

Radionúclidos naturales en materiales volcánicos de la erupción de La Palma (2021).

Natural radionuclides in volcanic materials from La Palma eruption (2021).



Trabajo de Fin de Grado
Javier Hernández Hernández
Tutorizado por María Candelaria Martín Luis y María López Pérez
Grado en Biología
Julio 2022

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	1
1. Introducción	2
1.1. Contexto geológico.....	2
1.2. Vulcanismo histórico.....	2
1.3. Erupción en Cumbre Vieja (2021)	4
1.4. Radionúclidos naturales en materiales volcánicos	6
2. Objetivos	7
3. Material y métodos	8
3.1. Preparación de las muestras.....	8
3.2. Espectrometría gamma	10
3.3. Espectrometría alfa	11
3.3.1. Separación radioquímica del uranio, torio y polonio	11
3.3.2. Medidas en el espectrómetro alfa.....	14
3.4. Determinación de la actividad alfa total y beta total	15
3.5. Análisis estadístico	18
4. Resultados.....	19
4.1. Concentración de actividad gamma.....	19
4.2. Concentración de actividad alfa total y beta total.....	23
4.3. Dosis efectiva anual.....	26
5. Discusión	26
6. Conclusiones	28
6. Conclusions.....	28
7. Bibliografía	29

Agradecimientos

Me gustaría comenzar este Trabajo de Fin de Grado agradeciendo a todas aquellas personas que han sido partícipes directa o indirectamente de su elaboración. En primer lugar, a mis tutoras, María y Cande, por toda su ayuda, dedicación y por los ánimos constantes transmitidos. A Xiomara y Pedro, cuya colaboración durante mi estancia en el FIMERALL ha sido de grandísima utilidad. Por último, agradecer también a mis padres, a Sandra y a todos los que de alguna manera me han apoyado, soportado y acompañado. En definitiva, gracias a todos, por hacer que este camino haya sido más fácil de andar.

Resumen

En este trabajo se ha realizado una caracterización radiológica de los materiales volcánicos emitidos en la erupción que tuvo lugar el pasado 19 de septiembre de 2021 en Cumbre Vieja, La Palma. El objetivo principal del estudio ha sido el análisis de las concentraciones de radionúclidos naturales (^{40}K , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U) mediante técnicas radiométricas, así como la determinación de la actividad alfa total y beta total que presentan una serie de muestras de coladas, ceniza, lapilli y productos volcánicos de tipo restingolita, obtenidas entre los meses de septiembre y noviembre, en diferentes localizaciones de la isla. Los resultados de los análisis mostraron que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de actividad de los materiales estudiados y que, además, son similares a los valores medidos previamente en suelos de Cumbre Vieja. Finalmente, se comprobó que la dosis efectiva emitida por los materiales volcánicos no supone un riesgo radiológico significativo para la población palmera.

Palabras clave: La Palma, Cumbre Vieja, erupción de 2021, caracterización radiológica, radionúclidos naturales.

Abstract

In this work a radiological characterization of the volcanic materials emitted in the eruption that took place last September 19, 2021, in Cumbre Vieja, La Palma, has been carried out. The main objective of the study has been the analysis of the activity concentrations of natural radionuclides (^{40}K , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{234}U , ^{235}U and ^{238}U) by radiometric techniques, as well as the determination of gross alpha and gross beta activity in a series of samples of lava flows, ash, lapilli and restingolita-type volcanic products, obtained from September to November, in different locations of the island. The results of the analysis showed that there are no significant differences between the activity concentrations of the materials studied and, also, they are similar to values previously measured in Cumbre Vieja soils. Finally, it was found that the effective dose emitted by the volcanic materials does not represent a significant radiological risk for La Palma population.

Keywords: La Palma, Cumbre Vieja, volcanic eruption of 2021, radiological characterization, natural radionuclides.

1. Introducción

1.1. Contexto geológico

La isla de La Palma está situada en el extremo noroeste del Archipiélago Canario (**Fig. 1a y b**), que forma parte de la región macaronésica, junto a Madeira, Azores, Cabo Verde y las Islas Salvajes. En cuanto al contexto geodinámico, Canarias se ubica en la placa africana, en una situación de intraplaca oceánica, cerca del borde continental pasivo del noroeste de África, y se trata de un archipiélago vulcanológicamente activo (Instituto Geográfico Nacional, s. f.).

Es en la parte occidental del Archipiélago donde se ha concentrado la actividad volcánica más reciente, concretamente en El Hierro y La Palma, ambas en un estado de desarrollo juvenil o fase en escudo (crecimiento subaéreo), que sucede a una etapa de vulcanismo submarino. La fase en escudo se caracteriza por tener un crecimiento rápido, con erupciones estrombolianas y hawaianas de baja explosividad, aunque en ocasiones pueden ser de tipo hidromagmático, más violentas (Carracedo *et al*, 2008).

La etapa de crecimiento subaéreo inicial de la isla de La Palma dio lugar a la formación del Escudo Norte, constituido por una serie de edificios superpuestos: Garafía, Taburiente y Bejenado. El desplazamiento de la actividad volcánica hacia el sur dio lugar a la formación de la dorsal de Cumbre Nueva y posteriormente a la construcción de un nuevo edificio, Cumbre Vieja, en ambos casos siguiendo un eje de dirección N-S (Carracedo *et al*, 2001; Casillas *et al*, 2018). En el eje de esta nueva dorsal, continuación del rift meridional de Cumbre Nueva, se concentra el vulcanismo desde hace 150.000 años (González *et al*, 2022) y, por ende, es el lugar en el que se han producido todas las erupciones históricas de la isla.

1.2. Vulcanismo histórico

Una de cada dos erupciones históricas de Canarias ha ocurrido en la dorsal de Cumbre Vieja, lo que pone de manifiesto que La Palma es una de las islas del archipiélago con mayor actividad volcánica. Cabe destacar que se consideran erupciones históricas aquellas que han tenido lugar en los últimos 500 años, al no haber testimonios previos a dicho período de tiempo (Carracedo y Troll, 2016).

Tabla 1. Erupciones históricas de La Palma (modificado de Carracedo y Troll, 2016).

Erupción	Localización ^a	Fecha y duración	Años ^b	Composición	Tipo
Tahuya, Tajuya o Jedey	Flanco oeste	19 de mayo – 10 de agosto de 1585 (84 días)	-	Basanitas, tefritas	Estromboliana y coladas en bloques y cenizas (pequeña nuée ardente)
Martín o Tegalate	Flanco este	2 de octubre – 21 de diciembre de 1646 (80 días)	61	Basanitas	Estromboliana
Fuencaliente (confundido previamente con el volcán de San Antonio)	Extremo sur	17 de noviembre de 1677 – 21 de enero de 1678 (66 días)	31	Basanitas	Estromboliana
El Charco	Flanco oeste	9 de octubre – 3 de diciembre de 1712 (56 días)	35	Basanitas, tefritas	Estromboliana, freatomagmática
San Juan (Llano del Banco, Duraznero, Hoyo Negro)	Cumbre y flanco oeste	24 de junio – 31 de julio de 1949 (38 días)	237	Basanitas, tefritas	Estromboliana, freatomagmática
Teneguía	Extremo sur	26 de octubre – 19 de noviembre de 1971 (25 días)	22	Basanitas, tefritas	Estromboliana

^a En relación con la dorsal de Cumbre Vieja.

^b Transcurridos desde erupciones previas.

Una característica común que presentan estas erupciones (**Tabla 1**) es su composición, en la que están involucradas fundamentalmente basanitas y tefritas, exceptuando el caso de la erupción de Tajuya o Jedey, en la que aparecieron lavas más evolucionadas con tefrifonolitas. Ésta y la del volcán de San Juan han sido las erupciones con mayor variación composicional en comparación con el resto. El hecho de que la composición de los magmas históricos se parezca tanto, hace pensar que su origen ha sido también similar (Ancochea, 2022). Además de esta característica que las asemeja, muchas tienen en común también el tipo de erupción, puesto que prácticamente todas han presentado una actividad estromboliana, efusiva y con pulsos freatomagmáticos en algunos casos.

1.3. Erupción en Cumbre Vieja (2021)

El día 19 de septiembre del año 2021, a las 14:10 (UTC), en la zona conocida como Cabeza de Vaca, en el municipio de El Paso, La Palma (**Fig. 1c**), tuvo lugar el comienzo de la erupción volcánica más reciente del archipiélago canario (Instituto Geográfico Nacional, s. f., b).

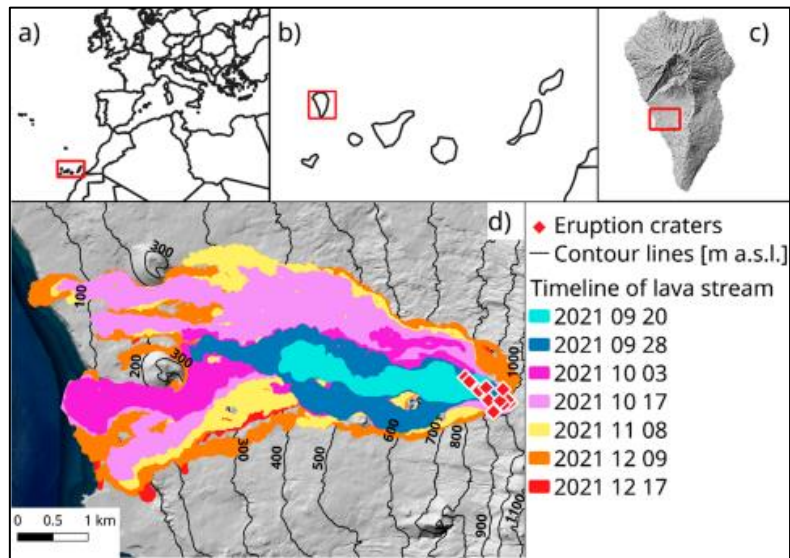


Figura 1. (a) Localización geográfica de las Islas Canarias y (b) de la isla de La Palma, (c) ubicación de la erupción de 2021 en el flanco occidental de Cumbre Vieja y (d) extensión y secuencia de las coladas de lava entre el 20 de septiembre y el 17 de diciembre de 2021 (Weiser *et al*, 2022).

Como fenómenos precursores, desde 2017 se detectaron hasta diez enjambres sísmicos entre 2 y 30 km de profundidad, que se han interpretado como correspondientes a la fase inicial de la reactivación volcánica. Días antes de la erupción, el 11 de septiembre de 2021, el Instituto Geográfico Nacional (IGN) y el Instituto Volcanológico de Canarias (INVOLCAN) registraron otro enjambre a unos 10 km de la superficie, formado por más de 20.000 terremotos, dentro ya de lo que se ha considerado como fase pre-eruptiva. Durante los ocho días siguientes, la sismicidad fue ascendiendo en intensidad y hacia la superficie (salvo un cese de la actividad los días 17 y 18), junto con un aumento de la deformación del terreno y de la emisión de gases como el CO₂, SO₂, o el He. Los enjambres sísmicos detectados los días previos, la deformación y la emisión de gases, entre otros, permitieron trazar el recorrido del magma hacia la superficie y establecer un perímetro en el cual, con una alta probabilidad, se podría producir la erupción (Pérez *et al*, 2021; González *et al*, 2022; Carracedo *et al*, 2022; Pankhurst *et al*, 2022).

