



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

CARACTERIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS
RADIONUCLEIDOS NATURALES DE INTERÉS EN SALUD
PÚBLICA EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE CASTILLA
Y LEÓN: OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS
RADIOMÉTRICOS Y USO DE HERRAMIENTAS
GEOESTADÍSTICAS PARA EL DISEÑO DE LAS
ESTRATEGIAS DE CONTROL

TESIS DOCTORAL

DAVID BORREGO ALONSO

Directores:

Catedrática Dña. Begoña Quintana Arnés

Catedrático D. Antonio M. Martínez Graña

Salamanca, 2023

Dña. Begoña Quintana Arnés, catedrática de Física Atómica, Molecular y Nuclear, y **D. Antonio Miguel Martínez Graña**, catedrático de Geodinámica Externa

CERTIFICAN que:

D. David Borrego Alonso ha realizado dentro del programa de doctorado en Geología de la Universidad de Salamanca y, bajo nuestra supervisión, el trabajo para optar al Grado de Doctor en Geología titulado:

“Caracterización de la concentración de los radionucleidos naturales de interés en Salud Pública en las aguas subterráneas de Castilla y León: optimización de los procedimientos radiométricos y uso de herramientas geoestadísticas para el diseño de las estrategias de control”

Mediante la presente autorizan expresamente su lectura y defensa, y para que así conste, firman este certificado en Salamanca, en junio de 2023.

Los directores:

Catedrática Begoña Quintana Arnés

Catedrático Antonio M. Martínez Graña

El doctorando:

D.David Borrego Alonso

AGRADECIMIENTOS

A los directores de esta Tesis Doctoral, la catedrática Begoña Quintana Arnés y el catedrático Antonio Miguel Martínez Graña, por su dedicación y profesionalidad, por prestarme su apoyo constante y su escaso tiempo, con su contrastada experiencia científica han sabido guiarme rumbo a buen puerto.

A Begoña, no solo por su extraordinario talento, su infatigable compromiso y su generosidad, sino también por el cúmulo de virtudes personales que admiro. Gracias por la exigencia del día a día, por la confianza depositada, por todas y cada una de las oportunidades brindadas. Gracias por mantenerme siempre en el camino.

Al catedrático José Abel Flores Villarejo, que desde hace años admiro, por darme la oportunidad de iniciar mi carrera investigadora. Estaré eternamente agradecido.

Al doctor Juan Carlos Lozano Lancho, por su dedicación y apoyo constante. Las productivas discusiones y los consejos diarios han sido de enorme valor para agitar mi sentido crítico y dotar de rigor científico esta Tesis Doctoral.

A Teresa, por su capacidad técnica y compromiso diario, gracias por toda la ayuda prestada y, especialmente, por su sincera e incondicional amistad.

A todos y cada uno de los compañeros que han pasado a lo largo de estos años por el laboratorio y que, de una manera u otra me han ayudado, en especial, a Canty y a Lorena. A los que estáis, Anxo, Gala, Javier, María y al Dr. Rajnikant Makwana, gracias.

A María, mi futura esposa, por ser un remanso de paz en mis días de tormenta. Su amor ilimitado, su honestidad y paciencia han sido fundamentales para alcanzar este logro.

A mis padres, a los que les debo todo lo que soy. Mi gratitud infinita por vuestro amor, por la educación recibida y los valores legados.

A mi hermano Alberto, el mejor ejemplo de disciplina y compromiso que podía tener, que siempre me levanta cuando me caigo y del que aprendo día a día.

A mis amigos, por su cariño y apoyo. Estar con ellos es siempre reconfortante, consiguen recargarme de alegría cuando más lo necesito.

A mi extensa y maravillosa familia, en especial a mis abuelos, vuestro cálido recuerdo ha mantenido mi determinación para enfrentarme a todos los obstáculos. Espero que estéis orgullosos.

