les mostres d'aigua obtingudes en el tram Català del riu Ebre.

Codi	Localització	UTM 31T (E/N)	
A24	Ribaroja	289035	4569613
B24	Empresa de Flix	294272	4567218
C24	Presa de Flix (sortida)	294501	4567653
D24	Flix-pas de barca	294837	4567108
F24	Ascó-Pont	296306	4562404
G24	Pas de l'Asè	299623	4559916
H24	Garcia	302505	4556414
I24	Mora d'Ebre (embarcador)	301923	4551931
J24	Miravet	298195	4545612
K24	Xerta	288820	4592736
L24	Tortosa	290944	4521167
N24	Amposta-Deltebre	299253	4508696
P24	L'Encanyissada	304356	4502909
O24	Ampolla platja (aigua de mar)	305969	4519212

La matèria en suspensió del riu s'ha determinat a partir de la diferència de pes sec dels filtres de 0.22µm i de 142 mm abans i després de filtrar els 10 litres d'aigua de cada estació.

#### Mostres d'aire-radó

S'han obtingut 10 mostres d'aire durant el mes de juliol 2003 (Taula 4.5) amb la finalitat d'estudiar els nivells de gas radó en diferents punts de la vila de Flix. L'objectiu fou comprovar si el procés industrial de la factoria de fosfats bicàlcies era una font emissora de radó i si esdevenia un risc radiològic per a la població veïna. Les mesures es van obtenir mitjançant un detector de centelleig portàtil anomenat PRASSI model 5S, de la firma italiana Silena S.p.A., amb un temps de mostreig de 15 minuts per mostra i a una altura de mig metre del terra (Amgarou, 2002).

**Fig. 4.12.** Monitor portàtil PRASSI.

#### Plantes d'arròs del Delta de l'Ebre

S'han analitzat 125 g de la planta de l'arròs (*Oryza Sativa*) d'un dels camps d'inundació del delta de l'Ebre (UTM 31T, 308108E, 4505268N) amb l'objectiu de fer una mesura puntual dels seus nivells de radioactivitat ambiental. La mostra fou assecada, homogeneïtzada i col·locada en una geometria T-100. Després de 21 dies, un cop arribat a l'equilibri secular del  $^{222}\text{Rn}$  i els seus descendents alfa amb el  $^{226}\text{Ra}$ , es mesurà al detector de gamma. A més de la planta d'arròs també mesurarem una mostra d'arròs comercial del delta utilitzant una geometria *Marinelli*.

**Fig. 4.13.** *Oryza sativa*.

**Taula 4.5.** Localització de les mostres d'aire obtingudes a la població de Flix per tal de determinar la concentració de gas radó en exteriors.

Codi mostra (22/07/03)	UTM X	UTM Y	Descripció
A	0293546	4567244	Entrada de l'electroquímica
E	0294063	4567362	Aparcament
C	0294779	4567488	Plaça església
H	0294731	4567337	Biblioteca pública
F	0294729	4567318	Escola de secundària
G	0294733	4567351	Pas de la barca-Flix
D	0294779	4567488	Plaça Espanya
B	0294251	4567009	Escola primària

#### 4.1.3 Llac pirinencs

Es mostrejaren 74 llacs repartits per tot el Pirineu amb una superfície superior a les 0.5 hectàrees durant el mes de juliol del 1987 en el marc del projecte europeu "Ecosistemes dels llacs d'Alta Muntanya Europeus: Regionalització, Diagnòstic i Avaluació Socioeconòmica" (EMERGE) (Fig. 4.14). Les mostres de sediment es van obtenir aproximadament de la zona més profunda del vas sedimentari de cada llac mitjançant un mostrejador de gravetat. Un cop a la riba, el testimoni es seccionà "in situ" per a evitar la barreja del sediment durant el seu transport. Els sediments es manipularen amb estris de *tefló* i es guardaren en vials de vidre que posteriorment foren congelats fins al moment de la seva anàlisi. El seccionament es realitzà a dues profunditats diferents: la secció superficial, els primers 0.5 cm i una secció més profunda, a 15-17 cm. Degut a la baixa taxa de sedimentació dels llacs dels Pirineus es suposa que la capa superficial integra els darrers 5-20 anys, mentre que la capa més profunda representa probablement l'època pre-industrial. Hem analitzat les capes superficial per tal de determinar les concentracions en  $^{210}\text{Pb}$  en excés i  $^{137}\text{Cs}$  i elaborar un mapa de concentració superficial d'aquests radioelements, així com valorar la potencialitat del  $^{210}\text{Pb}$  en excés com a element normalitzador dels contaminants organoclorats i metalls pesants presents en els sediments lacustres.

#### 4.1.4 Sòls de la Conca de la Noguera Pallaresa

Es mostrejaren un total de 7 sòls sense alterar repartits en un transecte al llarg de l'eix central de la conca de la Noguera Pallaresa (Taula 4.6 i Fig. 4.15). Els sòls es van obtenir en dues campanyes durant els mesos de febrer del 2001 i juliol del 2003 amb l'objectiu d'estimar el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés i l'inventari de  $^{137}\text{Cs}$ , i avaluar la seva relació amb la pluviometria.

Tots els sòls han estat escollits seguint els criteris de mostreig que es detallen a continuació:

1. S'ha procurat agafar el màxim espectre pluviomètric de la conca (des dels 390 mm a<sup>-1</sup> fins als 1500 mm a<sup>-1</sup>) i per poder avaluar la correlació entre el flux de  $^{210}\text{Pb}$  en excés i la precipitació.



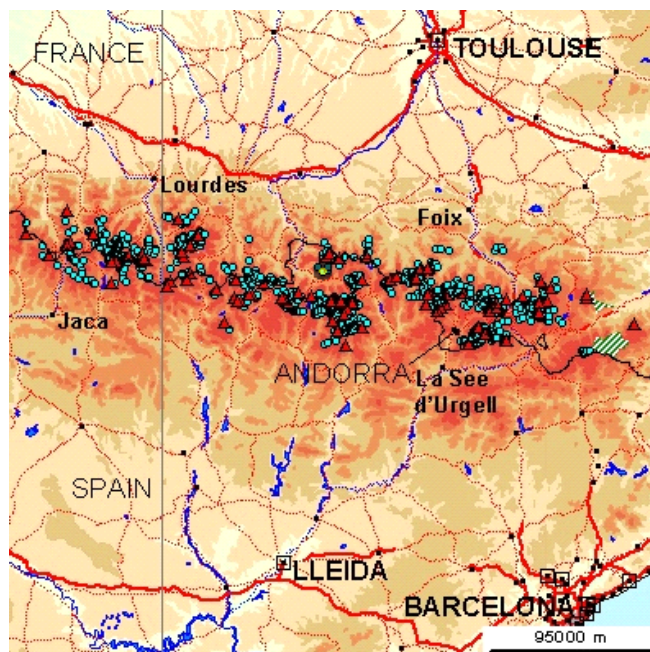
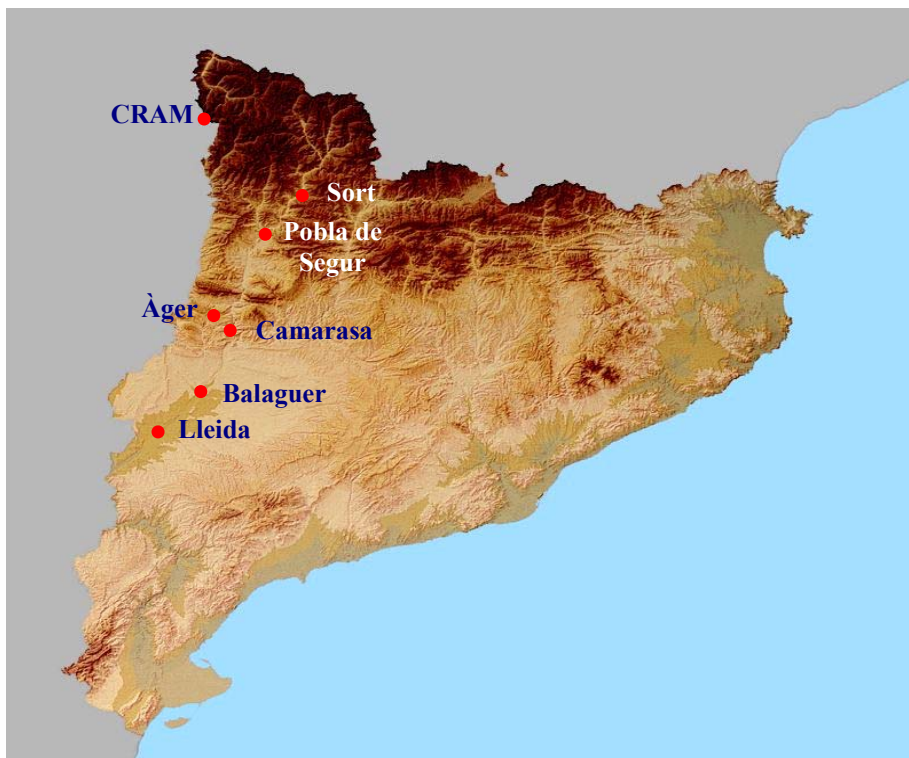