Gracias a la monitorización temprana de estos fenómenos por parte de muchas organizaciones, entre ellas el IGN, INVOLCAN o el CSIC, coordinadas por el Comité Científico del PEVOLCA (Plan de Emergencias Volcánicas de Canarias), se consiguió llevar a cabo una gestión eficaz de los riesgos derivados del evento volcánico.

La erupción fue de tipo fisural, monogenética, con actividad predominantemente estromboliana y fases intermitentes, algunas de mayor explosividad, con pulsos freatomagmáticos, y otras más efusivas, de tipo hawaiano (Arroyo *et al*, 2021). Tuvo un nivel 3 dentro del índice de explosividad volcánica (VEI), que indica el tamaño y grado de explosividad de las erupciones, combinando intensidad (altura de la columna eruptiva) y magnitud (cantidad de magma emitido) (Molist, 2011; PEVOLCA, 2021).

Durante el proceso eruptivo tuvo lugar una emisión de lavas y material piroclástico que superó a los 200 Mm³. La liberación de ceniza y lapilli se produjo de forma prácticamente constante, acumulándose unos 45 Mm³, y la columna eruptiva tuvo una altura media aproximada de 3.500 metros sobre el nivel de mar, con 8.500 metros de altura máxima (PEVOLCA, 2021; Carracedo *et al*, 2022). Esta columna eruptiva no solo permitió la dispersión de partículas de ceniza a distancias considerables, también de volátiles como el SO₂, que llegó a viajar 5.000 km desde la isla de La Palma hasta el Caribe, y cuyos valores registrados durante toda la erupción fueron de entre 3 y 4 Tg en total (Copernicus, 2021; Pérez, 2022). La emisión de SO₂ ha sido un aspecto muy importante del proceso, al tratarse de un buen indicador tanto de las fases iniciales como del final de la erupción de Cumbre Vieja y en general, por ser una herramienta que permite comprender mejor la dinámica eruptiva. Por otro lado, se trata de un gas tóxico y corrosivo que puede provocar cambios en la composición atmosférica, afectando negativamente a la calidad del aire (Molist, 2011; Pérez, 2022).

Las lavas de esta reciente erupción en Cumbre Vieja fueron de tipo basáltico, con una morfología “aa” mayoritaria y “pahoehoe”. Las temperaturas alcanzadas por las coladas fueron muy altas (unos 1.140 °C de máxima), por lo que en ocasiones eran bastante fluidas, facilitando el desplazamiento, con velocidades que de forma puntual llegaron a superar los 30 km/h (Carracedo *et al*, 2022). Los cambios en la viscosidad provocados por la variación de temperatura pueden dar lugar a diferentes tipos de flujos lávicos, rápidos y con poco grosor en el caso de las coladas tipo “pahoehoe” y flujos de mayores dimensiones y velocidades más reducidas en las de tipo “aa” (Carracedo *et al*, 2022). Según las estimaciones, la superficie cubierta por las coladas de lava (**Fig. 1d**) superó las

1.200 ha y en total, 1.676 edificaciones (1.345 viviendas), más de 70.000 km de carreteras y unas 370 ha de terrenos de cultivo fueron destruidos (Cabildo de La Palma, s. f.).

Como ocurrió en otras erupciones históricas, tuvo lugar un cambio composicional de las lavas y piroclastos, formados inicialmente por tefrita y desde finales de septiembre (a partir del día 27 probablemente) por basanita, predominante durante el resto de la erupción. El primer tipo petrológico reconocido es el formado por piroxeno y anfíbol mientras que el segundo contiene piroxeno y olivino. Esta variación en la composición de los materiales se asemeja bastante a la ocurrida en la erupción del Teneguía en 1971, donde surgió en primer lugar un magma más evolucionado para dar paso a otro menos evolucionado (Araña, 1999; Carracedo *et al*, 2022; Ancochea, 2022). Además, algunos de los valores obtenidos de los magmas de la erupción de 2021 indican que el contenido en Ni es inferior a 400 ppm, el de forsterita del olivino inferior a 86 ppm y el de Cr inferior a 1.000 ppm. Estos no coinciden con los valores característicos de magmas primarios, por tanto, se trataría de magmas evolucionados que no proceden directamente del manto, sino que han estado almacenados un cierto tiempo en reservorios (Ancochea, 2022).

A principios de diciembre, tras varios días en los que se fueron reduciendo los fenómenos observables, comenzó de nuevo una fase explosiva, con actividad freatomagmática de intensidad elevada, hasta que finalmente el 13 de diciembre de 2021, tras 85 días, se da por concluida la erupción al registrar una disminución en parámetros directos e indirectos como el tremor volcánico, la sismicidad o la emisión de gases (PEVOLCA, 2021; González *et al*, 2022).

La reciente erupción en Cumbre Vieja ha sido una de las más importantes en los últimos 500 años, al superar en duración y volumen de material emitido al resto de erupciones históricas de la isla. Además, ha sido uno de los fenómenos eruptivos de Canarias que mejor se ha podido estudiar gracias al esfuerzo realizado por los diferentes grupos de investigadores que han trabajado a lo largo de todo el evento. De esta forma, con los nuevos datos que se han podido obtener, se podrá mejorar la vigilancia volcánica y con ello prever y dar respuesta más eficazmente a futuras erupciones, minimizando los riesgos que llevan asociadas.

1.4. Radionúclidos naturales en materiales volcánicos

Uno de los aspectos interesantes relacionados con la erupción en Cumbre Vieja es la posible emisión natural de radiación ionizante que pueda contaminar el aire, suelos y

aguas de la isla, afectando tanto a la población como a la flora y fauna que la habita, mediante la incorporación de radionúclidos presentes en los materiales volcánicos (Miquel i Armengol, 2020).

La radiación se produce por la pérdida de energía que sufren los núcleos de átomos inestables (radionúclidos), transformándose o desintegrándose en isótopos estables o inestables, siendo este el fenómeno que conocemos como radioactividad. Existen tres tipos fundamentales de radiación ionizante: partículas alfa (α), partículas beta (β) y rayos gamma (γ) (Foro de la industria Nuclear Española, s. f.).

En general, en la isla de La Palma los niveles de actividad de radionúclidos naturales como ^{40}K , ^{226}Ra o ^{232}Th son menores de 200, 20 y 25 Bq/kg, respectivamente. Los valores más altos se encuentran en el edificio Cumbre Vieja, donde predominan lavas más diferenciadas (López-Pérez *et al*, 2021). Aunque los radionúclidos naturales no suelen estar en concentraciones que supongan una amenaza para el medioambiente o la salud, en ocasiones pueden alcanzar concentraciones elevadas, siendo en ese caso un riesgo a tener en cuenta. Por otra parte, además de para caracterizar el impacto que pueda producirse en las personas, los estudios radiológicos son importantes ya que dichos elementos radiactivos se pueden emplear como trazadores bioquímicos y geoquímicos en procesos geológicos como los terremotos y las erupciones volcánicas (Marques *et al*, 2021).

2. Objetivos

Con este trabajo se pretende realizar una caracterización radiológica de los materiales volcánicos emitidos en la reciente erupción en la isla de La Palma. Para ello, es preciso analizar la concentración de actividad de radionúclidos naturales (^{40}K , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U) mediante técnicas radiométricas, así como los índices de actividad alfa total y beta total que presentan una serie de muestras de coladas, ceniza, lapilli y productos volcánicos de tipo restingolita, obtenidas en distintos momentos de la erupción.

El principal objetivo del trabajo es determinar si existen diferencias significativas en la concentración de radionúclidos naturales entre los distintos tipos de materiales emitidos durante este episodio volcánico y contrastar dichos niveles con medidas realizadas anteriormente en suelos de la isla, así como valorar el posible riesgo radiológico.

3. Material y métodos

3.1. Preparación de las muestras

Para la realización de este trabajo se tomaron 77 muestras (63 de ceniza y lapilli, 13 de coladas y 1 de producto volcánico de tipo restingolita), entre los meses de septiembre y noviembre de 2021, en diferentes localizaciones de la isla de La Palma (Fig. 2).

Antes de ser almacenadas en bolsas plásticas, las muestras se limpiaron para eliminar restos de vegetación o residuos. Posteriormente, en el taller del Departamento de Biología Animal, Edafología y Geología, de la Universidad de La Laguna, se procedió a pulverizar los materiales en un molino de anillos vibratorio Retsch, modelo RS100 (Fig. 3a), con el fin de obtener diámetros de grano inferiores a los 2 mm. En el caso de las coladas, por sus dimensiones, fue necesario machacarlas previamente para poder introducirlas en el molino. Además, para limpiar el equipo se utilizó una brocha, con la que se cepillaban los restos de material que quedaban en los anillos (Fig. 3b), y alcohol, evitando así posibles contaminaciones entre las distintas muestras. El material pulverizado resultante de este proceso se volvió a almacenar en bolsas plásticas para continuar con su preparación.

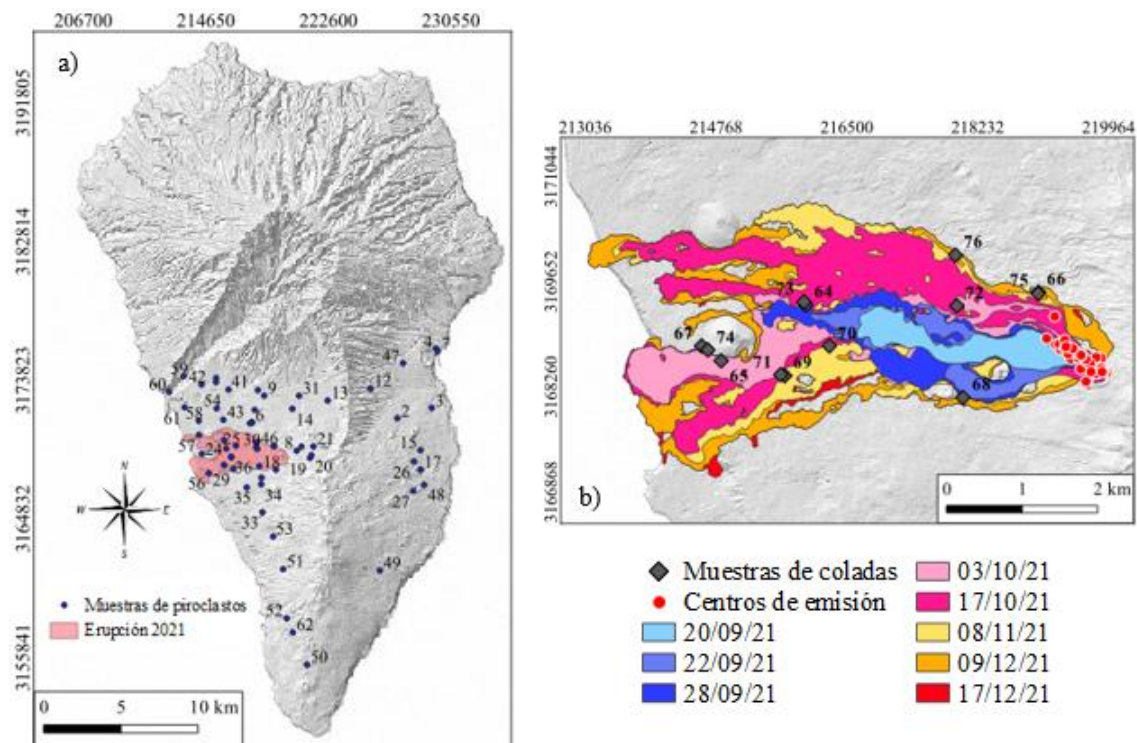


Figura 2. (a) Localización de los puntos de muestreo de piroclastos y (b) de los puntos de muestreo de coladas, con la secuencia cronológica de los flujos de lava. El muestreo del producto de tipo restingolita no corresponde a una única ubicación, por lo que no se indica en el mapa.

