

ESTUDIO 3

Análisis de la radiactividad en aguas del Balneario de Paracuellos de Jiloca (Zaragoza)

Title in English: *Radioactivity analysis of Paracuellos de Jiloca Spa water*

M.^a Antonia Simón Arauzo*, Beatriz Romero del Hombrebueno Pozuelo, José Antonio Suárez Navarro, Catalina Gascó Leonarte, José Antonio Trinidad Ruiz, Ana M.^a Suárez Fidalgo, Ángela Caro Benito, Óscar González Martínez

Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica. Departamento de Medioambiente (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid. *simon.arauzo@ciemat.es

An. Real. Acad. Farm. Vol 84, Special Issue (2018) pp. 57-67

RESUMEN	ABSTRACT
<p>Se ha realizado el estudio radiológico del agua del manantial del Balneario de Paracuellos de Jiloca en la provincia de Zaragoza. Este estudio ha consistido en la determinación cuantitativa de los radionucleidos naturales más importantes desde el punto de vista de la protección radiológica existentes en las aguas del balneario. La medida del contenido radiactivo de las aguas constituye un tema cuyo estudio resulta de gran interés, ya que los elementos radiactivos disueltos pueden producir, como consecuencia directa de su consumo, dosis de irradiación interna tanto por ingestión como por inhalación de estos elementos. Debido a lo cual es necesario, en algunos casos, proceder al análisis radiológico de las mismas y la posterior evaluación de la dosis asociada a este consumo.</p>	<p>Radioactivity analysis of Paracuellos de Jiloca Spa water was carried out by the CIEMAT Laboratory of Environmental Radioactivity. With this aim the most important natural radionuclides were determined in water from spring water. The measurement and knowledge of radioactivity level in water is an interesting and convenient topic. The consumption of water which has dissolved some radionuclides could lead to internal irradiation both by ingestion and by inhalation. Therefore it is necessary, in some cases, to determine the water radioactivity level in order to assess the dose.</p>
<p>Palabras clave: Radiactividad; Radionucleido; Periodo de semidesintegración; Series radiactivas.</p>	<p>Keywords: Radioactivity; Radionuclides; Half life; Radioactive series.</p>

1. INTRODUCCIÓN

La Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica del departamento de Medio Ambiente del CIEMAT ha realizado el estudio de la radiactividad en las aguas del manantial de Paracuellos de Jiloca. Este trabajo está englobado dentro de un estudio más amplio sobre las características generales de los

balnearios españoles en el que se incluyen las características radiológicas de sus aguas mineromedicinales.

Las aguas subterráneas que circulan por la corteza terrestre constituyen agentes fundamentales en los procesos geológicos, siendo un solvente natural complejo y dinámico que participa en los procesos de disolución y transporte, en las reacciones químicas y en la transferencia de calor, gases y elementos químicos. Como consecuencia de ello el agua es el principal medio de dispersión y transporte de los elementos radiactivos naturales a través de la biosfera y de los niveles tróficos hasta alcanzar al hombre.

Los isótopos radiactivos que habitualmente se encuentran presentes en el agua, a excepción del tritio y del carbono-14 que son de origen cosmogénico, proceden de las series radiactivas naturales de los radionucleidos primarios ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th (Figura 1), que se encuentran distribuidos abundantemente, aunque de forma desigual, en la corteza terrestre y del ^{40}K .