Fig. 4.14. Localització dels llacs pirinencs estudiats.

2. La zona de mostreig no ha d'haver sofert alteracions en el decurs dels darrers 100 anys, ja sigui per conreu, erosió o per acumulació de material d'altres zones, i així poder garantir un senyal del flux atmosfèric de  $^{210}\text{Pb}$  en excés inalterat. A més a més, la morfologia de l'àrea d'estudi ha de ser plana i fins i tot lleugerament convexa per tal d'evitar el fenomen de focalització (*focusing*). És a dir, si la zona es troba deprimida en relació a les lleres laterals es produeixen processos d'escorrentia superficial i d'erosió que acaben acumulant els radionúclids en el seu centre, fet que incrementa les concentracions de  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{137}\text{Cs}$  i distorsiona el senyal directe per deposició atmosfèrica.
3. Evitar fer el mostreig dels sòls en les proximitats de les vies de circulació (carreteres) ja que són una font de contaminació de plom a través dels combustibles fòssils i per tant, alteren el senyal atmosfèric de  $^{210}\text{Pb}$  en excés.

Els sòls s'obtenen amb un mostrejador de 4.5 cm de diàmetre i una longitud de 40 cm (Fig. 4.16). L'aparell es clava en la seva totalitat amb un martell de fusta o de plàstic per tal de no danyar l'equip. El testimoni es secciona amb una resolució de 5 cm amb una espàtula de plàstic. Les seccions es guarden en una bossa de polietilè fins a ser analitzades en el laboratori. Un cop en el laboratori es determina el pes humit de cada secció i s'asseca a l'estufa per obtenir-ne el pes sec. Després d'assecar la mostra es passa a la seva molturació i a la separació de la fracció de pedres, ja que aquestes incrementen el pes de la mostra però no incorporen  $^{210}\text{Pb}$  en excés ni  $^{137}\text{Cs}$ . Seguidament se n'agafa una petita alíquota d'aproximadament 150 mg per a l'anàlisi destructiu del  $^{210}\text{Po}$ . La massa restant es destina a l'anàlisi gamma no destructiu.



**Fig. 4.15.** Situació dels sòls mostrejats en l'estudi de flux de  $^{210}\text{Pb}$  atmosfèric sobre un mapa topogràfic de Catalunya.

## 4.2 Anàlisi

### 4.2.1 Granulometria

#### *Sediments de Camarasa*

L'anàlisi granulomètrica dels testimonis sedimentaris de Camarasa s'ha realitzat mitjançant un difractòmetre de raigs làser (750 nm) COULTER LS 100, amb un rang de detecció de 0.4-1000  $\mu\text{m}$ . Aquest mètode es basa en comparar cada partícula amb una esfera tot assignant-li un diàmetre equivalent. L'anàlisi ha estat realitzada pels nostres col·laboradors del GRC-Geociències Marines del Departament de Estratigrafia i Paleontologia de la Universitat de Barcelona (UB).

#### *Sediment de Flix*

L'anàlisi granulomètrica dels testimonis de Flix ha estat realitzada pel grup de recerca de l'Institut de Ciències del Mar, CMIMA-CSIC. El procediment consisteix en atacar la mostra amb aigua oxigenada al 7% durant una setmana per tal d'eliminar per oxidació la matèria orgànica. Posteriorment, la matèria orgànica es renta de les partícules de sediment i es procedeix a un tamisat en humit mitjançant un sedàs de 50  $\mu\text{m}$ . Aplicant una solució d'1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de pirofosfat de sodi s'aconsegueix eliminar l'agregació entre partícules i es pot diferenciar entre la fracció de lutites (fins), amb un diàmetre inferior als < 63  $\mu\text{m}$ , i la fracció de sorres, de diàmetre superior als > 63  $\mu\text{m}$  (Riba, 1997). El *Sedigraph 5100* és l'equip que s'usa per determinar la granulometria de les partícules <63  $\mu\text{m}$  i es fonamenta en la llei d'Stokes aplicada a un interval de valors del número de Reynolds. La llei consisteix en la detecció de la variació de la concentració de partícules que sedimenten, en funció del temps,



**Taula 4.6.** Localització i característiques dels sòls mostrejats en aquest estudi.

Testimoni	Longitud testimoni (cm)	Altitud (m)	Coordenades UTM (X,Y)		Data de mostreig	Localització
SOLE-1	23	323	293896	4615934	26/02/01	Lleida (camp militar)
SOCA-1	33	391	321594	4649975	26/02/01	Pantà Camarasa
SOBA-1	35	316	315270	4631531	26/02/01	Balaguer
SOAG-1	32.5	460	318786	4652363	26/02/01	Àger
SOPO-1	32.5	627	331526	4679188	26/02/01	Pobla de Segur
SOSO-2	33	842	345656	4696850	26/02/01	Sort
SOCRAM	34	1649	316829	4721399	14/07/03	Vielha

**Figura 4.16.** Sistema de mostreig dels sòls.

en una dispersió líquida a través de la mesura de la transmissibilitat d'un feix de raigs-X finament col·limat. Amb el valor de la transmissió es realitza el càlcul del percentatge per cada diàmetre esfèric equivalent, en funció de la velocitat de sedimentació de cada diàmetre (Giró i Maldonado, 1985).

Per a determinar la fracció superior als  $63 \mu\text{m}$  s'ha utilitzat el tub de sedimentació. Aquest sistema es basa en la llei de Stokes per a la caiguda lliure de partícules dins d'un fluid de densitat coneguda i funciona mesurant la diferència de pressió entre dues columnes d'aigua connectades hidràulicament per a la part inferior a través d'un transductor de pressió *Validyne* (model DP103). A mesura que les partícules de sediment cauen a una de les columnes, la pressió decreix fins a retornar a la pressió inicial. De manera, que la variació de pressió permet fer el càlcul del percentatge per cada diàmetre esfèric equivalent en funció de la seva velocitat de sedimentació (Giró i Maldonado, 1985). Finalment, totes les dades de la distribució granulomètrica s'integren automàticament mitjançant un programa desenvolupat a l'Institut de Ciències del Mar-CMIMA-CSIC.

