

Resumen

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

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

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

El alto coste de la técnica de AMS de alta energía (3-14 MV), ha impedido su implantación en muchos laboratorios a nivel mundial. A lo largo de estos años la evolución del AMS ha ido enfocada a la obtención de la máxima viabilidad de las medidas de estos radionúclidos, en sistemas de baja energía, es decir aquellos sistemas en los que la tensión de terminal del acelerador está sistemáticamente por debajo de 1 MV. En 1999 se diseñó y construyó, por parte del grupo de Física de Partículas del ETH de Zúrich, el primer AMS de Baja Energía (TANDY), con un voltaje del terminal de 600 kV y un área de $4,5 \times 6,5$ m², siendo el principio de este tipo de sistemas AMS.

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

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

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

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

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

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

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

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

En el **capítulo 4** se realiza una descripción detallada del trabajo realizado para llevar a cabo la optimización del sistema para la medida de ^{26}Al , consistiendo en la obtención de la transmisión del haz después del proceso de stripping, las medidas de diferentes estándares para la obtención de la recta de calibrado y las medidas de los valores de fondo, para los estados de carga +1 y +3. A su vez se ha realizado un estudio de la variación de la corriente respecto a la matriz de metal y su concentración, con la que se mezcla la muestra y comparación con TANDY. Posteriormente se describen los procesos radioquímicos utilizados para la determinación de las concentraciones de ^{10}Be y ^{26}Al en diferentes tipos de muestra, dependiendo de si el radionúclido ha sido producido en la atmósfera (meteórico) o en la superficie (in situ). Finalmente se realizan estudios de variación de la corriente obtenida dependiendo de la temperatura de calcinación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a Al_2O_3 y del efecto en la corriente del uso de coprecipitantes en la obtención de $\text{Al}(\text{OH})_3$, comparando los sistemas SARA Y TANDY.

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

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

Overview

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

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

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

The high cost of High Energy AMS technique (3-14 MV) stopped its setting up in laboratories around the world. Over the years, the evolution of the AMS has been focused on the viability of radionuclides measurements in low energy systems, whose terminal voltage is lower than 1 MV. In 1999, the Particle Physics group of ETH Zürich designed and built up the first Low Energy AMS (TANDY), with a terminal voltage of 600 kV and an area of $4,5 \times 6,5$ m², being the beginning of this kind of systems.

In 2005, the Accelerators National Center (CNA) in Seville purchased a Low Energy AMS system built by High Voltage Engineering Europe, with 1 MV terminal voltage and a $3,8 \times 6,3$ m² area named SARA (Spanish Accelerator for Radionuclides Analysis).

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

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

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

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

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

In this thesis, the optimization of the system for ^{26}Al measurements has been realized studying the transmission of the beam along the stripper, measuring the correlation curve for several standards and evaluating the background level against the stripper pressure in blanks for both charge states +1 and +3. A study about the variation of the current over the metal matrix and its concentration have been performed and compared with the same test at the TANDY. The radiochemical procedures have been adapted in our laboratory to meteoric and in situ ^{26}Al and ^{10}Be radionuclides in quartz and sediments. In addition, a new radiochemical procedure is described for measurement of both ^{26}Al and ^{10}Be in aerosol filters. To complete the radiochemical procedure, studies about the variation of the current against the calcination temperature of Al_2O_3 and the use of Fe, to coprecipitate the $\text{Al}(\text{OH})_3$ have been done. The ratios $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ and the concentrations of ^{26}Al and ^{10}Be have been measured in quartz samples of rocks and sediments of terraces. Those samples were early measured at SUERC and the results were compared with our ones, being consistent between them for ratios and concentrations for ^{26}Al and ^{10}Be . ^{26}Al in the atmosphere doesn't have been so studied; thus, ^{26}Al and ^{10}Be were extracted from aerosols filters in Seville city, with the aim to provide new data about the concentrations of both radionuclides and the ratio $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$. The results were one order of magnitude higher than what can be found in the literature, showing the presence of an extra contribution for ^{26}Al from other places near Seville. ^{26}Al and ^{10}Be are currently measured in aerosol filters in Antarctic, high latitudes, high altitudes, in lower stratosphere or upper troposphere. The measured aerosol filters were collected at sea level, midlatitudes and down town. ^{10}Be meteoric was measured on sediments samples from Guadiana River, with the aim to get the denudation rate of the basin of the river. The datum was compared with the one obtained by the sediment budget method which is a twofold higher than our result. Concerning the waste

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