MOTIVACIÓN

El agua que consumimos contiene de forma natural diferentes niveles de radiactividad procedente de los radionucleidos que están presentes en la corteza terrestre. Su concentración en el agua varía considerablemente en función de la composición de las rocas que forman el acuífero y de las características fisicoquímicas del agua. Existen algunas regiones del mundo donde, debido a la composición mineralógica del basamento rocoso, las aguas naturales son más proclives a presentar un mayor contenido radiactivo. En caso de que estas aguas sean destinadas al consumo humano, ya sea para su uso doméstico como para su ingesta, la exposición a las radiaciones ionizantes emitidas por estos radionucleidos naturales puede suponer un riesgo para la salud pública. Por ello es necesario establecer criterios de control de las sustancias radiactivas presentes en las aguas destinadas al consumo humano y que las autoridades competentes y los organismos encargados de su gestión dispongan de estrategias efectivas para la vigilancia radiológica del agua potable.

Con la entrada en vigor de la nueva legislación europea, en la que se establecen los requerimientos de control de la radiactividad en las aguas destinadas al consumo humano, se comenzó a prestar especial atención a la presencia de las sustancias radiactivas de origen natural. Por tanto, España como Estado Miembro, a través de la transposición de la legislación europea en el Real Decreto 314/2016, de 30 de julio, se adaptó a los principios generales, estrategias de vigilancia, frecuencia de muestreo, niveles paramétricos y características metodológicas para el control de la radiactividad. Esto supuso un importante cambio operativo para los gestores, tanto en planificación de los programas de vigilancia como en la toma de medidas correctoras y preventivas, en su compromiso de garantizar la protección de la población frente a los peligros derivados de las radiaciones ionizantes.

Bajo este marco legislativo, la Dirección General de Salud Pública (DGSP) de la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León decidió en el año 2017 empezar un extenso y pionero programa de caracterización radiológica de las masas de agua principalmente subterránea que abastecen las captaciones destinadas al suministro de agua de consumo. La DGSP comisionó esta exhaustiva caracterización al Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca, dada su amplia experiencia en la medida de muy bajas actividades de radionucleidos, especialmente, de origen natural, tal y como acredita su participación desde hace más de treinta años en los programas de vigilancia radiológica ambiental del Consejo de Seguridad Nuclear. Esta colaboración ha permitido realizar el análisis radiológico de más de 500 muestras de agua procedentes de pozos y manantiales distribuidos por las nueve provincias que conforman la Comunidad de Castilla y León. Hasta la fecha en ninguna región europea se ha realizado un estudio tan completo en cuanto a número de muestras ni que abarque el análisis de

captaciones de agua subterránea, tanto desde el punto de vista geográfico como hidrogeológico, como el que se ha llevado a cabo en Castilla y León, una de las regiones con mayor extensión de la Unión Europea. Desde enero de 2017 hasta diciembre de 2022 se han realizado más de 7000 determinaciones correspondientes a los radionucleidos naturales ^{238}U , ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po que se emplean en el cálculo de la dosis indicativa, también se ha analizado la actividad de ^{235}U , ^{224}Ra y ^{40}K , así como los índices de concentración de actividad alfa total y beta total, que se utilizan como niveles de cribado para detectar aguas potencialmente peligrosas para la salud según los parámetros establecidos en la legislación. Para el análisis de los radionucleidos específicos se han utilizado dos técnicas espectrométricas: la espectrometría γ de bajo fondo y la espectrometría α . Con ambas se han podido alcanzar actividades mínimas detectables para cada radionucleido a analizar que están muy por debajo de los límites de detección requeridos en la legislación vigente.

OBJETIVOS

Dada la magnitud y escala de este estudio se establecieron objetivos ambiciosos que han dado lugar a los trabajos científicos que dan forma a esta Tesis Doctoral. Este hecho ha permitido también, plantear nuevos trabajos que aborden otras cuestiones que han surgido a lo largo de la evolución del programa, estando alguno de ellos ya aceptados para su presentación en los próximos meses. Además, los resultados y conclusiones derivados de estos artículos constituyen la base científica que sustentaría la planificación tanto espacial como temporal de los programas de control de la radiactividad en las aguas subterráneas destinadas al consumo humano en Castilla y León.