#### 4.2.2 Anàlisi de $^{210}\text{Pb}$ i $^{210}\text{Po}$

Totes les mostres sedimentàries obtingudes en aquest treball han estat analitzades amb la tècnica del  $^{210}\text{Pb}$ . La tècnica es basa en quantificar el  $^{210}\text{Pb}$  a través de la mesura de l'activitat del  $^{210}\text{Po}$ . Ambdós radionúclids es troben en equilibri secular en el moment de l'anàlisi, de manera que l'activitat de  $^{210}\text{Po}$  correspon a l'activitat de  $^{210}\text{Pb}$ . En el càlcul de l'activitat cal realitzar la correcció per desintegració des del moment de la recollida de la mostra fins al

moment de la mesura al laboratori. La seva quantificació ens permetrà determinar els ritmes de sedimentació i fer les datacions corresponents quan sigui possible.

El mètode radioquímic utilitzat en aquest treball ha estat desenvolupat en el nostre laboratori per Sanchez-Cabeza i col·laboradors (1998). El mètode es basa en la dissolució total de la mostra amb una digestió a alta temperatura i pressió en vasos tancats de *tefló* en un microones analític de la casa *CEM*, model *MDS-2000* (Fig. 4.17). Es recomana que la quantitat de mostra homogeneïtzada separada per a l'anàlisi alfa de  $^{210}\text{Po}$  sigui de l'ordre 150 a 200 mg, per tal de garantir una digestió completa del material. Abans de la digestió afegim el traçador de  $^{209}\text{Po}$  i una barreja de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  i aigua destil·lada. El traçador radioactiu té el mateix comportament al llarg del procés radioquímic que el  $^{210}\text{Po}$ , isòtop del mateix element, i ens permetrà calcular el rendiment químic o recuperació del procés de separació. La primera digestió transcorre a una pressió de 130 psi durant 30 minuts. Un cop finalitzada s'afegeix  $\text{H}_3\text{BO}_3$  per tal de dissoldre les sals de fluor presents i es sotmet la mostra a una segona digestió a 50 psi durant 30 minuts més. La diferència bàsica que presenta aquest mètode en comparació amb els altres mètodes de digestió és que assegura una total dissolució de la mostra ja que el procés es realitza simultàniament a elevada temperatura i pressió. D'aquesta manera aconseguim també que la digestió es faci amb molt menys temps que en els cas

dels mètodes amb vasos de precipitats oberts i s'asseguren unes bones condicions de seguretat en el procés d'anàlisi. A continuació la mostra és condicionada a medi  $\text{HCl}$  1M i a una temperatura de 80 °C. S'hi afegeix àcid ascòrbic per tal de complexar el ferro present a la mostra que interferiria en la deposició del poloni en els discs de plata. El següent pas és la deposició, que consisteix en submergir un



**Figura 4.17.** Sistema de digestió *CEM*, model *MDS-2000*.

disc de plata de 25 mm de diàmetre, prèviament polit i lacat per una cara, dins de la mostra durant 8 hores a 60 °C i amb agitació constant. D'aquesta manera els isòtops de poloni es dipositen espontàniament sobre la cara no vernissada del disc, gràcies a que el poloni presenta un potencial d'ionització més positiu que el de la plata. En acabar, el disc ja està a punt per ser mesurat en el sistema d'espectrometria alfa d'alta resolució format per detectors de silici semiconductor de barrera de superfície, models *ORTEC Mod. SSB 450*, i detectors de silici de tecnologia implantada model *PD-450.18AM CANBERRA Alpha Analyst*.

#### 4.2.3 Anàlisi de $^{226}\text{Ra}$

##### *Preconcentració i emanometria del $^{222}\text{Rn}$*

Les concentracions de  $^{226}\text{Ra}$  en les mostres d'aigua del tram baix del riu Ebre han estat determinades a través del mètode de preconcentració i emanometria del  $^{222}\text{Rn}$  (Burnett i Tai, 1992). El mètode consisteix en agafar 10 L d'aigua, filtrats a 0.22  $\mu\text{m}$  i acidificats amb 50 mL d' $\text{HCl}$  al 37 % "in situ" en el moment del mostreig. Un cop al laboratori es mesura exactament el volum de la mostra recollida. S'afegeixen 100 mg de *carrier* de bari a la mostra i s'homogeneïtza. Les mostres es processen en grups de 7, més un blanc format per 200 mL d'aigua ultrapura *Millipore*, 1 mL d' $\text{HCl}$  concentrat i 2 mg de Ba. S'escalfa la mostra a 90°C i s'afegeixen 40 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat per a formar sulfats de radi i bari. Al cap de 2 hores es forma el precipitat i es retira el sobrenadant per aspiració mitjançant una bomba de buit.

Per tal d'extreure el sulfúric en excés que pugui contenir el precipitat, aquest es centrifuga 4 o 5 vegades durant 15 segons a 3000 rpm i es renta amb aigua ultrapura fins a assegurar-nos que el líquid sobrenadant arriba a un pH aproximat de 6. Seguidament es cobreix el precipitat amb 10-15 mL de solució de  $K_2CO_3$  (50% w/w) i s'escalfa en agitació fins a que quedi un residu sec per tal de provocar la precipitació dels sulfats i nitrats en forma de carbonats. El següent pas consisteix en rentar el precipitat ( $Ba(Ra)CO_3$ ) amb aigua ultrapura i centrifugant-lo 4 o 5 cops fins que el pH del sobrenadant passi de 12 a aproximadament 7. El propòsit de rentar el precipitat és el d'eliminar l'excés de carbonat potàssic i sulfat potàssic i així minimitzar la interferència dels ions  $K^+$  en la mesura del  $^{226}Ra$ . D'aquesta manera, també s'elimina el  $^{40}K$  que interferiria en la mesura del fons. Un cop disposem del vial amb el precipitat, se li afegeix directament 5-10 mL de  $HNO_3$  0.5 M per dissoldre els carbonats que contingui la mostra i s'evapora de nou i es porta a sequedat. Es redissol el residu, principalment  $BaRa(NO_3)_2$ , amb 10 mL d'aigua ultrapura en forma de triple rentat per tal d'extreure tot el  $^{226}Ra$  que contingui i que així passi a la solució. Aquests 10 mL es transfereixen a un vial de centelleig líquid, prèviament pesat, del tipus Wallac<sup>®</sup> SLD.

Per a determinar la recuperació del procés de separació radioquímica, s'agafen 3 aliquotes de 50  $\mu$ L de la mostra resultant del tractament radioquímic i es dilueixen cadascuna en 50 mL d'aigua ultrapura. De les tres solucions s'agafen 10 mL que es disposen en els vials de ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) de masses juntament amb 0.1 mL de patró intern (solució 100 ppm de Y). L'ICP-MS es un tipus d'espectròmetre de masses que porta acoblat una font de plasma (p.e. Argó) que permet determinar concentracions de metalls a nivells traça i ultratraça (ppt i ppb). En el nostre cas, l'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament és una tècnica d'anàlisi química que ens permet mesurar la concentració de bari inicial.