Las muestras molidas fueron trasladadas al laboratorio del departamento de Biología Animal, Edafología y Geología, donde se introducían en recipientes de vidrio marcados, para poder diferenciarlos, y se pesaban con una balanza Mettler Toledo, modelo PB3002 DeltaRange, para determinar el peso húmedo de cada una. Tras anotarlos, los recipientes con el material se depositaban de dos en dos en una estufa (**Fig. 3c**) para secarlos durante 12 h como mínimo, a 105 °C. Pasado este tiempo, los recipientes con las muestras fueron pesados de nuevo para obtener el peso seco, que se calculaba restando el peso total obtenido (tras las 12 h en la estufa) menos el peso del recipiente de vidrio vacío, medido previamente.

Después del secado y pesado, las muestras se depositaban en tres tipos de geometrías de polietileno, en función de la cantidad de muestra que se tuviera: Marinelli de 500 ml, botes de 250 ml y duquesas de 50 ml de capacidad. Una vez introducido el material, se pesaban y etiquetaban las geometrías con el código de la muestra, el peso y la fecha en la que se podía comenzar a realizar los análisis espectrométricos, puesto que es necesario dejar pasar 4 semanas desde que se almacenan para que se alcance el equilibrio secular entre el torio, el radio y sus productos de desintegración.

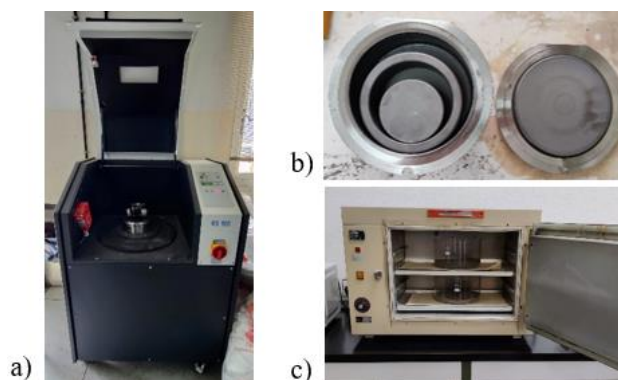


Figura 3. (a) Molino de anillos vibratorio Retsch RS100, (b) anillos con los que se pulverizaba el material y (c) estufa en la que se secaban las muestras.

Los análisis posteriores a la preparación de las muestras se llevaron a cabo en el Laboratorio de Física Médica y Radioactividad Ambiental (FIMERALL), adscrito al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. El laboratorio cuenta con la acreditación ENAC n.º 1164/LE1941 desde 2015, para la realización de ensayos en el área de protección radiológica, y desde 2019 dispone de los requisitos que exige la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2017, demostrando su competencia técnica, imparcialidad y capacidad para emitir resultados válidos.

3.2. Espectrometría gamma

Con las muestras que iban alcanzando el equilibrio secular, pasadas las 4 semanas desde su envasado en las geometrías, se comenzaron a realizar los análisis espectrométricos. En total fueron analizadas 58 muestras (45 de ceniza y lapilli y 13 de coladas).

Las medidas se llevaron a cabo en dos detectores de Germanio intrínseco de alta pureza (GeHP) Canberra, modelo GR2520 (**Fig. 4**), mantenidos a temperatura del nitrógeno líquido con un criostato de la misma marca. Los detectores se encuentran dentro de cámaras de hierro blindadas, conectados a un ordenador con el programa Genie 2000 instalado, con el que se realizó el análisis de los espectros obtenidos mediante un analizador multicanal (MCA) (Fernández-Aldecoa, 2000). Estos detectores tienen una eficiencia relativa del 20% y una resolución (FWHM) de 2 keV en la línea de emisión de fotones γ de 1,33 MeV, correspondiente a la desintegración del ^{60}Co .



Figura 4. Detectores de Germanio intrínseco de alta pureza (GeHP) Canberra GR2520.

Para cada muestra se introducía en el programa el código interno, el tipo de geometría en que se encontraba, el tipo de material y la cantidad que se iba a analizar (en g), la fecha y la hora de inicio y, además, el tiempo de medida, que variaba en función de la geometría que se utilizara (86.400 s para los Marinelli, 172.800 s para los botes y 259.200 s para las duquesas). Una vez incluida la información de las muestras se depositaban las geometrías dentro de los detectores de germanio, que captan la radiación y emiten pulsos eléctricos equivalentes a la energía cedida por la radiación gamma. Las señales percibidas son amplificadas por un amplificador espectroscópico y transmitidas a un convertidor analógico-digital (ADC), que las digitaliza y envía al MCA conectado al ordenador (Fernández-Aldecoa, 2000).

Tras finalizar el tiempo de medida, el programa mostraba los espectros obtenidos, a los que era necesario aplicar una calibración para poder determinar a qué radionúclido correspondía cada pulso. Como resultado final del procedimiento se obtenía un informe

de cada muestra con los radionúclidos identificados, su energía emitida (en keV) y la actividad, incertidumbre y el límite inferior de detección (LID) (en Bq/g). El LID corresponde al valor mínimo de actividad del material radiactivo cuantificable con fiabilidad por el equipo de medida. Posteriormente los datos de los informes se introducían en una base de datos de Access.

La concentración del ^{226}Ra se obtuvo mediante el fotopico del ^{214}Pb , con una energía emitida de 241,98 keV (7,49 % de intensidad), ya que, como se comentó, las muestras se almacenaban 4 semanas para que alcanzaran el equilibrio secular entre el radio y sus descendientes. Para calcular la concentración del ^{232}Th , se realizó el promedio de la actividad del ^{228}Ac y ^{208}Tl , dos de sus productos de desintegración, con fotopicos de 338,32 keV (11,40 % de intensidad) y 72,08 keV (2,02 % de intensidad), respectivamente. La concentración del ^{40}K se obtuvo directamente de su fotopico de emisión, con 1.460,81 keV (10,67 % de intensidad). El LID promedio para cada radionúclido fue de 5,80 Bq/kg (^{40}K), 1,05 Bq/kg (^{214}Pb), 1,72 Bq/kg (^{228}Ac) y 0,18 Bq/kg (^{208}Tl).

3.3. Espectrometría alfa

3.3.1. Separación radioquímica del uranio, torio y polonio

Para llevar a cabo la espectrometría alfa de las muestras se comenzaba, en primer lugar, separando y purificando los radionúclidos (U, Th y Po) mediante un tratamiento radioquímico. El procedimiento se dividió en tres etapas y fue realizado con 8 muestras (6 de ceniza y lapilli, 1 de producto de tipo restingolita y otra de colada):

1. Etapa de preconcentración.

En esta etapa inicial del procedimiento de separación se calcinaron 2 gramos de cada muestra en un horno, a una temperatura de 600 °C durante 24 h como mínimo. Para ello, el horno se programaba para que la temperatura fuera subiendo progresivamente (200 °C cada 2 h hasta alcanzar los 600 °C). Tras calcinarlas, se tomaba 1 g de una de ellas y se depositaba en un vaso de precipitado de 250 ml, al que se añadían mediante micropipetas 0,1 ml de ^{232}U , 0,4 ml de ^{229}Th y 7 ml de ^{208}Po (materiales de referencia certificados como radiotrazadores). El peso de los radiotrazadores se anotaba para calcular el rendimiento radioquímico del ensayo.

Después de mezclar los trazadores con la muestra, se añadían 45 ml de agua regia y se dejaban agitando a 50 °C en una placa calefactora, durante 4 h como mínimo, para

iniciar el ataque ácido. Pasado este tiempo se añadían 12 ml de H₂O₂, poco a poco para evitar una excesiva efervescencia, y se dejaba reposar. A continuación, se incluían 45 ml de HNO₃ concentrado al 65% a la mezcla, que se quedaba 12 h agitando a temperatura ambiente. Tras las 12 h, se añadían también 30 ml de HNO₃ 8M y se dejaba agitando, en este caso 10 min. La solución obtenida se filtraba al vacío, utilizando un Kitasato y un filtro de poro de 45 µm. El filtrado se trasvasaba a un vaso de precipitado y se ponía a evaporar en la placa calefactora, hasta un volumen de 10 ml. Una vez alcanzados, se completaba hasta 50 ml con agua Milli-Q, y cuando la disolución estuviera a temperatura ambiente, se añadían 2 ml de portador de Fe³⁺. Posteriormente se agregaba NH₃ concentrado hasta tener un pH de entre 8,5 y 8,7, con el objetivo de que los actínidos precipitaran.

La disolución se vertía en un tubo de centrifuga y se dejaba centrifugar durante 20 minutos a 4.500 rpm, para lograr una separación completa del material. El vaso de precipitado se lavaba con agua amoniacal, para limpiar los restos de disolución que pudieran quedar, y se vertía de nuevo al tubo para volver a centrifugar. Tras finalizar la centrifugación, se desechaba el sobrenadante y el precipitado se secaba en un foco durante al menos 12 h.

2. Separación y purificación.

La fracción de polonio era la primera que se separaba en el procedimiento. Para comenzar, se realizaba una disolución del precipitado obtenido con la centrifugación en 10 ml de HNO₃ 8 M, agitando el tubo de centrifuga manualmente. La disolución resultante se añadía a un embudo de decantación de 100 ml junto con 5 ml de tributilfosfato y se agitaba, también manualmente, durante 5 min, para después dejarla reposar 1 min. La fase acuosa, que resultaba de agitar la mezcla, se recogía en un vaso de precipitado. De nuevo, se añadían 10 ml de HNO₃ 8M al embudo y se agitaba manualmente para volver a recoger la fase inorgánica. El lavado con HNO₃ y la agitación se repetían una vez más hasta obtener 30 ml en total de la separación, que se ponía a evaporar hasta sequedad en una placa calefactora para su purificación. Cuando la muestra evaporaba en su totalidad se añadían 20 ml de HCl del 37% y se volvía a poner en la placa hasta que seicara de nuevo, para añadir posteriormente 50 ml de HCl 1,5 M. El residuo se agitaba hasta que quedara disuelto y se agregaba aproximadamente una punta de espátula de ácido ascórbico. El vaso con la muestra se colocaba en una placa calefactora para calentarlo a 75 °C e introducirle un disco de plata, identificado y con cinta adhesiva en la

cara que quedaría hacia la parte inferior. La muestra se mantenía 4 h agitando para la autodeposición del polonio y una vez transcurrido el tiempo se extraía el disco. Este se limpiaba con agua Milli-Q y se dejaba secando en la placa calefactora unos minutos.