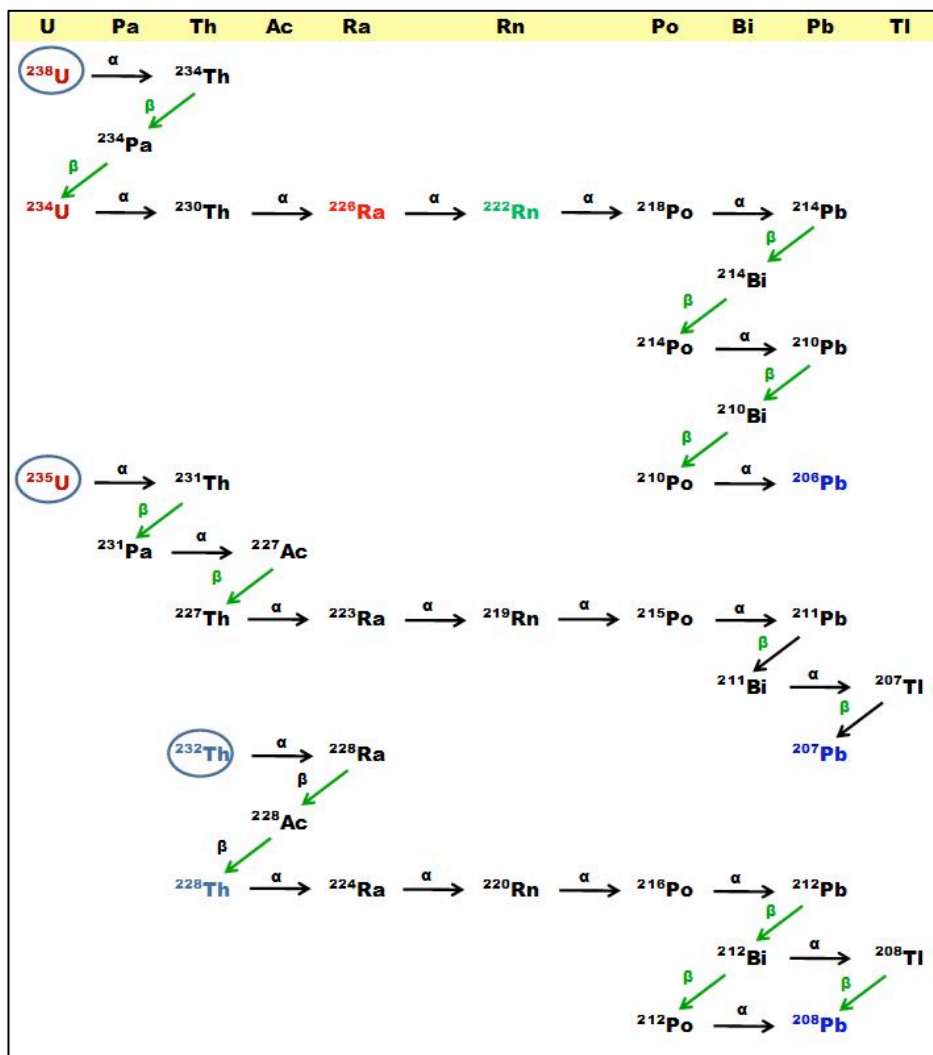


Figura 1. Series radiactivas naturales.

Serie del Uranio 238

El ^{238}U es el padre de una serie de 14 nucleidos. Los isótopos de mayor importancia debido a su larga vida media y a su toxicidad son el ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{222}Rn .

Serie del Uranio 235

El ^{235}U con un periodo de semidesintegración largo (700 millones de años) encabeza la serie formada por 12 radionucleidos con isótopos de radio, radón, plomo, bismuto y polonio.

Serie del Torio 232

El ^{232}Th con un periodo de semidesintegración muy largo (14 billones de años) encabeza una serie de 11 radionucleidos que tiene muchas semejanzas con las series del uranio ya que incluye isótopos de los mismos elementos (radio, radón, plomo bismuto y polonio).

Los radionucleidos cabeza de las series radiactivas son denominados radionucleidos primigenios, ya que proceden de los primitivos materiales que se acumularon en la formación de la tierra, y por sus largos periodos de semidesintegración están aún presentes. La mayor parte de los otros radionucleidos miembros de las series son de periodos más cortos y se están produciendo continuamente por la desintegración de sus precursores.

La mayor o menor concentración de estos radionucleidos en las aguas viene condicionada no sólo por la mayor abundancia en el terreno sino también por las características fisicoquímicas de cada uno de ellos individualmente (solubilidad, etc.). Ello hace que los equilibrios radiactivos seculares entre los radionucleidos existentes en los terrenos se alteren radicalmente en las aguas que los disuelven y acumulan. Un caso típico es el ^{222}Rn , que a pesar de tener un periodo de semidesintegración mucho más corto que el de su progenitor el ^{226}Ra , su actividad en el agua es mayor debido a sus diferentes características fisicoquímicas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras

Las muestras se tomaron en octubre de 2016 en el punto de surgencia del Balneario.