Finalment els 9.85 mL de mostra restant del vial de centelleig es mesclen amb 10 mL de líquid de centelleig (NEF-957 A, Packard). La determinació del  $^{226}Ra$  es fa a través del seus fills emissors alfa ( $^{222}Rn$ ,  $^{218}Po$  i  $^{214}Po$ ) i per tant cal deixar reposar la mostra 21 dies per a què el  $^{222}Rn$  i els seus descendents alfa  $^{218}Po$  i  $^{214}Po$  estiguin en equilibri secular amb el  $^{226}Ra$ . Seguidament, ja es pot mesurar l'activitat de la mostra mitjançant espectrometria beta per centelleig líquid amb el detector *Quantulus 1220 de Wallac*.

#### 4.2.4 Anàlisi de $^{222}Rn$

Les mesures de gas radó s'han obtingut mitjançant el detector portàtil PRASSI (Fig. 4.12). El detector està format per una cel·la de centelleig de 1.83 L recoberta de sulfat de zinc activat amb impureses de plata ( $ZnS(Ag)$ ) connectada a un fotomultiplicador. El sistema està equipat amb una bomba que autoregula el flux d'aire aspirat, mantenint-lo constant a 3  $L \cdot min^{-1}$ . L'equip efectua les mesures a intervals que van des de 15 minuts a 24 hores, i permet transferir les dades obtingudes a qualsevol ordinador personal en format ASCII a través d'un port de sèrie RS232 (Amparou, 2002).

### 4.3 Sistemes de detecció d'espectrometria alfa

El sistema d'espectrometria alfa d'alta resolució està format un detector de semiconductor emplaçat dins d'una cambra de buit i l'electrònica associada formada per una font de tensió d'alimentació, un preamplificador, un amplificador, un generador intern de polsos de referència, un discriminador d'energies, un conversor analògic digital (ADC-Analog to

Digital Converter), un analitzador multicanal i un ordinador que controla el funcionament del sistema mitjançant un programa d'emulació.

#### 4.3.1 *Detectors*

El nostre laboratori disposa de 2 sistemes d'espectrometria formats per 8 detectors alfa de barrera de superfície de silici instal·lats en el sistema *ORTEC* (EG&G Ortec Mod.450), i 6 detectors alfa de silici de tecnologia implantada (*Passivated Implanted Planar Silicon, P.I.P.S*) instal·lats en el sistema *CANBERRA* (model *PD-450.18AM*) (Fig. 4.18).

Les característiques principals del detector EG&G Ortec Mod.450 són les següents:

- Àrea activa: 450 mm<sup>2</sup>.
- Planxa porta discs amb possibilitat de mesurar discs de 20 i 25 mm a 2 posicions de comptatge.
- Corrent de fuga: 0.4 µA.
- Profunditat de la barrera de 100 µm.
- Baix fons.
- Resolució nominal del detector: 21 keV.

Les característiques dels detectors *CANBERRA* model *PD-450.18AM* són les següents:

- Àrea activa 450 mm<sup>2</sup>.
- Planxa porta discs amb possibilitat de mesurar discs de 20 o 25 mm, a 7 posicions de comptatge.
- Corrent de fuga: 4 nA.
- Profunditat de la barrera de 140 µm.
- Baix fons.
- Resolució nominal del detector: 18 keV.

#### 4.3.2 *Mòduls duals i cambres de buit*

Els detectors del sistema *ORTEC* estan situats a l'interior de cambres de buit d'acer inoxidable incorporades als mòduls duals EG&G Ortec, Mod. 576A. Cada mòdul conté 2 detectors amb un canal de mesura independent. Cadascun d'aquests canals inclou una font de tensió per a polaritzar el detector, un preamplificador, un amplificador, un generador intern de polsos de referència, un discriminador d'energies i l'ADC. La sortida de cada canal de detecció consisteix en pulsacions positives d'entre 0.1 a 10 V de tensió que equivalen a un interval d'energies de 2 o 4 MeV.

Els sistema d'espectrometria *CANBERRA* està format per un *rack* de 12 cambres de buit individuals muntades en mòduls dobles (Doble *nim model 7200*) on es disposen els detectors. Cada mòduls porta incorporat un analitzador multicanal, un sistema de control de buit, un discriminador d'energies, l'ADC i un sistema de comunicacions per xarxa del tipus Ethernet.

#### 4.3.3 *Analitzador multicanal (MCA)*

L'anàlisi de l'amplitud dels polsos i el registre de l'espectre es realitza mitjançant un analitzador multicanal (MCA). En el sistema *ORTEC*, l'analitzador multicanal és del tipus "Buffer" (EG&G Ortec Spectrum MASTER<sup>TM</sup> Mod. 920-8) de 16 K de memòria en canals, amb un microprocessador intern 80186 amb accés directe de memòria (DMA). La

comunicació amb la memòria interna de l'MCA es realitza a través d'una targeta de xarxa Ethernet (ADCAM<sup>TM</sup>/IBM) instal·lada a un ordinador. Finalment, mitjançant el programa MAESTRO<sup>TM</sup> II les dades resultants són convertides i presentades en forma d'espectres. En el cas del sistema d'espectrometria CANBERRA el programari d'emulació per a gestionar les dades és el *GENIE-2000*.

#### 4.3.4 Calibratge del detector

Els detectors es calibren en energia i en eficiència de detecció.

- El calibratge en energia permet d'identificar els diferents radionúclids emissors presents a la mostra a partir de les seves línies d'emissió que s'enregistren com a pics definits a l'espectre.
- Per altra banda, el calibratge en eficiència permet determinar la recuperació radioquímica de la mostra a partir del traçador afegit, que en aquest cas és el <sup>209</sup>Po.

L'energia de les partícules alfa es diposita íntegrament al volum sensible del detector i l'alçada dels pics que es generen és proporcional a l'energia dipositada. Així, la funció de calibratge és una recta, obtinguda per regressió, de pendent igual al factor de guany en keV/canal. A partir dels pics coneguts i prou desenvolupats d'un espectre es pot realitzar el calibratge en energia del detector, amb la condició que les energies dels pics siguin prou diferents, és a dir, que l'espectre presenti una bona resolució en energia.

Així doncs, es determina el canal corresponent al centroide de cada pic i es realitza una anàlisi de regressió lineal energia-centroide que s'utilitza com a recta de calibratge. Aquest procés es pot portar a terme amb la mesura d'una font de diversos isòtops coneguts (calibratge extern) o bé amb els pics del mateix espectre que es vol quantificar (calibratge intern), en el nostre cas el pic de <sup>209</sup>Po i el del <sup>210</sup>Po (Masqué, 1999).

#### 4.3.5 Anàlisi dels espectres

El tractament radioquímic de separació que s'aplica a la mostra permet que al final del procés només apareguin dos pics a l'espectre: el del <sup>209</sup>Po (traçador intern) i el <sup>210</sup>Po (Fig. 4.19). La separació entre els dos pics és de 439 keV. L'energia d'emissió del <sup>209</sup>Po és de 4.866 MeV i la del <sup>210</sup>Po de 5.305 MeV, suficient diferents com per a poder interpretar fàcilment l'espectre i no haver de fer cap correcció per interferències espectrals. El tractament dels espectres es realitza amb els programes d'emulació *GENIE-2000* i *MAESTRO<sup>TM</sup> II v.1.40*, que presenten en pantalla els espectres i paràmetres com ara el temps de comptatge, número de detector, escala, etc.

El *software* també permet realitzar manipulacions de l'espectre, com ara les diverses opcions de tractament d'arxius, la definició de regions d'interès i càlculs estadístics relatius als pics, el calibratge en energia i obtenir les dades més significatives de les regions d'interès definides.