A continuación se especifican los objetivos principales de esta Tesis Doctoral:

La caracterización efectiva del contenido en radionucleidos naturales que presentan las muestras de agua subterránea procedentes de captaciones destinadas al consumo humano, tanto de uso ordinario como extraordinario, situadas en todas las masas de agua existentes en Castilla y León nos permite actuar en dos direcciones:

1. Mejora las técnicas radiométricas que deben implementarse en el laboratorio para abordar la determinación de las concentraciones de actividad de los radionucleidos naturales de interés según la normativa vigente y para la obtención de resultados representativos del contenido real de las muestras analizadas.
2. El uso de las herramientas geoestadísticas que permita alcanzar un mejor conocimiento sobre la influencia que pueden tener las diferentes formaciones hidrogeológicas en el contenido radiactivo de las captaciones de agua potable de origen subterráneo de Castilla y León. De esta manera, poder optimizar las estrategias de control de la radiactividad natural en las masas

de agua subterránea de Castilla y León. La elaboración de mapas predictivos puede constituir una herramienta útil en para este fin.

Los objetivos específicos correspondientes a cada objetivo principal son:

- 1.1. Optimizar las técnicas radiométricas empleadas para la determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos naturales presentes en las muestras. Implantar el procedimiento radioquímico para la separación y medida por espectrometría α de la concentración de actividad del ^{210}Po .
- 1.2. Diseñar un método para la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{238}U) mediante el uso de las dos técnicas espectrométricas que permita la obtención de resultados cuantitativos con menor incertidumbre asociada.
- 1.3. Optimizar los métodos radiométricos que se utilizan en la determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total para la vigilancia de la radiactividad en las aguas. La realización de los análisis de radionucleidos específicos brinda la oportunidad de validar la propuesta de la implementación de las mejoras del método para la determinación de dichos índices de concentración de actividad de manera exhaustiva, comparando sus resultados con la suma de las contribuciones correspondientes a los radionucleidos emisores alfa y beta obtenidas mediante las técnicas espectrométricas, así como en los ejercicios de intercomparación en los que participa el laboratorio. El interés principal de la optimización del método de determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total es la reducción del número de falsos positivos y falsos negativos informados, de manera que se alcance una gestión eficiente tanto de los recursos técnicos como económicos.
- 1.4. Implementar la metodología desarrollada en los laboratorios pertenecientes a las diferentes delegaciones territoriales de la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León dotados de la infraestructura requerida para la determinación de los índices de actividad total.
 - 2.1. Determinar la significancia de las relaciones espaciales entre el contenido radiológico de las masas de agua subterráneas y el contexto hidrogeológico.
 - 2.2. Mejorar la capacidad de predicción de los métodos utilizados para la vigilancia de la radiactividad en las aguas potables

ESTRUCTURA DE GENERAL DE LA TESIS DOCTORAL

La presente Tesis Doctoral se estructura en un total de siete capítulos. Los tres primeros capítulos contextualizan y detallan los aspectos y objetivos abordados en las publicaciones científicas. Estos trabajos de investigación publicados en revistas especializadas constituyen los tres capítulos siguientes. Finalmente, en el séptimo capítulo se resumen las principales conclusiones derivadas de esta Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 1** se realiza una introducción general al origen de las radiaciones ionizantes y se explica, brevemente, los mecanismos más relevantes de desintegración radiactiva que sufren los radionucleidos naturales presentes en las muestras de agua analizadas. Se expone la problemática derivada de la presencia de la radiactividad en las aguas subterráneas, un recurso de enorme valor, y, en especial cuando estas se destinan al consumo humano. Todo ello en el marco normativo europeo y su transposición en la legislación española que define los requerimientos que deben cumplirse para el control de las sustancias radiactivas en las aguas de consumo, de tal manera, que se garantice la protección de la salud. En este sentido, se exponen las estrategias de control adoptadas y la importancia de que los métodos utilizados para tal fin proporcionen resultados fiables y representativos del contenido en radionucleidos naturales que presentan realmente las aguas destinadas al consumo humano.

En el **Capítulo 2** se realiza una introducción del área de estudio y, dada su extensión y heterogeneidad, se explican los aspectos más relevantes del contexto geológico, hidrográfico e hidrogeológico.

En el **Capítulo 3** se describen los materiales y las diferentes técnicas y métodos radiométricos empleados para la determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos naturales de interés y los índices de actividad alfa total y beta total. También se describen brevemente las herramientas geostadísticas, las cuales se encuentran implementadas en el sistema de información geográfica, que han sido utilizadas para el análisis espacial de los resultados derivados de la caracterización radiológica de las masas de agua subterránea de Castilla y León.