Para la fracción de torio, se añadía a la fase orgánica que quedaba en el embudo de decantación 20 ml de xileno del 97 % y 15 ml de HCl 1.5 M, y se agitaba durante 5 min aproximadamente, dejando reposar 1 min. En un nuevo vaso de precipitado se recogía la fase acuosa con la fracción de torio. Igual que con el polonio, la fase inorgánica se limpiaba en dos ocasiones, agitando y dejando reposar, en este caso con 15 ml de HCl 1,5 M.

En el caso del torio es necesario purificarlo, llevando a sequedad los 45 ml extraídos en la separación. El residuo seco se disolvía en 10 ml de HNO₃ 8M y se pasaba por una columna con 10 cm de resina BIO-RAD-AGI-X8, previamente acondicionada a medio ácido con 20 ml de HNO₃. Para mejorar la eliminación del uranio se lavaba el vaso que contenía la muestra con 10 ml de HNO₃ en dos ocasiones. El residuo resultante de pasar la muestra por la resina era desechado y el Th que quedaba depositado en la columna se extraía haciendo pasar 40 ml de HCl 9 M, recogidos en otro vaso de precipitado. El vaso con la fracción de torio se ponía a evaporar hasta 2 ml, para añadir a continuación 1 ml de Na₂SO₄ 0.3 M, con la intención de que los radionúclidos que interesaban no quedasen adheridos a las paredes del vaso y, de nuevo, la muestra se ponía en la placa hasta sequedad.

El procedimiento para la fracción de uranio era similar al del torio, pero sin necesidad de realizar la purificación. Al último volumen de fase orgánica que quedaba en el embudo se le añadía 15 ml de agua Milli-Q y se agitaban durante 5 min para, acto seguido, dejarlo reposar 1 min. El lavado se repetía dos veces más con los 15 ml de agua Milli-Q y la fracción de uranio obtenida se ponía a evaporar hasta 2 ml, para añadir posteriormente 1 ml de Na₂SO₄ 0,3 M. Por último, la muestra se volvía a poner en la placa hasta sequedad.

3. Preparación de la fuente a medir (para uranio y torio).

La utilización de un sistema espectrométrico para la medida de la concentración de emisores alfa, requiere que en la fuente radiactiva ocurran los mínimos efectos posibles de autoabsorción. Para ello es necesario que el depósito radioactivo de la fuente tenga el menor espesor máximo posible y, por tanto, las fuentes que contengan los radionúclidos de uranio y torio se han de obtener mediante electrodeposición.

A las fracciones de torio y uranio evaporadas hasta sequedad se les añadía 0,3 ml de H_2SO_4 del 96% y se calentaban suavemente en la placa calefactora, para disolver el precipitado. Se añadían también 4 ml de agua Milli-Q que ayudaban a disolver aún más la fracción desecada anteriormente. Cuando el precipitado quedaba completamente disuelto se añadían dos gotas de azul de timol, con lo que la disolución adquiría una coloración rosácea. Posteriormente se ajustaba el pH a 2,1-2,2 mediante vapores de amoníaco y, en este caso, pasaba a tener un color amarillento.

En la célula de electrodeposición montada se introducía un disco de acero de 2,5 cm de diámetro, limpiado previamente con alcohol. Una vez colocado correctamente se depositaba la solución en la celda, limpiando el vaso dos veces con 2,5 ml de H_2SO_4 del 1% para añadir el máximo volumen posible. Como la solución adquiere de nuevo un color rosáceo es necesario volver a ajustar el pH a 2,1-2,2 con vapor de amoníaco.

Finalmente se colocaba el ánodo de platino a una distancia adecuada del disco (3 mm aproximadamente) y se iniciaba el proceso de electrodeposición con los siguientes valores de intensidad y tiempo: uranio a 1,2 A y durante 60 min, y torio a 1,5 A durante 120 min. Tras haber transcurrido el tiempo establecido se apagaba la corriente, se limpiaba el disco con agua Milli-Q y se dejaba secando en la placa calefactora. Una vez secos, los discos estaban preparados para realizar la espectrometría alfa.

3.3.2. Medidas en el espectrómetro alfa

El sistema de detección empleado fue un espectrómetro alfa de la marca Canberra (Fig. 5), formado por una cámara 7401VR, con un detector semiconductor de silicio de implantación iónica del modelo A-450-18-AM y un portamuestras, donde se colocaban los discos en los que se llevaban a cabo las electrodeposiciones.

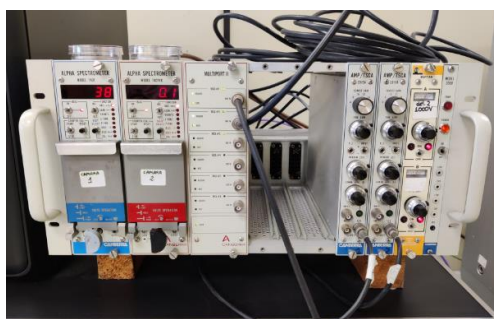


Figura 5. Espectrómetro alfa de la marca Canberra 7401VR.

Para que las partículas alfa lleguen al detector sin perder energía se requiere un pequeño grado de vacío dentro de la cámara, proporcionado por una bomba exterior. El detector lleva asociado una cadena electrónica formada por un preamplificador, que transmite la señal a un amplificador que la magnifica y da forma, y un ADC. Al igual que para los espectrómetros gamma, el MCA está conectado al ordenador, con el que se analizan los espectros alfa mediante el programa Genie 2000. Para cada muestra se introducía su código interno, el radionúclido que se iba a analizar, el tipo de material y la cantidad (en g), la fecha y hora de comienzo del procedimiento y, además, el tiempo de medida (172.800 s). Las muestras fueron medidas, pero los espectros no se pudieron analizar al no poderse finalizar la calibración de las cámaras alfa, debido a que los patrones de calibración no llegaron a tiempo al FIMERALL.

3.4. Determinación de la actividad alfa total y beta total

Para esta técnica se tomaron aproximadamente 0,1 g de un total de 70 muestras (58 de ceniza y lapilli, 11 de coladas y 1 de producto volcánico de tipo restingolita), depositados en recipientes que fueron pesados e identificados con sus respectivos códigos. Tras obtener el peso húmedo, se introducían en el horno para calcinar los materiales a 450 °C, durante 24 h como mínimo.

Una vez pasadas las 24 h los recipientes se pesaban de nuevo, para calcular el peso seco (restando el peso total de los recipientes y las muestras calcinadas menos el peso del recipiente vacío). Las muestras calcinadas se depositaron en planchetas de acero inoxidable con fondo estriado, limpiadas previamente con acetona e identificadas.

Las planchetas con la muestra inicial se pesaban y colocaban en una placa calefactora, donde se añadían 5 ml de agua Milli-Q con una micropipeta, para que los materiales quedasen lo más sujetos posibles, dejándolas secar durante al menos 24 h. Posteriormente, las planchetas con las muestras fijadas se volvían a pesar, para tener el peso final (se calculaba restando el peso total de las planchetas y las muestras fijadas menos el peso de las planchetas vacías), y se introducían en placas de Petri con el código, la fecha final de la preparación y la fecha de medida (transcurridos 2 días de su preparación). Por último, se guardaban en el desecador hasta que pudieran realizarse las determinaciones de actividad alfa total y beta total en el contador proporcional de bajo fondo. Todos estos datos de la preparación se registraban en un fichero Excel.

Las medidas de emisión de radiación alfa total y beta total se realizaron en un contador proporcional de flujo de gas de bajo fondo Berthold GmbH & Co K.G. LB 770 (**Fig. 6a**). El fundamento físico en que se basa el equipo es la producción de pares iónicos, que resultan de la interacción de partículas alfa y beta con un gas de detección P-10, formado por argón y metano en una proporción 90:10. Al atravesar el gas, las partículas alfa producen una ionización mayor que las partículas beta de igual energía, por lo que es posible distinguirlas y hacer un recuento de los impulsos generados al aplicarse un voltaje adecuado (1.550 V) (Suárez, 2009).

Para llevar a cabo las medidas simultáneamente, el contador consta de una ventana alfa, con dos discriminadores (U_1 y U_2), y otra beta, con un discriminador (U_3), en ambos casos de diferente umbral. El impulso llega a los discriminadores alfa y beta: si supera el umbral U_1 se almacena en la ventana alfa y si su energía es superior al umbral U_2 , se envía una señal al discriminador de la ventana beta para suprimir dicho impulso, quedando almacenado en la ventana alfa; en caso de que la energía sea inferior al umbral U_2 y superior al umbral U_3 , se almacena en la ventana beta. Es posible que algunos impulsos beta de menor energía sean almacenados en la ventana alfa o, por el contrario, que impulsos alfa se almacenen en la ventana beta. Este fenómeno se denomina *spillover* y es necesario cuantificarlo para determinar correctamente la actividad de las partículas radiactivas (López, 2006; Suárez, 2009).

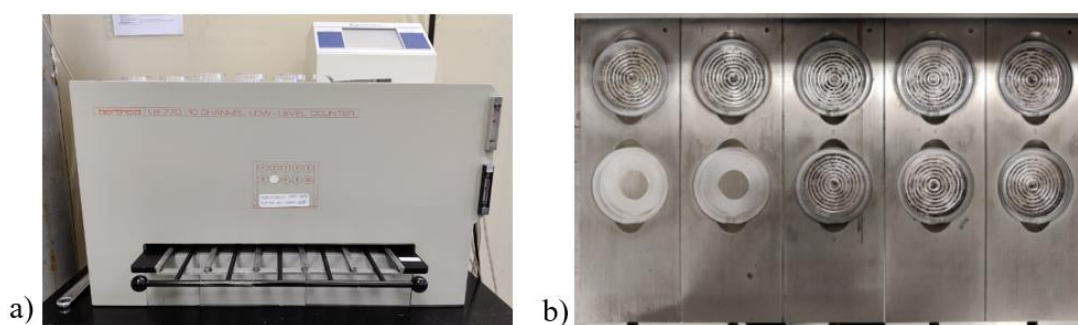


Figura 6. (a) Contador proporcional de flujo de gas de bajo fondo Berthold GmbH & Co K.G LB 770 y (b) detectores con planchetas listas para medir.

Antes de comenzar con las medidas se debe realizar una verificación del equipo (cada vez que se enciende el contador). Para ello, en primer lugar, se lleva a cabo una medida del fondo con planchetas de acero inoxidable, mediante 20 ciclos de 60 min, para alfa y beta. Con los valores obtenidos se comprueba que en ambos casos se encuentren dentro del rango establecido de cuentas por minuto (cpm) ($\leq 0,1$ cpm para alfa y $\leq 1,0$ cpm para beta).

A continuación, una vez comprobado el fondo, se mide la eficiencia para alfa y beta. Para la eficiencia alfa se utilizan planchetas certificadas con un patrón de ^{241}Am y para la eficiencia beta se emplean planchetas certificadas con un patrón de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, en ambos casos seleccionando 3 ciclos de 10 min. Transcurrido el tiempo se comprueba que los valores estén dentro de los criterios de aceptación (eficiencia alfa entre 23-29 %, *spillover* alfa entre 43-50% y eficiencia beta entre 39-50 %).