**a.****b.**

**Figura 4.18. a.** Sistema d'espectrometria alfa, CANBERRA Alpha Analyst.

**b.** Vista interior de la planxeta porta disc del sistema CANBERRA Alpha Analyst.

Per a quantificar la mostra cal restar a l'espectre obtingut el fons del detector i el valor dels blancs. Aquest càlcul i el de l'activitat específica es realitza en un full de càlcul utilitzant el programa *Microsoft EXCEL*.

L'activitat ( $A$ ) del  $^{210}\text{Po}$  i la recuperació química ( $R$ ) es calculen a partir de les següents expressions:

$$A_{210\text{Po}} = \frac{N_{210\text{Po}}}{N_{209\text{Po}}} \cdot A_{209\text{Po}} \quad (4.2)$$

$$R(\%) = \frac{N_{209\text{Po}}}{A_{209\text{Po}} \cdot t \cdot \Omega} \cdot 100$$

on

$A_{210\text{Po}}$  : activitat del  $^{210}\text{Po}$  (Bq)

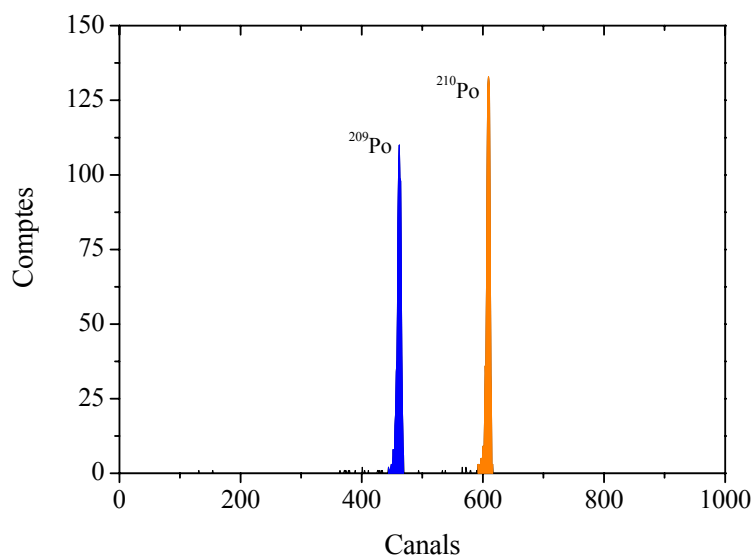
$A_{209\text{Po}}$  : activitat del traçador  $^{209}\text{Po}$  (Bq)

$t$  : temps de mesura (s)

$\Omega$  : angle sòlid fraccional

$N_{x\text{Po}}$  : nombre de comptes a la finestra del  $^x\text{Po}$ , corregides pel fons i el blanc

$R$  : recuperació (%)



**Figura 4.19.** Espectre alfa característic amb els dos pics ben diferenciats de  $^{209}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Po}$ .

Cal destacar que el càlcul de l'activitat es fa a partir de les comptes totals de les àrees netes dels pics. De fet, no és necessària la utilització del valor de la recuperació radioquímica descrit anteriorment ja que el  $^{209}\text{Po}$  i el  $^{210}\text{Po}$  es comporten de la mateixa manera al llarg del procés radioquímic pel fet de ser isòtops d'un mateix element. Això permet considerar l'angle sòlid fraccional com a un paràmetre de rellevància limitada que no intervé explícitament en el càlcul de l'activitat (Masqué, 1999).

#### 4.3.6 Control de qualitat

##### Activitat del traçador de $^{209}\text{Po}$

Durant el desenvolupament d'aquest treball s'ha utilitzat el  $^{209}\text{Po}$  com a patró intern o traçador per a traçar i quantificar les pèrdues de mostra que tenen lloc al llarg del tractament radioquímic. Es disposava d'una solució patró de  $^{209}\text{Po}$  procedent de la IAEA, de la qual es van preparar diverses dilucions d'una activitat específica apropiada per a les estadístiques de comptatge que se solen obtenir en mostres del tipus ambiental.

En aquest estudi hem utilitzat una solució de  $^{209}\text{Po}$  de 20 de novembre del 1998 amb una activitat de  $0.5884 \pm 0.0045 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Masqué, 1999) i una solució de  $0.7031 \pm 0.0050 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$  preparada el 26 de febrer del 2002. La utilització d'una solució o altre depengué del moment en què s'analitzaren les mostres.

##### Fons del sistema d'espectrometria alfa

Els detectors alfa utilitzats en aquest estudi presenten una taxa de fons molt baixa, fet que permet mesurar mostres amb una baixa activitat de  $^{210}\text{Pb}$  -  $^{210}\text{Po}$ .

Periòdicament (cada 6 mesos) es realitzen mesures dels fons per a comprovar si es manté invariable o per contra, si els detectors s'han contaminat. En aquest últim cas s'ha

de procedir a la descontaminació del detector i a remesurar les mostres susceptibles de presentar problemes en la determinació correcta de les activitats. La taxa de comptatge característiques dels fons dels detectors solen ser de l'ordre  $\sim 10^{-5} \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$ , negligibles davant les mesures de l'ordre de  $\sim 10^{-3} \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$  de les mostres ambientals que es realitzen habitualment. A la Taula 4.7 es presenten els valors de les mitjanes i el rang de valors de les mesures del fons de cada detector realitzades durant el període en què s'ha realitzat l'estudi.

#### *Blancs analítics*

Paral·lelament a cada grup de mostres s'ha preparat també un blanc analític per a controlar la possible contaminació de les mostres durant el procés radioquímic, deguda a les impureses que contenen els productes químics utilitzats o per una contaminació del material emprat. Aquest blanc se sotmet exactament al mateix tractament que les mostres reals (mateixes quantitats d'àcids, mateixa activitat o quantitat de traçador, etc.), i per tant, en el moment de quantificar les activitats de les mostres s'ha d'efectuar la corresponent correcció segons l'activitat que presenti el blanc. Pràcticament tots ells van presentar valors de l'ordre del fons dels detectors (Taula 4.8).

Durant el desenvolupament d'aquesta tesi el Laboratori de Radioactivitat Ambiental ha participat en la intercomparació del Consejo de Seguridad Nuclear, CSN-CIEMAT 2002, amb l'objectiu d'establir un control de qualitat de les mostres analitzades. En la intercomparació el LRA va obtenir un valor de  $2.73 \pm 0.40 \text{ Bq kg}^{-1}$  de  $^{210}\text{Pb}$  que s'ajusta al valor certificat pel CSN i que per tant certifica la qualitat de les nostres mesures alfa de  $^{210}\text{Pb}$  (Figura 4.20). Cal remarcar que aquest valor d'activitat és molt baix i que per tant confirma la qualitat de les dades del laboratori.

## **4.4 Sistemes de detecció d'espectrometria gamma**

### *4.4.1 Detectors*

L'espectrometria gamma amb detectors de semiconductor és una tècnica molt utilitzada en les mesures de mostres ambientals perquè presenta una elevada eficiència que permet mesurar nivells molt baixos d'activitat radioactiva. A més a més, té una bona resolució energètica que permet distingir les emissions de diferents radionúclids. Finalment, l'espectrometria gamma amb detectors de semiconductor permeten realitzar una anàlisi no destructiva de la mostra, ja que no requereix de cap tractament radioquímic previ per a obtenir la mesura.