El **Capítulo 4** lo constituye el primer artículo científico (el segundo por su fecha de publicación) del que el doctorando es el autor principal. En este artículo, mediante la revisión de los métodos que, comúnmente, son utilizados para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas continentales se aborda la optimización del método de depósito fino y medida en contador proporcional.

- Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2023. Revisiting methods for the naturally-occurring radioactivity assessment in drinking waters. *Applied Radiation and Isotopes* 193, 110667. DOI: 10.1016/j.apradiso.2023.110667

El **Capítulo 5** lo constituye el primer artículo científico (el segundo por su fecha de publicación) del que el doctorando es el autor principal. En este artículo, se realiza tanto el análisis geostadístico de los radionucleidos naturales presente en las aguas subterráneas de la Cuenca del Duero como la implementación de la técnica de interpolación IDW para la elaboración de mapas de predicción de los niveles de radiactividad en las distintas áreas de la zona de estudio. Estos mapas se utilizan además para evaluar la capacidad de predicción de los índices de concentración

de actividad alfa total y beta total de niveles de radiactividad que pueden suponer un peligro para la salud, es decir, cuando el valor de la dosis indicativa es mayor que 0.1 mSv/año.

- Borrego-Alonso, D.; Martínez-Graña, A.M.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2022. From spatial characterisation to prediction maps of the naturally occurring radioactivity in groundwaters intended for human consumption of Duero Basin, Castilla y León (Spain). *Agronomy* 12, 2059. DOI: 10.3390/agronomy12092059

El **Capítulo 6** lo constituye el tercer artículo científico del que el doctorando es el autor principal. En este artículo, se recogen todos los resultados obtenidos de la caracterización radiológica de las muestras de agua procedentes de toda Castilla y León. Se aborda la influencia del contexto hidrogeológico sobre la concentración de actividad y distribución de los radionucleidos naturales en las masas de agua subterránea evaluando si tales niveles suponen un riesgo para la salud pública. Así mismo se lleva a cabo la evaluación de los índices de concentración de actividad para el control de la dosis indicativa y se plantean niveles alternativos en función de las características hidrogeológicas de cada región.

- Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2023. Characterisation of the natural radionuclide budget in drinking waters from aquifers of Castilla y León (Spain): Does it pose risks for public health? Enviado para su publicación el 18/05/2023 a *Water Research*. En revision.

El **Capítulo 7** resume las conclusiones derivadas de los tres artículos científicos.

En el **Anexo** se incluye una copia original de los artículos científicos ya publicados.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1.LAS RADIACIONES IONIZANTES.....	1
1.2.RADIONUCLEIDOS NATURALES EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y LA NECESIDAD DE CONTROL	8
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS, HIDROGRÁFICAS E HIDROGEOLÓGICAS DE CASTILLA Y LEÓN	15
2.1. AREA DE ESTUDIO.....	15
2.2. CONTEXTO GEOLÓGICO DE CASTILLA Y LEÓN	16
2.2.1. Rocas ígneas.....	18
2.3. HIDROGRAFÍA E HIDROGEOLOGÍA DE CASTILLA Y LEÓN.....	19
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	31
3.1. MATERIALES	31
3.2. MÉTODOS	32
3.2.1. Determinación de la concentración de actividad del ²¹⁰ Po mediante espectrometría α	33
3.2.2. Determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total ..	38
3.2.3. Determinación de los radionucleidos de origen natural mediante la espectrometría γ de bajo fondo con detector HPGe.....	44
3.2.4. Determinación de las concentraciones de actividad de ²³⁸ U, ²³⁵ U, y ²³⁴ U mediante la espectrometría α	53
3.2.5. Método combinado utilizado en el análisis de la concentración de actividad de los isótopos del uranio	56
3.2.6. Determinación de la dosis indicativa (DI).....	59
3.2.7. Sistemas de información geográfica (SIG)	60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
CAPÍTULO 4. REVISIÓN Y OPTIMIZACIÓN METODOLÓGICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE CRIBADO UTILIZADOS EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD NATURAL EN LAS AGUAS DE CONSUMO	68
REVISITING METHODS FOR THE ASSESSMENT OF NATURALLY-OCCURRING RADIOACTIVITY IN DRINKING WATER	70
Abstract	71
Highlights.....	71