Tras realizar la verificación y comprobar que todos los valores eran correctos, se podía comenzar con las medidas de emisión alfa total y beta total. El contador proporcional con el que se trabajó cuenta con 10 detectores dispuestos en dos filas de 5 (**Fig. 6b**), permitiendo analizar hasta 10 muestras de forma simultánea mediante 20 ciclos de 60 min. Además, el equipo está conectado a un ordenador que dispone del software UMS, con el que se obtienen las cpm alfa y beta de las muestras.

Las cpm alfa y beta se introducían posteriormente en un fichero Excel junto con el peso seco inicial que se tomó de cada muestra, el residuo seco final contenido en las planchetas, los factores de autoabsorción alfa y beta y los valores obtenidos en la calibración del detector empleado (cpm del fondo alfa y beta, el % de eficiencia alfa y beta y el % de *spillover* de la ventana alfa), para calcular la actividad alfa total y beta total, la incertidumbre y el LID (en Bq/kg) de las muestras analizadas. Las muestras se midieron en 20 ciclos de 60 min cada uno, en un total de 1.200 min de medida, exceptuando las últimas 5 muestras, que se midieron mediante 5 ciclos de 60 min (300 min en total).

Las fórmulas aplicadas en el fichero Excel para el cálculo de la actividad alfa total y beta total, la incertidumbre y el LID fueron las siguientes:

- Actividad alfa total:

$$\frac{((\text{cpm alfa} - \text{cpm fondo alfa}) \times \text{factor de autoabsorción alfa}) / (\% \text{ eficiencia alfa} \times 60)}{\text{peso seco inicial}}$$

- Actividad beta total:

$$((\text{cpm beta} - \text{cpm fondo beta}) - (\text{cpm alfa} - \text{cpm fondo alfa}) \times \% \text{ spillover alfa}) \times \frac{\text{factor de autoabsorción beta}}{(\% \text{ eficiencia beta} \cdot \text{peso seco inicial} \times 60)}$$

- Incertidumbre de la actividad alfa total:

$$2 \times \text{factor de autoabsorción alfa} \times \sqrt{\frac{((\text{cpm fondo alfa} + \text{cpm alfa}) / 1.200) / (\% \text{ eficiencia alfa} \times 60)}{\text{peso seco inicial}}}$$

- Incertidumbre de la actividad beta total:

$$2 \times \text{factor de autoabsorción beta} \times \sqrt{\frac{(\text{cpm fondo beta} + \text{cpm beta})/1.200}{(\% \text{ eficiencia beta} \times \text{peso seco inicial} \times 60)}}$$

- Límite inferior de detección de la actividad alfa total:

$$\frac{3,36 \times \text{factor de autoabsorción alfa} \times \sqrt{(2 \times \text{cpm fondo alfa}/1.200)/(\% \text{ eficiencia alfa} \times 60)}}{\text{peso seco inicial}}$$

- Límite inferior de detección de la actividad beta total:

$$3,36 \times \text{factor de autoabsorción beta} \times \sqrt{(2 \times \text{cpm fondo beta}/1.200)/(\text{peso seco inicial} \times \% \text{ eficiencia alfa} \times 60)}$$

El promedio del LID obtenido para la actividad alfa total de las muestras de piroclastos y coladas fue de 46,7 y 42,5 Bq/kg, respectivamente. Para la actividad beta total, el LID promedio fue de 65,1 y 59,8 Bq/kg, respectivamente.

3.5. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se utilizó el software de IBM SPSS Statistics versión 25.0 y el software Origin. En ambos programas, con los valores obtenidos de concentración para cada radionúclido detectado en la espectrometría gamma (^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th) y la actividad alfa total y beta total de las muestras, se llevó a cabo un análisis descriptivo, empleando como factor sujeto el tipo de material (coladas y piroclastos). Finalmente se optó por excluir al producto volcánico de tipo restingolita del estudio estadístico, por tener únicamente una muestra analizada y ser una población geoquímica distinta, aunque sí se tendrá en cuenta su actividad para la posterior discusión de los datos obtenidos.

En el análisis descriptivo se incluyeron la media aritmética y geométrica, máximos y mínimos, mediana, desviación típica y estándar geométrica, curtosis y asimetría. Además, se realizó un diagrama de distribución de frecuencias y el test de Shapiro-Wilk, para estudiar si se debe aceptar o rechazar la hipótesis de que los valores obtenidos se distribuyen con normalidad, a un nivel de significancia de 0,05. Por último, para cada medida de concentración de actividad de coladas y piroclastos se elaboró un diagrama de cajas y bigotes, con el que poder representar los datos de forma gráfica y comparar los valores obtenidos.

4. Resultados

4.1. Concentración de actividad gamma

Los resultados obtenidos tras realizar el análisis estadístico descriptivo con los valores de concentración de radionúclidos en las muestras, determinados mediante espectrometría gamma, se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Estadística descriptiva de la concentración de ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th de las muestras de piroclastos y coladas, analizadas mediante espectrometría gamma.

Piroclastos (Bq/kg)											
Radionúclido	N total	Media	Mediana	DT	Varianza	Asimetría	Curtosis	MG	DSG	Mínimo	Máximo
^{40}K	45	535,3	522,4	79,5	6315,1	-0,3	1,4	529,1	1,2	279,1	707,1
^{226}Ra	45	59,7	57,8	10,5	109,9	-0,1	0,3	58,8	1,2	30,6	80,5
^{232}Th	45	18,8	18,4	3,1	9,5	0,1	0,7	18,6	1,2	10,2	25,5
Coladas (Bq/kg)											
Radionúclido	N total	Media	Mediana	DT	Varianza	Asimetría	Curtosis	MG	DSG	Mínimo	Máximo
^{40}K	13	453,5	463,9	32,1	1032,7	-0,8	0,5	452,4	1,1	383,4	501,4
^{226}Ra	13	47,4	47,8	3,8	14,6	-0,7	0,7	47,2	1,1	39,0	52,7
^{232}Th	13	15,2	15,0	0,8	0,7	0,4	-1,0	15,2	1,1	14,1	16,5

Para analizar de forma preliminar la distribución de los datos, se tienen en cuenta los valores de asimetría y curtosis. La asimetría obtenida en la concentración de actividad del ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th en piroclastos fue muy próxima a 0, por lo que se puede considerar que la distribución es más o menos simétrica y los datos se reparten uniformemente alrededor del punto central de la distribución. El valor de asimetría del ^{232}Th en coladas resultó positivo y mayor que 0, lo que indica que el número de valores inferiores a la media es ligeramente mayor al de valores superiores (asimetría positiva moderada), mientras que, por otro lado, la asimetría del ^{40}K y ^{226}Ra en coladas fue negativa y mayor que 0 (asimetría negativa moderada).

Para los valores de ^{40}K y ^{232}Th en piroclastos y de ^{226}Ra en coladas, la curtosis resultó positiva, haciendo que la distribución sea leptocúrtica, más apuntada y con menos valores en las colas que la distribución normal. La curtosis también resultó positiva en los valores de concentración de actividad del ^{226}Ra en piroclastos y del ^{40}K en coladas, de forma que la distribución sería leptocúrtica, aunque al ser valores cercanos a 0 la distribución se acerca bastante a una distribución normal o gaussiana (mesocúrtica), lo que indica un grado de concentración medio alrededor de los valores centrales de la variable.

Por otro lado, el valor de curtosis del ^{232}Th en coladas fue negativo y mayor que 0, ajustándose a una distribución platicúrtica, menos apuntada y con más valores en las colas que la distribución normal.

Observando el diagrama de frecuencias (**Fig. 7**), realizado para cada radionúclido y para cada tipo de material, se puede comprobar que, efectivamente, la distribución de los datos refleja las características mencionadas.

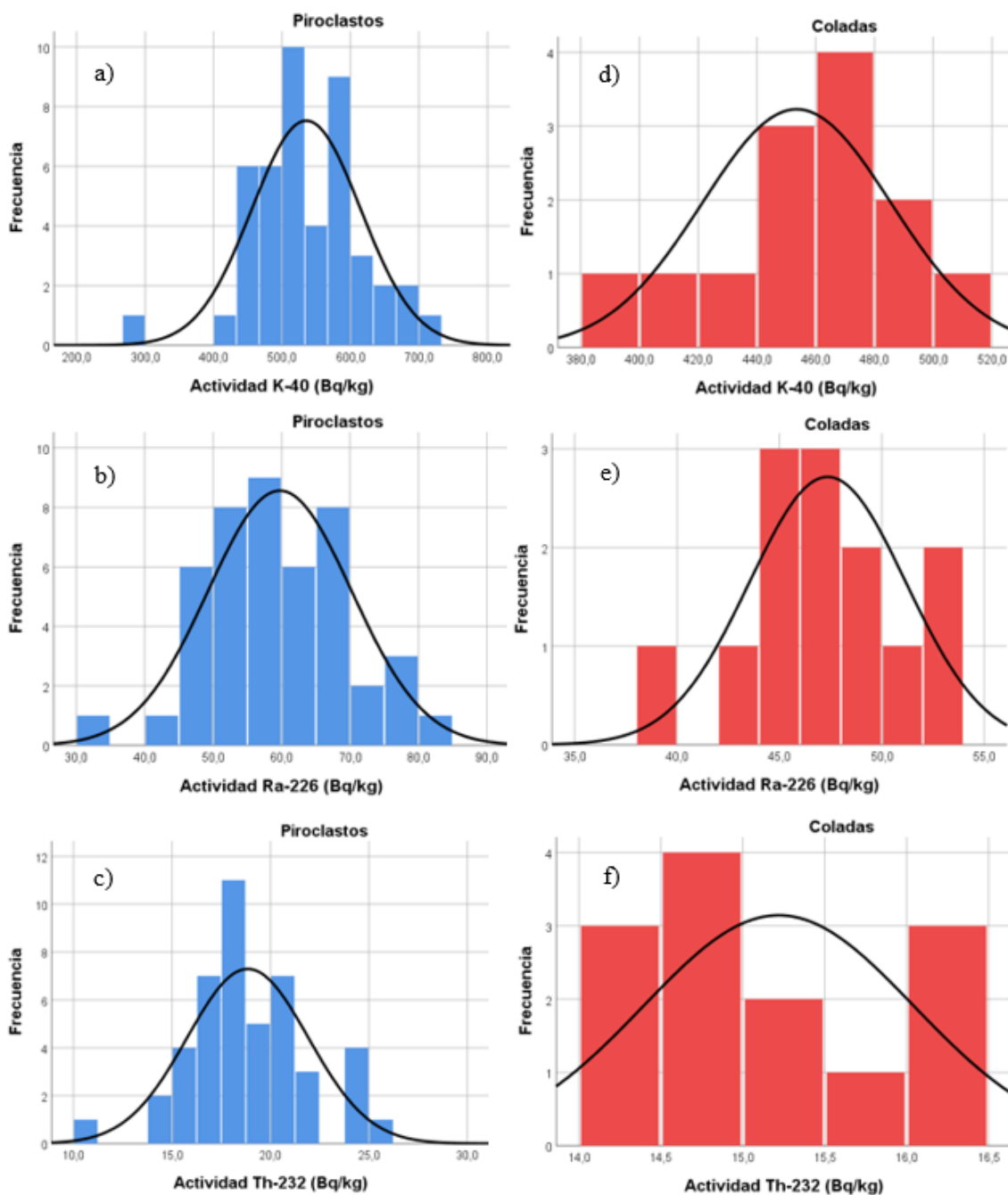


Figura 7. Diagramas de distribución de frecuencias con ajuste de distribución normal para los valores de (a) ^{40}K , (b) ^{226}Ra y (c) ^{232}Th , en muestras de piroclastos, y de (d) ^{40}K , (e) ^{226}Ra y (f) ^{232}Th , en muestras de coladas.