*El detector semiconductor coaxial de Ge amb blindatge de Pb (GMX-GM1).*

El sistema GM1 (GMX-20190) marca ORTEC és un detector coaxial de Germani intrínsec d'alta puresa recobert per un blindatge passiu progressiu de Pb, Cd i Cu de 10 cm, 1.00 mm i 10 mm respectivament, per a minimitzar el senyal provinent de la radiació còsmica i ambiental. El detector està format per un cristall de germani d'alta puresa situat en un criostat. El cristall està inversament polaritzat i el senyal de sortida és tractat electrònicament i emmagatzemat a la memòria de l'analitzador multicanal



**Taula 4.7.** Mitjanes ( $n=4$ ) i rang dels fons dels detectors ORTEC per a mesures de  $^{210}\text{Po}$  (Garcia-Orellana, 2004).

Detector ORTEC	Taxa de comptatge ( $\cdot 10^{-5} \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
	Finestra de $^{209}\text{Po}$		Finestra de $^{210}\text{Po}$	
	Mitjana	Rang	Mitjana	Rang
1	6	1.1 – 10	0.7	0 – 1.6
2	3	1.4 – 4	1.2	0.6 – 1.6
3	6	3 – 9	1.0	0.6 – 1.7
4	5	3 – 6	1.6	1.2 – 2.1
5	7	4 – 8	0.6	0 – 0.9
6	4	2 – 5	5	2.2 – 6.4
7	3	1.1 – 5	6	4.8 – 7.6
8	5	0.8 – 11	3	1.2 – 6.1

**Taula 4.8.** Taxa de comptatge de  $^{210}\text{Po}$  en alguns dels blancs representatiu obtinguts al llarg d'aquest estudi.

Mostra	Detector	Temps comptatge (s)	Taxa de comptatge ( $10^{-5} \text{ c}\cdot\text{s}$ )	Tipus mostra
SCA1RB1O	isa	346000	4.0 $\pm$ 1.1	sediment Camarasa
SCA1RB2O	3G	261253	1.1 $\pm$ 0.7	sediment Camarasa
SCA2RB3O	1a	79768	11 $\pm$ 4	sediment Camarasa
SCA2RB4O	6G	342714	12.0 $\pm$ 1.9	sediment Camarasa
SCA2RB5O	5G	85979	13 $\pm$ 4	sediment Camarasa
SCA5RB1O	2G	232016	8.2 $\pm$ 1.9	sediment Camarasa
SCA5RB3O	7G	340734	8.2 $\pm$ 1.6	sediment Camarasa
SCA5RB6O	1a	257878	4.7 $\pm$ 1.3	sediment Camarasa
SCA8RB1O	5G	257528	0.8 $\pm$ 0.5	sediment Camarasa
SCA8RB2O	1b	351505	7.1 $\pm$ 1.4	sediment Camarasa
SCA8RB3O	6G	341978	9.1 $\pm$ 1.6	sediment Camarasa
VC1RB1O	5G	257528	0.8 $\pm$ 0.5	sediment Flix
VC1RB2O	1G	444173	7.0 $\pm$ 1.3	sediment Flix
VC2RB1O	2a	258660	2.3 $\pm$ 0.9	sediment Flix
VC2RB2O	6G	259759	5.4 $\pm$ 1.4	sediment Flix
VC3RB1O	8G	64079	8.8 $\pm$ 3.5	sediment Flix
VC3RB2O	5G	178115	10.7 $\pm$ 2.4	sediment Flix
VC4RB2O	6G	339507	10.0 $\pm$ 1.7	sediment Flix
VC4RB3O	6G	348257	12.6 $\pm$ 1.9	sediment Flix
VC5RB1O	1G	257608	3.5 $\pm$ 1.2	sediment Flix
OEERB	8G	260459	6.9 $\pm$ 1.6	Dragues Ebre
PYRRB	7G	438889	4.6 $\pm$ 1.0	Llacs Pirineu
<i>Mitjana</i>			6.9 $\pm$ 4.1	

(MCA). L'analitzador multicanal consta de 8192 canals i permet determinar les activitats dels radionúclids presents en una mostra en un rang d'energies d'entre 3 keV i 10 MeV, si bé per a baixes energies es produeixen fenòmens d'autoabsorció en la pròpia mostra difícils de corregir. Exemples amb problemes d'autoabsorció són el  $^{210}\text{Pb}$ , amb una línia d'emissió a

46.52 keV, o l' $^{241}\text{Am}$ , amb una línia d'emissió a 59.54 keV. El detector presenta un 19 % d'eficiència relativa i una resolució nominal de 1.88 keV pel  $^{60}\text{Co}$  a la línia de 1332 keV. Les mostres són introduïdes en una geometria troncocònica graduada per a diferents volums (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 i 100 mL). L'espectre resultant de cada mesura es pot visualitzar en un monitor i la seva anàlisi es realitza amb el programa *Genie 2000*.

En aquest estudi s'ha utilitzat el GM1 per a mesurar les activitats dels emissors gamma dels sediments de Camarasa i dels sòls de la conca de la Noguera Pallaresa. En concret, s'ha utilitzat per a la determinació sistemàtica dels continguts de  $^{137}\text{Cs}$  a través de la línia de 661.6 keV i el  $^{226}\text{Ra}$  a través de la línia 351.92 keV del seu descendent  $^{214}\text{Pb}$ . Les geometries característiques d'aquestes mostres són de 20 mL de volum, denominades T-20, amb una massa aproximada de 14 a 20 g, i les geometries de 30 mL (T-30) amb una massa de 28 a 35 g. En la taula 4.9 es mostren el rang d'activitat del valor mínim detectable per a les mostres mesurades amb el detector GM1.

#### *Detector de pou de semiconductor de Ge amb blindatge de Fe*

El detector de pou (*HPGe, model GCW3522, CANBERRA*) està format per un cristall de germani d'alta puresa emplaçat dintre d'un blindatge passiu de 15 cm de ferro, en línia amb un analitzador multicanal estabilitzat de 8192 canals de resolució (Fig. 4.21). El detector GM3 presenta un 35% d'eficiència relativa i una resolució nominal de 2.1 keV pel  $^{60}\text{Co}$  a la línia de 1332 keV. El GM3 es caracteritza per poder mesurar amb gran eficiència els emissors gamma utilitzant molt poca massa. Les mostres són introduïdes en una geometria cilíndrica de 6 cm<sup>3</sup>, vials Zinsser<sup>®</sup>, graduada per a diferents volums: V1= 6 cm<sup>3</sup>, V5= 1.2 cm<sup>3</sup>, V7= 0.86 cm<sup>3</sup>, V8= 0.75 cm<sup>3</sup>. Les anàlisis i manipulació dels espectres resultants es realitzen mitjançant el programa *Genie 2000*.

En aquest estudi el GM3 s'ha usat per a determinar les concentracions de radionúclids en els sediments de Flix, les dragues superficials del llit del riu Ebre i per als sediments superficials dels llacs d'alta muntanya. En la Taula 4.10 es descriuen els radionúclids i els valors mínims detectables mesurats a través del detector GM3.

#### *4.4.2 Calibratge dels detectors*

El calibratge en eficiència del detector de GM1 s'ha realitzat a partir de la mesura d'un patró d'Eu-Sb subministrat pel *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (solució SRM-4276-B-148), per a diferents geometries. Seguidament el programa GENIE 2000 elabora un fitxer de calibratge. En el cas del detector de pou (GM3), el seu calibratge en eficiència s'ha realitzat mitjançant un programa de simulació per ordinador elaborat pel propi laboratori que treballa amb el codi MCNP (Luna, comunicació personal).