4.1 INTRODUCTION.....	72
4.2.MATERIALS AND METHODS	74
4.2.1. Study area and sampling	74
4.2.2. Low-level γ -ray and α -particle spectrometries.....	75
4.2.3. Determination of a_{α} and a_{β} by using the TSD-PC method.....	77
4.2.4. Determination of a_{α} and a_{β} by using the LSC method.....	80
4.3. RESULTS	82
4.3.1. Optimisation of the TSD-PC method.....	83
4.3.2. Comparison of the optimised TSD-PC with the LSC method	88
4.4. CONCLUSIONS.....	88
Acknowledgements	89
References	89

CAPÍTULO 5. DE LA CARACTERIZACIÓN ESPACIAL A LOS MAPAS DE PREDICCIÓN DE LA RADIOACTIVIDAD DE ORIGEN NATURAL PRESENTE EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DESTINADAS AL CONSUMO HUMANO DE LA CUENCA DEL DUERO.	92
---	-----------

FROM SPATIAL CHARACTERISATION TO PREDICTION MAPS OF THE NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVITY IN GROUNDWATERS INTENDED FOR HUMAN CONSUMPTION OF DUERO BASIN, CASTILLA Y LEÓN (SPAIN)	93
--	----

Abstract	94
5.1. INTRODUCTION.....	95
5.2.MATERIALS AND METHODS	97
5.2.1 Study Area.....	97
5.2.2. Groundwater samples	100
5.2.3. Radioactivity measurements	101
5.2.4. Statistical analysis of the samples	103
5.3. RESULTS	104
5.3.1. Radionuclide analysis and their relationship with the lithological context and permeability.....	106
5.3.2. Radioactivity parameters used for drinking water monitoring.....	111
5.4. CONCLUSIONS.....	113
Acknowledgements	114
References	114

CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN EFICIENTE DEL CONTENIDO DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN LOS ACUÍFEROS DE CASTILLA Y LEÓN. ¿SUPONE UN RIESGO PARA LA SALUD PÚBLICA EL CONSUMO DE AGUA DE ORIGEN SUBTERRÁNEO?.....	120
CHARACTERISATION OF THE NATURAL RADIONUCLIDE BUDGET IN DRINKING WATERS FROM AQUIFERS OF CASTILLA Y LEÓN (SPAIN): DOES IT POSE RISKS FOR PUBLIC HEALTH?	122
Abstract	123
Highlights.....	123
6.1 INTRODUCTION.....	124
6.2.MATERIALS AND METHODS	127
6.2.1. Study area.....	127
6.2.2. Sampling	130
6.2.3. Radioactivity analysis	130
6.2.4. Indicative dose assessment.....	136
6.2.5. Spatial autocorrelation analysis.....	136
6.3. RESULTS	138
6.3.1. ²¹⁰ Pb, ²¹⁰ Po, ^{226,228} Ra and ^{234,235,238} U activity concentrations for the <i>ID</i> assessment	138
6.3.2. Indicative dose.....	145
6.3.3. Monitoring screening levels: a_{α} and a_{β} determinations.....	147
6.4. CONCLUSIONS	151
Acknowledgements	152
References	152
Supplementary material.....	160
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	176
ANEXO	178

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1.LAS RADIACIONES IONIZANTES

Desde sus inicios, hace más de tres mil millones de años, la vida en la Tierra ha evolucionado continuamente bajo la exposición a los efectos de las radiaciones ionizantes procedentes tanto de los elementos radiactivos presentes en los minerales que constituyen la corteza terrestre como de las interacciones de los rayos cósmicos con las partículas atmosféricas. Aunque no fue hasta finales del siglo XIX cuando el ser humano fue consciente de la existencia de la radiactividad y de las radiaciones ionizantes a raíz de las investigaciones de Roentgen, Becquerel y Curie, su origen se remonta a la génesis de las estrellas y de la estructura cósmica, hace catorce mil millones de años.