El test empleado para estudiar la normalidad de los datos fue el de Shapiro-Wilk, dado el número de muestras que se analizaron. En ambos casos, los p-valores obtenidos fueron mayores que el nivel de significancia (0,05) y, en consecuencia, se acepta que las concentraciones se distribuyen con normalidad.

Para los dos tipos de muestras y los tres radionúclidos estudiados, se puede ver que la media aritmética y geométrica de cada concentración de actividad es muy similar. En el caso de los piroclastos, la media de la concentración del ^{40}K es superior que para el ^{226}Ra y el ^{232}Th , al igual que ocurre con las coladas. En general, las medias y medianas obtenidas son muy parecidas, sobre todo en el caso del ^{226}Ra , en piroclastos y coladas, y del ^{232}Th , en piroclastos, en los que, como se ve en el diagrama de cajas y bigotes (**Fig. 8**), aproximadamente el 50 % de los valores más altos y bajos de concentración se reparten por igual. En cuanto a la desviación típica, se observa que en las coladas los valores están más concentrados en torno a la media que en los piroclastos, cuyos datos se extienden sobre un rango de valores más amplio. Las desviaciones típicas del ^{40}K en coladas y piroclastos son mayores que para el ^{226}Ra y el ^{232}Th (los valores están bastante agrupados alrededor de la media para estos dos radionúclidos).

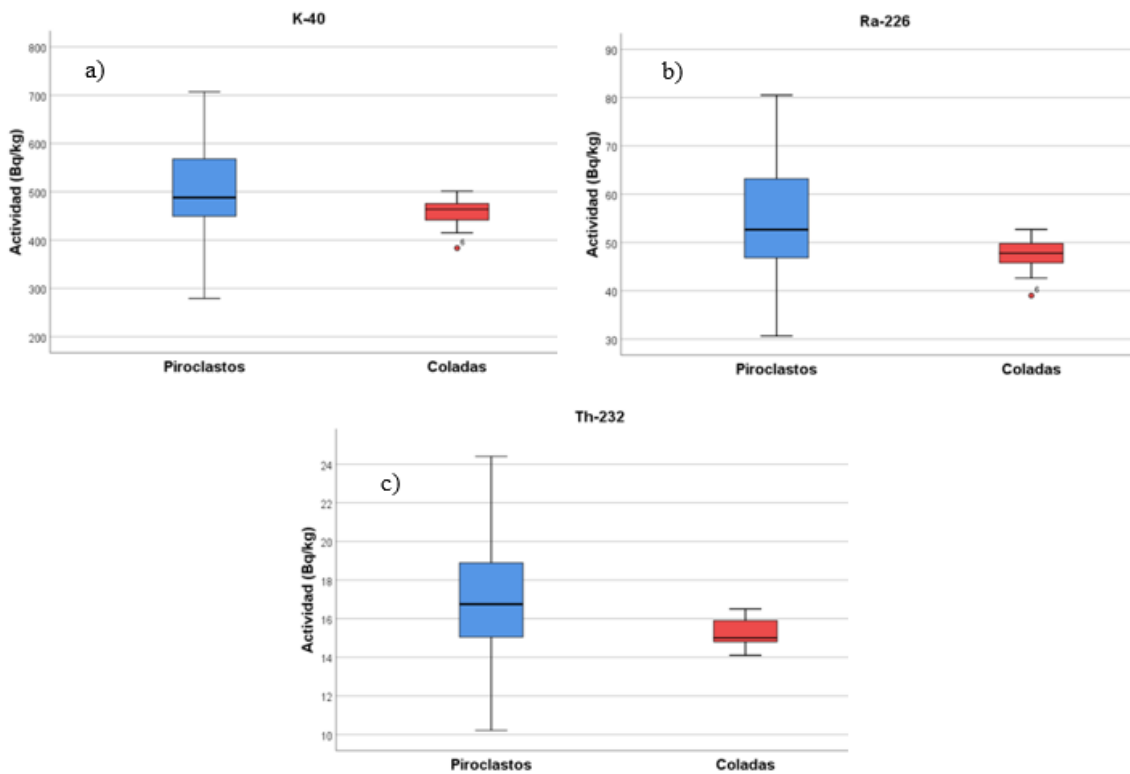


Figura 8. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración de actividad de (a) ^{40}K , (b) ^{226}Ra y (c) ^{232}Th , en muestras de piroclastos y coladas.

Los valores mínimos y máximos de concentración del ^{40}K en las muestras de piroclastos, indican que los datos se distribuyen entre 279,1 y 707,1 Bq/kg, con una incertidumbre de 8,58 y 9,06 Bq/kg, respectivamente (incertidumbre expandida con factor de cobertura $k = 2$). Para los dos radionúclidos restantes, el rango de distribución de los valores es menor, quedando comprendidos entre 30,6 y 80,5 Bq/kg, con una incertidumbre de 0,75 y 1,10 Bq/kg (para el ^{226}Ra) y entre 10,2 y 25,5 Bq/kg, con una incertidumbre de 0,31 y 0,28 Bq/kg (para el ^{232}Th). En las muestras de coladas, la distribución de los tres radionúclidos es aún menor que en las muestras de piroclastos. Para el ^{40}K , el rango se sitúa entre 383,4 y 501,4 Bq/kg, con una incertidumbre de 5,46 y 6,79 Bq/kg, respectivamente, y para el ^{226}Ra , los valores están comprendidos entre 39,0 y 52,7 Bq/kg, con una incertidumbre de 0,68 y 0,76 Bq/kg. Por último, para el ^{232}Th , el rango de distribución se sitúa entre 14,1 y 16,5 Bq/kg, con una incertidumbre de 0,45 y 0,48 Bq/kg.

Observando el diagrama de cajas y bigotes se pueden comprobar de forma gráfica las características comentadas anteriormente. Analizando los valores máximos y mínimos representados se tiene que, en los piroclastos, el rango de distribución es bastante mayor (428,0 Bq/kg para el ^{40}K , 49,9 Bq/kg para el ^{226}Ra y 15,3 Bq/kg para el ^{232}Th) que el de las coladas (118,0 Bq/kg para el ^{40}K , 13,7 Bq/kg para el ^{226}Ra y 2,4 Bq/kg para el ^{232}Th). Si se realiza una comparación entre los tres radionúclidos, en los dos tipos de materiales volcánicos, la concentración es mayor para el ^{40}K que para el ^{226}Ra , y la de este mayor que la del ^{232}Th .

En las concentraciones del ^{40}K y ^{226}Ra , en muestras de coladas, se puede ver que aparecen dos valores atípicos (extremos) o *outliers*, que coinciden con los valores mínimos de sus respectivas distribuciones. Se trata de valores atípicos leves, por lo que al tratarse de distribuciones normales se consideran previsibles en pequeñas cantidades.

Pese a las diferencias en la amplitud de los rangos de distribución, se puede observar que los valores medios de concentración del ^{226}Ra y ^{232}Th en coladas y piroclastos son similares (12,3 y 3,6 Bq/kg de diferencia, respectivamente). Al contrario, la diferencia entre la concentración del ^{40}K en piroclastos y coladas es algo mayor (81,8 Bq/kg de diferencia). Al interpretarse estos resultados se ha de tener en cuenta que el número de muestras de piroclastos es superior al de coladas, por lo que la variedad de datos en el primer caso es mucho mayor.

4.2. Concentración de actividad alfa total y beta total

Los resultados obtenidos tras realizar el análisis estadístico descriptivo con los valores de actividad alfa total y beta total de las muestras se exponen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Estadística descriptiva de actividad alfa total y beta total de las muestras de piroclastos y coladas.

Piroclastos (Bq/kg)											
Actividad	N total ^a	Media	Mediana	DT ^b	Varianza	Asimetría	Curtosis	MG ^c	DSG ^d	Mínimo	Máximo
Alfa total	58	398,2	392,5	80,0	6404,3	-0,3	0,6	389,2	1,3	145,7	572,3
Beta total	58	692,4	674,8	100,8	10153,8	0,4	0,2	685,3	1,2	481,2	983,8
Coladas (Bq/kg)											
Actividad	N total ^a	Media	Mediana	DT ^b	Varianza	Asimetría	Curtosis	MG ^c	DSG ^d	Mínimo	Máximo
Alfa total	11	396,2	374,9	41,7	1738,8	1,1	1,1	394,3	1,1	354,2	489,9
Beta total	11	601,9	617,4	63,1	3984,6	-0,8	2,2	598,7	1,1	461,8	711,0

^a Número total de muestras ^c Media geométrica
^b Desviación típica ^d Desviación estándar geométrica

De nuevo, para determinar la distribución de los datos, se tienen en cuenta, en primer lugar, los valores de asimetría y curtosis. La asimetría obtenida para la actividad alfa total y beta total de los piroclastos fue próxima a 0, indicativo de que los datos se distribuyen de manera uniforme alrededor del punto central de la distribución. Por el contrario, en las coladas, la asimetría resultante de la actividad alfa total fue positiva y mayor que 0, por lo que existiría una asimetría positiva moderada, mientras que en la actividad beta total la asimetría sería negativa moderada, al tener un valor negativo y mayor que 0.

En los valores de actividad alfa total y beta total de los piroclastos la curtosis fue positiva, por lo que la distribución sería leptocúrtica, aunque al ser valores próximos a 0 habría un grado de concentración medio alrededor de los valores centrales de la variable y la distribución se ajustaría más a una mesocúrtica (normal o gaussiana). Para las coladas, la curtosis también fue positiva, pero algo mayor que 0, por lo que en este caso la distribución sí se ajustaría a una leptocúrtica, más apuntada y con menos valores en las colas que la distribución normal.

Observando el diagrama de distribución de frecuencias (**Fig. 9**) de la actividad alfa total y beta total para cada tipo de material, puede comprobarse que, en el caso de los piroclastos, la distribución se ajusta más una distribución normal que en los valores de las coladas, en las que a priori, no se cumpliría la normalidad de los datos.