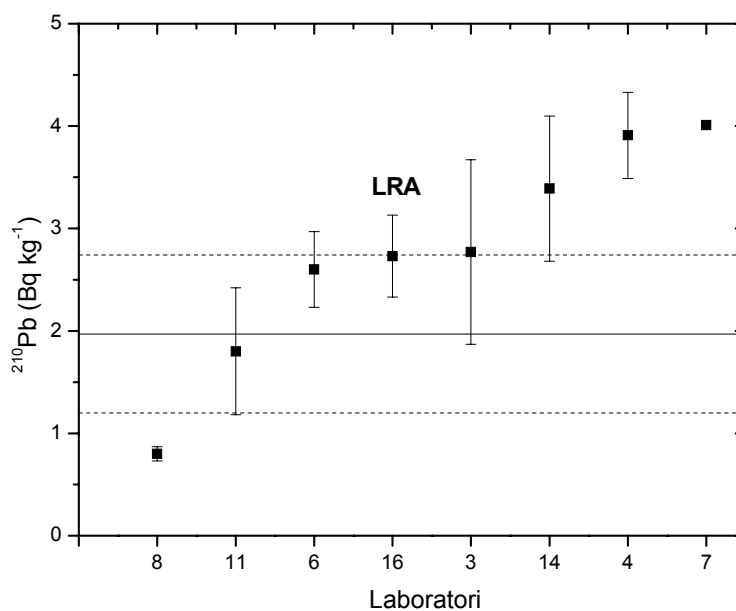
El calibratge en energia es porta a terme mitjançant el programa GENIE 2000. El calibratge es realitza per a cada espectre analitzat en base a la identificació dels pics d'emissió dels radionúclids identificables en el mateix espectre que es reparteixen a raó d'aproximadament un pic cada 1000 canals al llarg de l'espectre. Els pics usualment utilitzats a tal efecte són els de  $^{210}\text{Pb}$  (46.52 keV),  $^{234}\text{Th}$  (92.60 keV),  $^{214}\text{Pb}$  (351.92 keV),  $^{214}\text{Bi}$  (609.31 keV),  $^{137}\text{Cs}$  (661.65 keV) i  $^{40}\text{K}$  (1460.81 keV).

**Taula 4.9.** Radioelements mesurats amb el GMI, les seves línies d'emissió i l'interval dels valors mínims detectable.

Radionúclid	Línia d'emissor principal (keV)	MDA (Bq kg <sup>-1</sup> )
<sup>137</sup> Cs	661.60	1.8-2.6
<sup>226</sup> Ra	351.92	6.4-8.0

**Taula 4.10.** Radioelements estudiats, les seves línies d'emissió i l'interval dels valors mínims detectables per als testimonis sedimentaris.

Radionúclid	Línia d'emissor principal (keV)	MDA (Bq kg <sup>-1</sup> )	Comentaris
<sup>137</sup> Cs	661.65	6-52	
<sup>40</sup> K	1460.81	62-156	
<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb)	351.92	6-8	
<sup>232</sup> Th ( <sup>228</sup> Ac)	911.60, 338.32	20-160	
<sup>238</sup> U ( <sup>234</sup> Th)	63.29, 92.60, 112.81	16-200	
<sup>210</sup> Pb	46.52	12-24	Només en els llacs d'alta muntanya
<sup>60</sup> Co	1332	0.9-2.4	



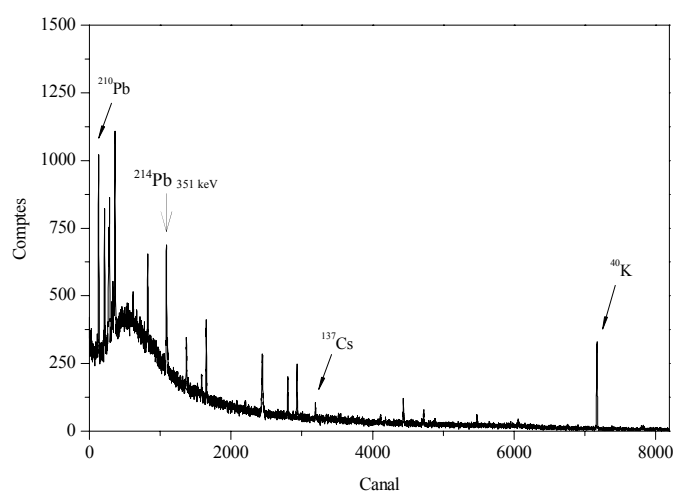
**Figura 4.20.** Intercomparació alfa del Consejo de Seguridad Nuclear, CSN-CIEMAT 2002.

\*El laboratori 7 presenta una  $\sigma = \pm 4$  Bq kg. Per tant la seva mesura no és fiable.

**Taula 4.11.** *Intercomparació del Consejo de Seguridad Nuclear CSN-CIEMAT 2000 i CSN-CIEMAT 2002.*

Radioelement	Activitat de referència CSN-CIEMAT 2000* (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Activitat reportada pel LRA (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Activitat de referència CSN-CIEMAT 2002 (Bq·kg <sup>-1</sup> )	Activitat reportada pel LRA (Bq·kg <sup>-1</sup> )
<sup>40</sup> K	273 ± 16	254 ± 9	480 ± 34	452 ± 25
<sup>137</sup> Cs	82 ± 4	81 ± 2	4.60 ± 0.37	5.17 ± 0.37
<sup>228</sup> Ac	18 ± 2	19 ± 1		
<sup>226</sup> Ra	27 ± 2	25 ± 1		

*Les incerteses representen ±1σ. \*Valors obtinguts a partir dels laboratoris de referència*

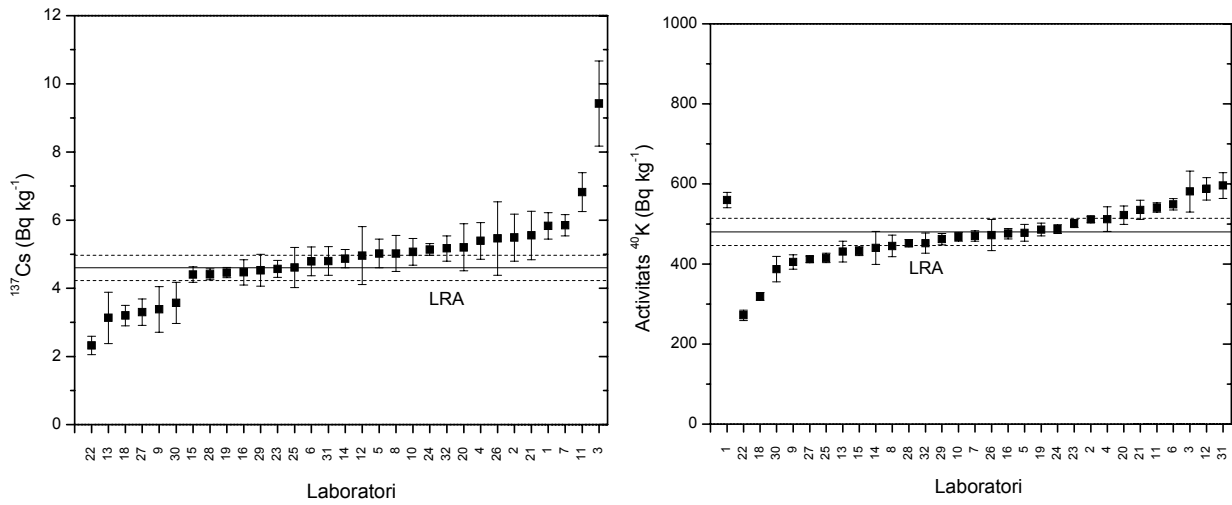
**a.****b.****Figura 4.21.** *a. Sistema d'espectrometria gamma (GM3 detector de pou) . b. Espectre típic de l'anàlisi gamma d'una mostra de sediment.*