Para el análisis del radón y espectrometría gamma, se utilizaron envases de tipo Marinelli de 500 mL de capacidad que se llenaron hasta el borde y se cerraron

herméticamente, se anotó la hora exacta de la toma de muestra y se midieron en el laboratorio antes de las 72 horas.

Para el resto de los análisis se tomaron 10 L de agua en dos garrafas de polipropileno y se acidularon con HNO_3 hasta pH inferior a 2, para todos los análisis a excepción del tritio.

2.2. Índices de actividad alfa y beta total

Los llamados índices de radiactividad alfa total y beta total, proporcionan una estimación orientativa del contenido de la radiactividad en el agua, su medida es sencilla y permite decidir sobre la necesidad de realizar determinaciones específicas de los posibles radionucleidos presentes.

Estas medidas proporcionan valores del contenido global de emisores alfa referidos al ^{241}Am y de emisores beta referidos al ^{90}Sr en equilibrio con el ^{90}Y .

La determinación del índice de actividad alfa se ha realizado mediante la técnica de coprecipitación y medida por centelleo sólido de sulfuro de cinc (Ag), y los de actividad beta total mediante evaporación y medida por contador proporcional de flujo de gas (1,2)

2.3. Determinación de radionucleidos específicos

La selección de los radionucleidos a determinar se ha basado fundamentalmente en criterios de peligrosidad radiológica, según su contribución a las dosis del hombre por ingestión o inhalación. Siguiendo este criterio se ha elegido en primer lugar el ^{222}Rn y su progenitor el ^{226}Ra , que son los principales contribuyentes de la radiactividad de la serie del ^{238}U , debido a sus descendientes de periodo de semidesintegración corto, con los cuales alcanza rápidamente el equilibrio. Los restantes radionucleidos seleccionados han sido fundamentalmente aquellos de periodo de semidesintegración largo, que son los únicos que se pueden determinar en la práctica aunque se haya roto el equilibrio radiactivo entre los diferentes radionucleidos de la serie.

Los radionucleidos estudiados han sido los siguientes:

^{222}Rn

En general, el mayor porcentaje de radiactividad de las aguas subterráneas se debe a la presencia de ^{222}Rn . Debido a sus propiedades fisicoquímicas se produce una acumulación de radón en el agua que da lugar a valores de actividad muy superior a la debida al simple equilibrio radiactivo con su progenitor. Por otra parte, la presencia de ^{222}Rn juega un papel primordial en la actividad total de las aguas, no sólo por su

propia radiactividad sino porque es el precursor de una serie de radionucleidos de periodos de semidesintegración cortos, tales como el ^{214}Pb ($T_{1/2}= 26,8$ minutos) y ^{214}Bi ($T_{1/2}=19,8$ minutos), que contribuyen en gran medida a los valores de actividad encontrada en las aguas.

El ^{222}Rn pertenece a la serie radiactiva del ^{238}U , forma parte de los gases nobles, grupo de elementos químicos de muy poca reactividad química, por lo que su disolución y arrastre por el agua se realiza mediante procesos físicos.

Los métodos de medida “in situ” en el propio manantial son menos sensibles y precisos que los métodos de determinación de radón en el laboratorio, que es como se han realizado en este estudio.

El ^{222}Rn es un emisor alfa, su detección se realiza por medida directa mediante la técnica de espectrometría gamma (3). El cálculo de la actividad se realiza sobre los fotopicos del ^{214}Pb y ^{214}Bi , en equilibrio con el ^{222}Rn (3). El equipo utilizado es un detector de germanio intrínseco “reverse” (Rege) con su correspondiente cadena electrónica asociada. El detector está rodeado con un blindaje de plomo de 10 cm. de espesor para reducir el fondo.

^{226}Ra

El ^{226}Ra es un radionucleido emisor alfa con un periodo de semidesintegración $T_{1/2}=1600$ años y es el precursor del ^{222}Rn . Su determinación en agua se realiza mediante una separación radioquímica del radio utilizando portador de bario (4). Las medidas se realizan con un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc a distintos intervalos de tiempo a partir del momento de separación y mediante el planteamiento y resolución de un sistema de ecuaciones simultáneas se obtienen las actividades de ^{226}Ra y ^{224}Ra .