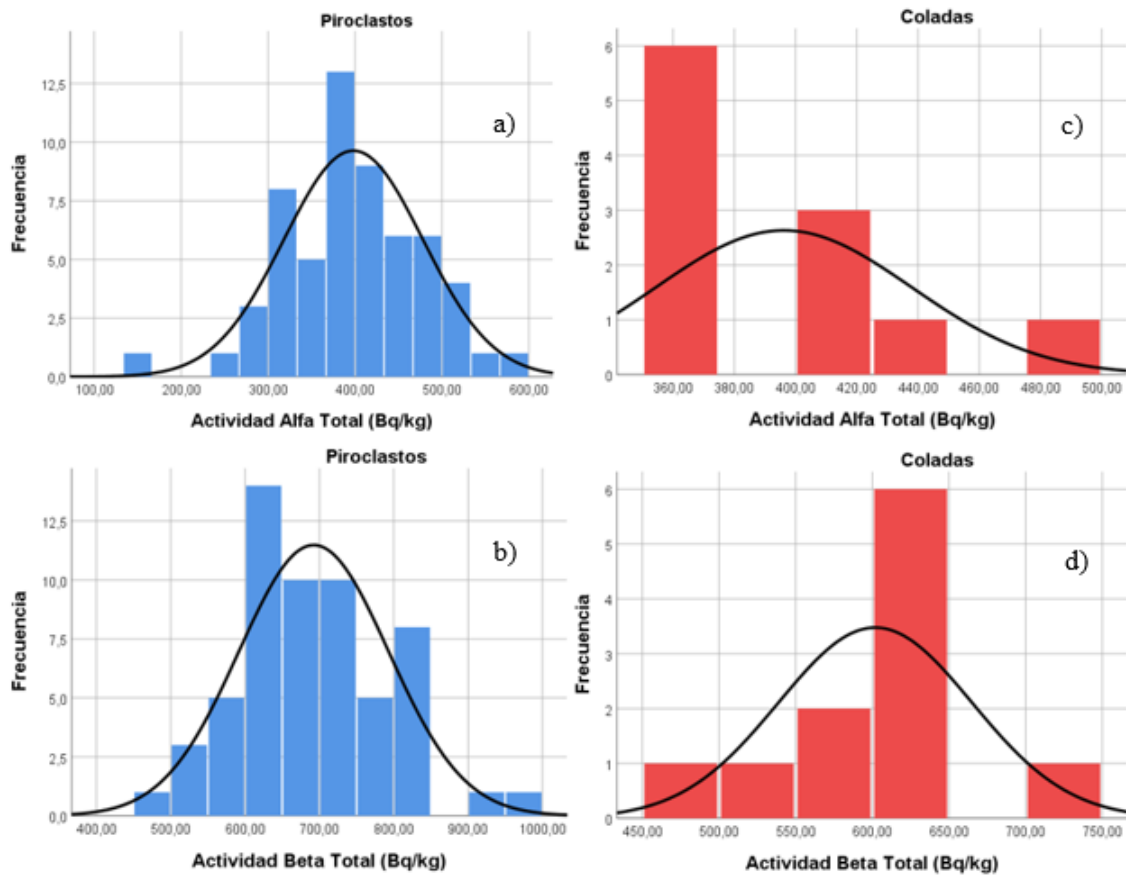


Figura 9. (a) Diagramas de distribución de frecuencias con ajuste de distribución normal para la actividad alfa total y (b) beta total en muestras de piroclastos, y (c) de alfa total y (d) beta total de coladas.

Para comprobar el cumplimiento de la normalidad en ambos casos se realizó el test de Shapiro-Wilk, dado el número de muestras que se analizaron. Para la actividad alfa total y beta total de los piroclastos y la actividad beta total de las coladas, los p-valores obtenidos fueron mayores que el nivel de significancia (0,05), por lo que es posible aceptar la hipótesis de que los valores obtenidos se distribuyen con normalidad. En el caso de las coladas, el p-valor de la actividad alfa total fue muy próximo al nivel de significancia, por lo que también se podría aceptar la normalidad de los datos, pese a la distribución de frecuencias que presenta.

Analizando las medias obtenidas para los dos tipos de muestras, se puede observar que la media aritmética y geométrica de la actividad alfa total y beta total son similares. Tanto para piroclastos como coladas, la media de la actividad beta total es superior a la de la actividad alfa total. Si se compara entre materiales, la actividad alfa total media en piroclastos y coladas es muy similar (apenas 2 Bq/kg de diferencia), mientras la actividad beta total es 90,5 Bq/kg mayor en piroclastos que en coladas.

En cuanto a la desviación típica, se observa que en ambos casos la dispersión de los valores respecto a la media es elevada. La dispersión es mayor para los piroclastos que las coladas y también para la actividad beta total respecto a la actividad alfa total.

Para las muestras de piroclastos, los valores mínimos y máximos de actividad alfa total indican que los datos se distribuyen entre 145,7 y 572,3 Bq/kg, con una incertidumbre de 39,9 y 70,0 Bq/kg, respectivamente. En la actividad beta total el rango se encuentra comprendido entre 481,2 y 983,8 Bq/kg, con una incertidumbre de 32,2 y 47,0 Bq/kg. En las muestras de coladas, el rango en que se distribuyen los valores de actividad alfa total queda comprendido entre 354,2 y 489,9 Bq/kg, con una incertidumbre de 57,3 y 66,1 Bq/kg, respectivamente. Para la actividad beta total los mínimos y máximos son 461,8 y 711,0 Bq/kg, con una incertidumbre de 31,2 y 42,6 Bq/kg.

Como se puede comprobar en el diagrama de cajas y bigotes (**Fig. 10**), los valores de actividad alfa total y beta total en piroclastos presentan rangos de distribución mayores que en coladas, teniendo la actividad beta total una distribución superior a la de alfa total en ambos tipos de materiales. Al igual que en los radionúclidos analizados, al interpretarse estos resultados se debe tener en cuenta que el número de muestras de piroclastos es mayor que el de coladas, por lo que la variedad de datos en el primer caso es muy superior.

Observando los diagramas para la actividad alfa total en piroclastos, aparece un valor atípico leve, que coincide con el valor mínimo. Ocurre lo mismo con la actividad beta total en coladas, donde aparecen dos valores atípicos leves, equivalentes a los puntos máximos y mínimos de la distribución. En los dos casos, al tratarse de distribuciones normales, se consideran previsible en pequeñas cantidades por lo que no se tienen en cuenta.

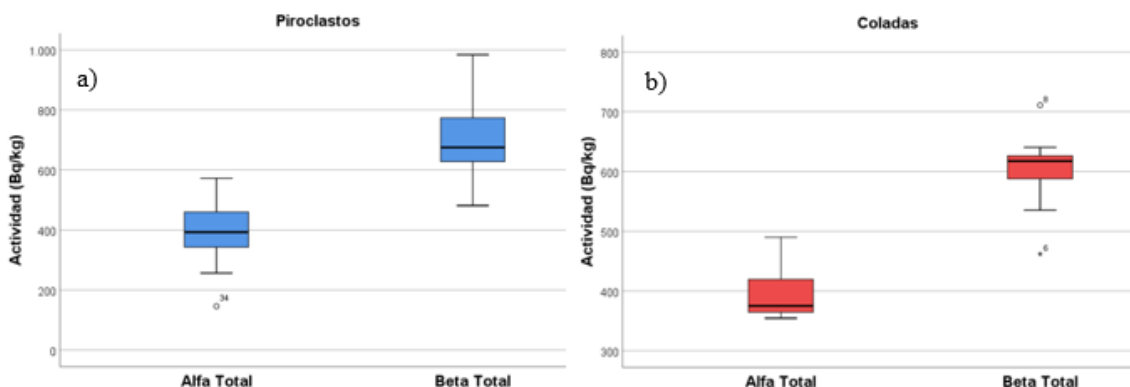


Figura 10. (a) Diagramas de cajas y bigotes de la actividad alfa total y beta total en piroclastos y (b) en coladas.

Comparando las medias y medianas de cada variable, se puede ver que son similares en la actividad alfa total y beta total de piroclastos, por lo que, en ambos casos, aproximadamente el 50% de los valores más altos y bajos de actividad se reparten por igual.

4.3. Dosis efectiva anual

Conociendo los valores medios de actividad de los radionúclidos ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th , es posible calcular la dosis efectiva anual a la que podría estar expuesta la población palmera, debido a la radiación gamma emitida por los materiales volcánicos de la reciente erupción en Cumbre Vieja. Para ello se ha empleado la siguiente fórmula, propuesta por Florou y Kritidis (1992):

$$\text{Dosis efectiva anual } (\mu\text{Sv/año}) = 0,276 A(^{40}\text{K}) + 3,10 A(^{226}\text{Ra}) + 2,58 A(^{232}\text{Th})$$

La dosis efectiva anual emitida, calculada para lavas y piroclastos, se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Dosis efectiva anual emitida por piroclastos y coladas.

Material	Dosis efectiva anual	
	$\mu\text{Sv/año}$	mSv/año
Piroclastos	381,32	0,38
Coladas	311,32	0,31

5. Discusión

Tras analizar y comparar los resultados de cada una de las técnicas llevadas a cabo durante la realización de este trabajo, se pudo comprobar que, para los dos tipos de materiales volcánicos finalmente estudiados, tanto la concentración de radionúclidos emisores gamma como la actividad alfa total y beta total son bastante similares, aunque ligeramente superiores en las muestras de piroclastos. Incluso el producto volcánico de tipo restingolita, excluido del estudio estadístico, presenta concentraciones de actividad dentro de los rangos observados para alfa total y beta total (501,8 y 912,1 Bq/kg, respectivamente).

Las diferencias observadas entre lavas y piroclastos pueden deberse a la mayor cantidad de muestras analizadas de estos últimos, lo que justificaría su mayor dispersión. Otra posible explicación podría ser una contaminación ocurrida durante la toma de muestras de los piroclastos, por ejemplo, por la incorporación de partículas del sustrato

en que se tomaron y/o de partículas depositadas por eventos sineruptivos de calima, o también por la incorporación de fragmentos del sustrato durante las fases explosivas de la erupción (López-Pérez *et al*, 2021). Sería conveniente, por tanto, obtener un número mayor de muestras de coladas para poder realizar, en estudios posteriores, una mejor comparación entre ambos materiales. Pese a ello, con los resultados obtenidos, se puede concluir que tanto los piroclastos como las coladas analizadas en este estudio presentan concentraciones medias similares de radionúclidos emisores gamma (^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th) y de actividad alfa total y beta total.

Las caracterizaciones radiológicas previas realizadas en La Palma muestran que los valores más bajos de actividad de ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th , se asocian al vulcanismo basáltico de los edificios Taburiente y Cumbre Nueva, en el Escudo Norte. Por otro lado, los valores más altos de actividad para el ^{40}K (300–500 Bq/kg), ^{226}Ra (20–50 Bq/kg) y ^{232}Th (25–45 Bq/kg), se encuentran en el edificio Cumbre Vieja, al sur de la isla, donde aparecen lavas más diferenciadas (desde basanitas a fonolitas) y algunos domos tefríticos y fonolíticos (López-Pérez *et al*, 2021). Comparando estos últimos valores con los obtenidos en este trabajo, se observa que las concentraciones de ^{232}Th son más bajas, tanto en lavas (máximo 16,5 Bq/kg) como en piroclastos (máximo 25,5 Bq/kg) de la erupción, mientras que las concentraciones de ^{40}K y ^{226}Ra obtenidas en las lavas son similares (media aritmética de 453,5 y 47,4 Bq/kg respectivamente) y algo superiores en los piroclastos (media aritmética de 535,3 y 59,7 Bq/kg respectivamente). Esta relación podría explicarse por la tendencia, en cuanto a composición, que presentan las erupciones históricas ocurridas en la zona durante los últimos 500 años (**Fig. 11**).