#### 4.4.3 Control de qualitat

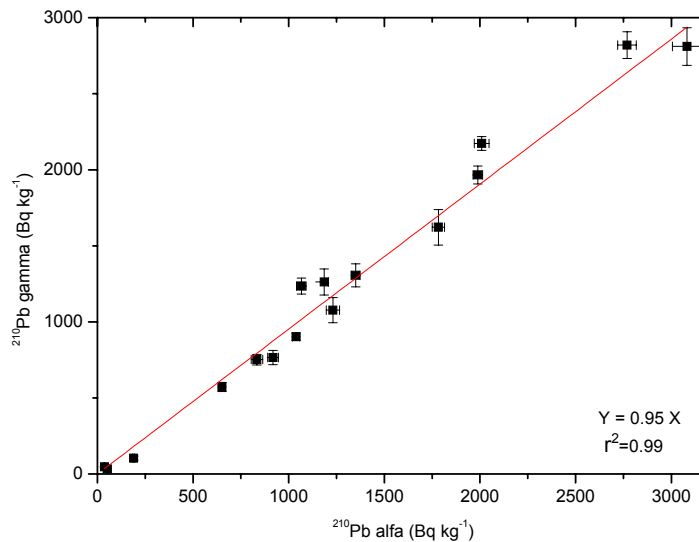
El laboratori de radioactivitat ambiental manté un control de la qualitat de les seves mesures gamma a través de la participació en intercomparacions de mostres ambientals que organitza a nivell nacional el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, i a nivell internacional l'Organisme Internacional de l'Energia Atòmica, IAEA. Al llarg del present estudi es participà en la intercomparació CSN-CIEMAT 2000 i CSN-CIEMAT 2002 del CSN (Taula 4.11 i Figura 4.22). L'exercici consistia en certificar l'activitat de diferents radionúclids d'una mostra de sòl i de fauna marina respectivament. La correlació dels resultats valida les mesures gamma que s'han realitzat en aquest estudi.

#### 4.5 Determinació del <sup>210</sup>Pb total

En aquest apartat es comparen els resultats de <sup>210</sup>Pb mesurats per espectrometria gamma i alfa de 15 mostres de sediment superficial de llacs d'alta muntanya del Pirineu. La mesura del <sup>210</sup>Pb total a través d'espectrometria alfa és una tècnica àmpliament usada i contrastada en el nostre laboratori. Tanmateix, i degut al volum de mostres de l'estudi que ens ocupa, les activitats dels radionúclids dels llacs d'alta muntanya es mesuraren íntegrament per



**Figura 4.22.** Representació dels valors de  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{40}\text{K}$  de la intercomparació CSN-CIEMAT 2002. El laboratori 32 correspon al LRA.



**Fig 4.23.** Comparació de les activitats de  $^{210}\text{Pb}$  total dels llacs del Pirineu mesurades per espectrometria alfa amb les concentracions de  $^{210}\text{Pb}$  total mesurades per espectrometria gamma.

gamma en el detector de pou (vegeu Capítol 5. Part IV) d'elevada eficiència de detecció i que ens permet mesurar els emissors gamma fins i tot a baixes energies i amb molt poca massa.

Per tal de comprovar la validesa de les mesures de  $^{210}\text{Pb}$  total reportades s'han intercomparat internament les dues tècniques. En la figura 4.23 es mostra la regressió lineal de les mesures de  $^{210}\text{Pb}$  total obtingudes a partir dels dos sistemes d'espectrometria i s'observa un bon factor de correlació entre ambdues mesures ( $r^2=0.99$ ). Llavors, a partir d'aquesta recta de regressió

podem corregir la lleugera diferència entre les dues tècniques d'espectrometria corregint les mesures gamma dels llacs pirinencs per el factor 0.95.

#### 4.6 Espectrometria alfa i beta per centelleig líquid

El  $^{226}\text{Ra}$  en mostres d'aigua s'ha mesurat per espectrometria beta amb el detector *Quantulus 1220* de centelleig líquid, que permet mesurar mostres amb baixos nivells d'activitat alfa i beta (Fig. 4.24 i 4.25).

Per tal de reduir el senyal del fons, el detector disposa d'un blindatge passiu, a través d'un recobriment de plom, i un d'actiu, format per un tanc reomplert amb un líquid de centelleig que envolta dos tubs fotomultiplicadors que detecten la radiació còsmica i la radiació gamma i permeten eliminar-les del comptatge de la mostra.

El detector també disposa d'un analitzador de polsos (PSA) que permet discriminar els polsos produïts per la radiació alfa i beta d'una mostra, mitjançant la comparació de les seves respectives àrees després dels primers 50 ns de mesura (Pujol, 1996). L'equip també té de dos multicanals duals (MCA), on cadascun pot emmagatzemar les dades en  $2 \times 1024$  canals. Per tant, és possible mesurar simultàniament quatre espectres diferents per a cada mostra amb una resolució de 1024 canals. El tractament de les dades es realitza mitjançant un paquet informàtic (SpA) instal·lat en un ordinador personal que permet emmagatzemar i processar les dades dels espectres de cada analitzador multicanal (Fig. 4.26).

Finalment, l'activitat de  $^{226}\text{Ra}$  de cada mostra mesura ve donada per l'equació (4.3):

$$A = \frac{N - B}{\varepsilon \cdot t \cdot V \cdot R} \quad (4.3)$$

on

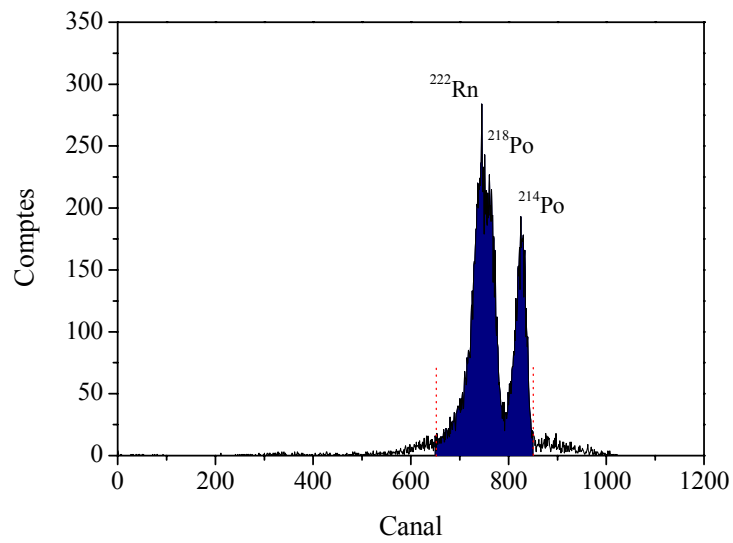
- A = activitat total del radionúclid del  $^{226}\text{Ra}$
- N = número de comptes del radionúclid a l'espectre
- B = número de comptes del blanc a l'espectre
- $\varepsilon$  = eficiència en el procés de detecció
- R = recuperació radioquímica
- V = volum de la mostra analitzada



**Fig. 4.24.** Vista del detector de centelleig líquid *Quantulus 1220*



**Fig. 4.25.** Vista interior del *Quantulus* on es pot apreciar la disposició dels vials de mesura



**Figura 4.26.** Espectre típic dels fills del  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$ ) mesurat amb el detector Quantulus 1220 de centelleig líquid. (Figura adaptada de Garcia-Orellana (2004)).