^{238}U , ^{235}U y ^{234}U

Los isótopos de uranio se han determinado utilizando la técnica de espectrometría alfa, previa separación radioquímica y deposición electrolítica sobre un disco de acero inoxidable, utilizando como patrón interno el ^{232}U (5).

^{230}Th , ^{232}Th y ^{228}Th

Los isótopos de torio se han determinado por espectrometría alfa (6) previa separación radioquímica y utilizando como patrón interno el ^{229}Th .

El ^{230}Th pertenece a la serie radiactiva natural del ^{238}U y tiene un periodo de semidesintegración $T_{1/2}=80.000$ años. Su determinación es muy importante por tratarse de un radionucleido muy restrictivo desde el punto de vista de protección radiológica, dado que es un emisor alfa con un periodo de semidesintegración muy largo.

²¹⁰Po

El Po-210 es un radionucleido emisor alfa con un periodo de semidesintegración de $T_{1/2}=138,4$ días. Es descendiente directo del ²¹⁰Pb y ²¹⁰Bi, que a su vez provienen de la cadena de desintegración del ²²²Rn. Su determinación en agua se realiza mediante un autodepósito sobre disco de plata en medio reductor, citrato sódico y bismuto en baño de agua termostatzado (7). El rendimiento químico del procedimiento se determina por medio de un trazador de ²⁰⁹Po. La medida se realiza mediante espectrometría alfa de alta sensibilidad y bajo fondo con detector de Si implantado.

⁴⁰K

El ⁴⁰K es un emisor beta-gamma con un periodo de semidesintegración $T_{1/2}=1,28$ billones de años. Su determinación se realiza por espectrometría de emisión atómica, considerando que su actividad específica es de 0,02769 Bq/mg. (2)

³H

El tritio es un emisor beta con un periodo de semidesintegración $T_{1/2}=12,33$ años. Su determinación se puede llevar a cabo mediante destilación y medida directa por centelleo líquido, o por concentración electrolítica y medida por centelleo líquido (8). En este estudio se ha utilizado la concentración electrolítica ya que los límites de detección son veinte veces menores que los de medida directa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por espectrometría gamma no ha mostrado la presencia de ningún isótopo artificial.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de los índices de actividad alfa total y de los emisores alfa analizados de las tres series radiactivas naturales.

Como puede observarse la contribución a la actividad alfa total de los emisores alfa a excepción del ²²²Rn, es muy pequeña. Esto es debido a que el ²²²Rn detectado proviene de la exhalación del entorno rocoso que rodea el acuífero y que se disuelve en éste, y no del ²²⁶Ra disuelto en el agua.

Tabla 1. Emisores alfa

<i>Análisis</i>	<i>Actividad Bq/L ± 2S</i>
Alfa total	0,31 ± 0,03
²³⁸ U	0,006 ± 0,001
²³⁴ U	0,006 ± 0,001
²³⁰ Th	< 0,002
²²⁶ Ra	< 0,05
²²²Rn	8,65 ± 0,47
²¹⁰ Po	0,003 ± 0,001
²³⁵ U	0,0002 ± 0,0001
²³² Th	<0,001
²²⁸ Th	<0,001

Los hijos de vida corta del radón (²¹⁸Po y ²¹⁴Po) podrían ser los que contribuyen a la actividad del índice alfa total. Para constatarlo se ha realizado otra medida una vez transcurrido un tiempo largo desde el muestreo a fin de asegurar el decaimiento del ²²²Rn y de sus hijos. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de estas dos medidas.

Tabla 2. Índices de actividad alfa total en distintas fechas de análisis

<i>Análisis</i>	<i>Fecha muestreo</i>	<i>Fecha análisis</i>	<i>Actividad Bq/L ± 2S</i>
Alfa total	04/10/2016	10/10/2016	0,31 ± 0,03
Alfa total	04/10/2016	06/03/2017	0,14 ± 0,01

Como se puede observar, la actividad de la segunda medida es menor, por lo que en el primer análisis podría haber una contribución de los descendientes del ²²²Rn a la actividad alfa total.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para el índice de actividad beta total y para los emisores beta tritio y ⁴⁰K.