Por otra parte, los valores medios de actividad en los materiales volcánicos de la erupción se asemejan a las concentraciones promedio mundiales en suelos, establecidas por la UNSCEAR (2000), para el ^{40}K (420 Bq/kg), ^{226}Ra (32 Bq/kg) y ^{232}Th (45 Bq/kg).

Por último, a partir de la media de los valores calculados para la concentración de cada radionúclido, se ha podido determinar que los habitantes de la isla de La Palma estuvieron expuestos a una dosis efectiva anual de c.a. 0,35 mSv/año, como consecuencia del proceso eruptivo. Esto supone un 14-15% de la dosis efectiva anual (2,4 mSv/año) determinada por la UNSCEAR (2008).

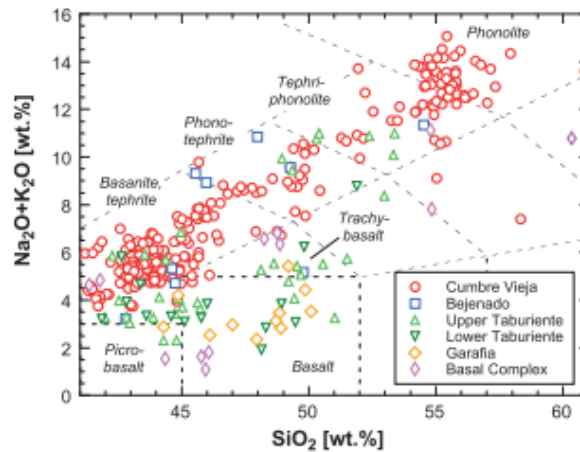


Figura 11. Diagrama TAS para la composición de las lavas de los principales edificios volcánicos de La Palma (Klügel *et al*, 2017).

6. Conclusiones

- Los valores medios de concentración de actividad de los radionúclidos ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th son similares en las muestras de piroclastos y coladas analizadas.
- Las actividades alfa total y beta total presentan valores medios similares en coladas y piroclastos.
- La concentración de radionúclidos emisores gamma naturales (^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th) en los productos emitidos durante la erupción de 2021 (especialmente en lavas) es comparable a la de suelos y rocas de Cumbre Vieja, según datos de estudios publicados anteriores (López-Pérez *et al*, 2021).
- La dosis efectiva anual emitida por los materiales volcánicos no supone un riesgo radiológico significativo para la población palmera.

6. Conclusions

- The mean values of activity concentration of ^{40}K , ^{226}Ra and ^{232}Th radionuclides in the analysed pyroclast and lava flow samples are similar.
- Gross alpha and gross beta activities show similar mean values in lava flows and pyroclast.
- The concentration of natural gamma-emitting radionuclides (^{40}K , ^{226}Ra and ^{232}Th) in samples from the 2021 eruption (especially in lava flows) is comparable to Cumbre Vieja soils and rocks, according to data from previous published studies (López-Pérez *et al*, 2021).
- The annual effective dose emitted by the volcanic materials does not pose a significant radiological risk to La Palma population.

7. Bibliografía

- Ancochea, E.** (2022). *La erupción del volcán Cumbre Vieja, La Palma, septiembre-diciembre 2021, ¿qué hemos aprendido?* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. [Vídeo]. <https://www.youtube.com/watch?v=NnYwBq4Dzaw>
- Arroyo, X., Andreu, L., López-Andrés, S., García-Lorenzo, M.L., Huertas, M. J., y Ancochea, E.** (2021). *Caracterización de materiales geológicos del volcán de Cumbre Vieja (La Palma, España) y su posible revalorización como materia prima en aplicaciones ambientales*. XXVII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas.
- Araña, V.** (1999). Comentarios sobre la erupción del volcán Teneguía en 1971. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 7(3), 262–266. ISSN 1132-9157.
- Cabildo de La Palma.** (s. f.). *Riesgo volcánico*, Recuperado el 30 de mayo, 2022, de <https://riesgovolcanico-lapalma.hub.arcgis.com/>
- Carracedo, J. C., Rodríguez-Badiola, E., Guillou, H., de la Nuez Pestana, J. y Pérez Torrado, F. J.** (2001). Geology and volcanology of La Palma and El Hierro, Western Canaries. *Estudios Geológicos*, 57 (5-6), pp. 175-273. <https://doi.org/10.3989/egeol.01575-6134>
- Carracedo, J. C., Pérez-Torrado, F. J. y Rodríguez-Badiola, E.** (2008). *Itinerarios geológicos por las Islas Canarias*. Geo-Guías, 4. Sociedad Geológica de España.
- Carracedo, J. C. y Troll, V. R.** (2016). The geology of La Palma. *The Geology of the Canary Islands*. (1.ª ed.), pp. 101–180. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809663-5.00003-7>
- Carracedo, J. C., Troll, V. R., Day, J. M. D., Geiger, H., Aulinas Junca, M., Soler, V., Deegan, F. M., Pérez Torrado, F. J., Gisbert Pinto, G., Gazel, E., Rodríguez-González, A. y Albert, H.** (2022). *The 2021 eruption of the Cumbre Vieja Volcanic Ridge on La Palma, Canary Islands*. Earth ArXiv. <https://doi.org/10.31223/X5D06D>
- Casillas Ruiz, R., de la Nuez Pestana, J., Colmenero Navarro, J. R., Fernández Rodríguez, C., Lukáes, R., Harangi, S. y Jourdan, F.** (2018). La Palma: desde las entrañas hasta la piel de un volcán. J. Afonso-Carrillo (1ª ed.). *La Palma: Agua, tierra, fuego y cielo*, pp. 45-82. Instituto de Estudios Hispánicos de Canarias.
- Copernicus – Atmosphere monitoring service.** (2021). *CAMS monitors transport of SO₂ from La Palma volcano*. <https://atmosphere.copernicus.eu/cams-monitors-transport-so2-la-palma-volcano>
- Fernández-Aldecoa, J. C.** (2000). *Radiación natural en aire y suelos de las Islas Canarias occidentales*. Universidad de La Laguna.
- Florou, H., & Kritidis, P.** (1992). Gamma Radiation Measurements and Dose Rate in the Coastal Areas of a Volcanic Island, Aegean Sea, Greece. *Radiation Protection Dosimetry*. 45 (1–4), pp. 277–279. <https://doi.org/10.1093/rpd/45.1-4.277>
- Foro de la Industria Nuclear Española.** (s. f.). *Tipos de radiaciones ionizantes*. <https://www.rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/tipos-de-radiaciones-ionizantes>
- González Cárdenas, M. E., Gosálvez Rey, R. U., Becerra Ramírez, R. y Escobar Lahoz, E.** (2022). *La erupción de Cumbre Vieja de 2021. Isla de La Palma (España). Evolución, hechos geomorfológicos y cronología*. INVOLCAN - Instituto Volcanológico de Canarias, GEOVOL y UCLM - Universidad de Castilla La Mancha.
- IGN - Instituto Geográfico Nacional.** (s. f., a). *Descripción geológica de Canarias*. https://www.ign.es/web/resources/sismologia/tproximos/sismotectonica/pag_sismotectonicas/canarias.html
- IGN - Instituto Geográfico Nacional.** (s. f., b). *Erupción en la isla de La Palma*. Geoportel oficial del Instituto Geográfico Nacional de España. <https://www.ign.es/web/vlc-serie-palma>

- Klügel, A., K. Galipp, K. Hoernle, F. Hauff, y S. Groom.** (2017). Geochemical and Volcanological Evolution of La Palma, Canary Islands. *Journal of Petrology* 58 (6), pp. 1227–1248. <https://doi.org/10.1093/petrology/egx052>
- López Peñalver, J. J.** (2006). *Optimización de los métodos de medida en un contador proporcional, resultados y análisis en un programa de vigilancia ambiental*. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada. <http://hdl.handle.net/10481/1394>
- López-Pérez, M., Martín-Luis, C., Hernández, F., Liger, E., Fernández-Aldecoa, J. C., Lorenzo-Salazar, J. M., Hernández-Armas, J., y Salazar-Carballo, P. A.** (2021). Natural and artificial gamma-emitting radionuclides in volcanic soils of the Western Canary Islands. *Journal of Geochemical Exploration*, 229, 106840. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106840>
- Marques, R., Prudêncio, M. I., Russo, D., Cardoso, G., Dias, M. I., Rodrigues, A. L., Reis, M., Santos, M., y Rocha, F.** (2021). Evaluation of naturally occurring radionuclides (K, Th and U) in volcanic soils from Fogo Island, Cape Verde. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 330 (1), pp. 347–355. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07959-7>
- Miquel i Armengol, N.** (2020). *Radiological impact of El Hierro submarine volcano on the brown algae Lobophora variegata*. Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Molist, J. M.** (2011). *Los Volcanes*. CSIC, Los Libros de la Catarata.
- Pankhurst, M. J., Scarrow, J. H., Barbee, O. A., Hickey, J., Coldwell, B. C., Rollinson, G. K., Rodríguez-Losada, J. A., Martín Lorenzo, A., Rodríguez, F., Hernández, W., Calvo Fernández, D., Hernández, P. A. y Pérez, N. M.** (2022). Rapid response petrology for the opening eruptive phase of the 2021 Cumbre Vieja eruption, La Palma, Canary Islands. *Volcanica*, 5 (1), pp. 1–10. <https://doi.org/10.30909/vol.05.01.0110>
- Pérez López, R., Silva, P. G., Giner Robles, J. L., y Rodríguez Pascua, M. A.** (2021). Desde la erupción volcánica de La Palma. *Spanish Journal of Quaternary & Geomorphology*, 35 (3–4), pp. 3–6.
- Pérez, N. M.** (2022). *La erupción del volcán Cumbre Vieja, La Palma, septiembre-diciembre 2021, ¿qué hemos aprendido?* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. [Vídeo]. <https://www.youtube.com/watch?v=Jlp5vyWnvXs>
- PEVOLCA.** (2021). *Informe del comité científico. Actualización de la actividad volcánica en Cumbre Vieja (La Palma)*. <https://info.igme.es/eventos/Erupcion-volcanica-la-palma/pevolca>
- Suárez Navarro, J. A.** (2009). *Investigación de procedimientos radioquímicos para la determinación de los principales emisores alfa en agua para su implementación en una red de vigilancia radiológica ambiental*. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. ISBN 978-84-693-3886-5.
- UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.** (2000). *Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes.* Volumen I. United Nations. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:32002971
- UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.** (2008). *Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific annexes.* Volumen I. United Nations. https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2008_1.html
- Weiser, F., Baumann, E., Jentsch, A., Medina, F. M., Lu, M., Nogales, M., y Beierkuhnlein, C.** (2022). Impact of Volcanic Sulfur Emissions on the Pine Forest of La Palma, Spain. *Forests*, 13 (2), 299. <https://doi.org/10.3390/f13020299>