El valor del índice de actividad beta total está justificado por la actividad del ⁴⁰K. La actividad de tritio indica un componente de recarga del acuífero con aguas más superficiales.

Tabla 3. Emisores beta

<i>Análisis</i>	<i>Actividad Bq/L ± 2S</i>
Beta total	0,8 ± 0,24
Pb-210	0,013 ± 0,004
Tritio	0,14 ± 0,03
K-40	0,52 ± 0,01

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos en nuestro laboratorio y los descritos en el Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas.

Tabla 4. Comparación de resultados Ciemat vs. Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas

<i>Análisis</i>	CIEMAT	VADEMÉCUM II DE AGUAS MINEROMEDICINALES ESPAÑOLAS
	<i>Bq/L ± 2S</i>	<i>Bq/L ± 2S</i>
Rn-222	8,65 ± 0,47	< 4
Alfa total	0,31 ± 0,03	< 0,15
Beta total	0,80 ± 0,24	< 0,50

El Ciemat detecta actividad por encima de los valores de límite de detección descritos en el Vademécum. Según la concentración de K⁺ reportada en el Vademécum, 25,9 mg/L, habría una actividad beta de 0,69 Bq/L debida al ⁴⁰K, resultado que estaría más acorde con el detectado por el Ciemat. En cualquier caso las actividades son muy bajas por lo que las diferencias podrían ser debidas a la estadística de recuento.

En la Tabla 5 se muestran un resumen de la actividad encontrada en otros balnearios. Como puede verse los niveles del balneario de Paracuellos de Jiloca no presentan valores destacables para ninguno de los isótopos analizados.

Tabla 5. Relación de los resultados radiológicos de los balnearios estudiados

BALNEARIO	Alfa total	Beta total	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²²² Rn	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²³⁵ U	²³² Th	²²⁸ Th	³ H	⁴⁰ K
Alange (Badajoz)	8,1E-02	2,5E-01				3,0E-02							7,0E-02	
Fitero (Navarra)	2,3E+00	2,4E+00				2,4E+00		ND	3,3E-03					
La Toja (Pontevedra)	4,8E+01	9,5E+01			3,1E+00	1,1E+01	2,7E+02	ND	7,5E+00					
Lugo (Lugo)	2,8E+01	8,3E+01				3,0E-01		1,6E-01	1,0E-01					
Blancafort (Barcelona)	ND	1,0E-01			2,2E-01	ND	1,4E+01	4,0E-03			ND			
Cofrentes (Valencia)	1,5E-01	1,0E+00			ND	1,0E-01	2,0E+00	ND					ND	
Carratraca (Málaga)	1,7E+00	1,5E+00	5,8E-02	6,4E-02	1,3E-02	5,0E-01	4,5E+01	ND		2,7E-03	6,5E-03			
El Paraiso (Teruel)	1,7E+00	2,8E+00	2,9E-02	4,2E-02	3,2E-03	1,6E+00	4,3E+01	7,0E-02	2,8E-02	1,4E-03				
Alhama (Granada)	4,8E-01	4,4E-01	7,3E-03	8,4E-03	1,1E-03	1,8E-01	8,7E+00	2,0E-02	2,0E-03	4,0E-03			ND	
Jaraba (Zaragoza)	1,1E-01	1,1E-01	2,4E-02	4,7E-02	1,1E-03	1,7E-02	ND	ND	2,8E-03	3,4E-03	4,3E-03		ND	
Cervantes (C. Real)	8,3E-02	5,6E-01	2,1E-03	3,5E-03	3,7E-03	1,3E-02	7,0E+00	ND	2,0E-03	9,0E-04	1,3E-03	2,3E-03	ND	
P. Viesgo (Santander)	1,5E+00	2,5E-01	1,5E-01	2,8E-01	3,3E-02	8,3E-01	1,7E+01	ND		5,6E-04	9,3E-03	9,4E-03		
Valdelateja (Burgos)	1,9E-01	2,1E-01	1,0E-03	3,6E-03	3,1E-02	6,2E-02	7,3E+00	ND	1,8E-03	ND	1,8E-02	2,1E-02	ND	ND
Alicún de las Torres (Granada)	5,9E-01	1,1E+00	2,3E-02	3,7E-02	2,9E-02	1,8E-01	1,4E+01	3,0E-02	1,1E-02	8,9E-04	ND	7,2E-03	ND	
Baños de la Concepción (Albacete)	2,5E-01	1,8E-01	1,8E-02	4,5E-02	1,0E-02	8,0E-02	3,0E-02	7,0E-03	4,0E-03	7,0E-04	ND	1,2E-02	ND	
El Raposo (Badajoz)	1,1E-01	5,0E-02	1,1E-02	5,0E-02	1,0E-02	1,0E-02	9,6E+00	6,0E-03	3,0E-03	3,0E-03	ND	6,8E-04	4,0E-04	
Villa de Olmedo (Valladolid)	6,9E-01	1,9E+00	2,7E-01	5,2E-01	9,0E-04	1,9E-01	3,1E+00	ND	2,0E-02	1,1E-02	ND	6,1E-04	ND	ND
Villavieja (Castellón)	9,9E-01	5,9E-01	5,7E-02	7,6E-02	ND	4,0E-01	1,6E+02	8,8E-02	2,0E-02	2,0E-03	ND	ND	ND	ND
S. Nicolás (Almería)	4,9E+00	1,3E+00	1,3E-01	3,0E-01	2,0E-03	1,3E+00	3,6E+01	6,2E-04	2,6E-01	5,0E-03	1,7E-03	3,1E-02	ND	8,6E-02
Paracuellos de Jiloca (Zaragoza)	3,1E-01	8,0E-01	6,0E-03	6,0E-03	<0,001	< 0,05	8,7E+00	1,3E-02	3,0E-03	2,0E-04	<0,001	<0002	1,4E-01	5,2E-01

ND: No detectable

4. CONCLUSIONES

Según el Vademécum de aguas mineromedicinales españolas (9), se clasifican como aguas radiactivas las que tienen más de 67,3 Bq/L de ^{222}Rn , por lo que estas aguas no deben considerarse como tales.

No se han detectado isótopos radiactivos de origen artificial en las aguas del Balneario de Paracuellos de Jiloca. Las actividades alfa y beta detectadas son debidas principalmente a la presencia de radionucleidos de origen natural pertenecientes fundamentalmente a la serie radiactiva del ^{238}U y al ^{40}K .

5. REFERENCIAS

1. Trinidad JA, Romero del Hombrebueno B. Determinación de la actividad alfa total en aguas por centelleo sólido (RA/PT-L501). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2015.
2. Simón MA. Determinación del índice de actividad alfa total, beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. (RA/PT-L204) Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2017.
3. Suárez JA. Determinación de emisores gamma en muestras ambientales. (RA/PT-L301) Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2013.
4. Gómez V, Heras MC, García MR. Procedimiento para la determinación de Ra-226 y Ra-224 en aguas y en suelos, mediante separación radioquímica y posterior medida alfa con contador proporcional de flujo continuo de gas o contador de centelleo (PR-X2-04). Madrid: CIEMAT, Dpto. de Impacto Ambiental de la Energía 1994.
5. Heras MC, Gómez V, García MR, Pozuelo M, Gracia JA. Procedimiento para la separación radioquímica y determinación mediante espectrometría alfa de uranio en aguas, suelos, sedimentos y muestras biológicas. (PR-X2-09). Madrid: CIEMAT, Dpto. de Impacto Ambiental de la Energía 1996.
6. Trinidad JA, Romero del Hombrebueno B. Determinación de torio isotópico en muestras ambientales por espectrometría alfa. (RA/PT-L503). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2016.

7. Gascó C. Determinación de Po-210 y Pb-210 en muestras ambientales por espectrometría alfa. (RA/PT-L404). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2013.
8. Romero del Hombrebueno B, Trinidad JA. Determinación de la actividad de tritio en aguas por centelleo líquido. (RA/PT-L502). Madrid: CIEMAT, Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica, Dpto. de Medio Ambiente 2015.
9. Maraver F, Armijo F. Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas. Madrid: Editorial Complutense 2010.