En los primeros instantes tras el *Big Bang*, la elevada temperatura y densidad del universo permitieron la formación de los elementos más ligeros, principalmente H y He. Los elementos esenciales para la vida, como el carbono, el oxígeno o el nitrógeno, se formaron resultado de las sucesivas reacciones de fusión de los átomos ligeros en el núcleo de las estrellas, mientras que los más pesados que el hierro necesitaron de procesos aún más energéticos, como las supernovas y las fusiones de estrellas de neutrones. Estos eventos catastróficos diseminaron por todo el cosmos la diversidad química formada en el corazón de las estrellas. Hace unos 4,6 millones de años, la energía liberada durante una supernova pudo desencadenar el colapso gravitacional de la nebulosa discoidal que dio origen a nuestro Sistema Solar (Banerjee *et al.*, 2016). Esta nebulosa primitiva contenía una provisión suficiente de elementos pesados para dar lugar a los cuerpos celestes del Sistema Solar. A medida que fue aumentando la velocidad de rotación de la nebulosa, por la conservación del momento angular la materia y la energía se concentró en la zona central de la nebulosa debido a las interacciones electrostáticas y gravitacionales entre las partículas. Una vez formado el Sol terminó el calentamiento gravitacional. El descenso de la temperatura permitió que los elementos vaporizados durante la fase de contracción se condensaran en pequeñas partículas que comenzaron a unirse. En las zonas más próximas al Sol, con temperaturas próximas a los 1220°C, los primeros fragmentos sólidos en formarse fueron los materiales más refractarios, los óxidos y silicatos de Ca, Al, Ti, Mg, Si y Fe. La fricción entre las partículas sólidas habría generado una carga electrostática atrayéndolas entre sí para formar granos cada vez de mayor tamaño. Este fenómeno de formación y unión de granos y bloques mediante choques de baja energía recibe el nombre de *acreción colisional*. Una vez que los fragmentos metálicos y rocosos que orbitaban alrededor del Sol alcanzaron una masa crítica, la fuerza gravitatoria aceleró el proceso de acreción originando los protoplanetas que, tras decenas de millones de años, dieron lugar a los planetas interiores. La elevada temperatura alcanzada por los continuos impactos y la desintegración de los elementos radiactivos durante el proceso de acreción dio lugar al proceso

de diferenciación química que originó la estructura interna de la Tierra. El núcleo terrestre se formó debido a la fusión y hundimiento del níquel y del hierro hacia el centro del planeta. La corteza primitiva se originó como consecuencia del ascenso y solidificación de masas de roca fundida, enriquecidas principalmente de oxígeno, silicio y aluminio. Los elementos pesados con bajos puntos de fusión, como el uranio y el plomo, se concentraron también en la corteza primigenia. Algunos de estos elementos pesados, como el uranio o el torio, tienen isótopos inestables que se desintegran espontáneamente en otros más estables liberando, a su vez, energía suficiente para producir cambios a nivel atómico en la materia con la que interacciona. Los isótopos de ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U , que encabezan las tres series de desintegración naturales, junto con el ^{40}K , son los radionucleidos que, debido a sus elevadas vidas medias (mayores a 10^8 años), llevan presentes en la estructura interna de la Tierra desde la formación del Sistema Solar. Estos radionucleidos primordiales están presentes tanto en las rocas que componen la delgada epidermis del planeta como en la composición química del extenso manto terrestre. Investigaciones recientes han demostrado que, con una alta probabilidad, la desintegración radiactiva de los isotopos primordiales del manto aporta aproximadamente el 50% del flujo de calor interno del planeta y es responsable de la energía que alimenta tanto la actividad tectónica como el campo magnético de la Tierra (KamLAND Collaboration, 2011; Borexino Collaboration, 2020). No obstante, aunque geodinámicamente los procesos de desintegración radiactiva del manto tienen un papel fundamental, la principal fuente de exposición a las radiaciones ionizantes es la causada por la desintegración de los radionucleidos primordiales y de sus descendientes en la corteza terrestre.

Además de la desintegración de los radionucleidos terrestres, otra de las principales fuentes de radiación natural es la originada por los rayos cósmicos de alta energía procedentes de las reacciones termonucleares del Sol y de otras estrellas, así como de las eyecciones de masa coronal. La radiación cosmogénica está formada principalmente por núcleos de hidrogeno (83%), partículas α (13%) y por otros núcleos más pesados (1%). Las interacciones de los rayos cósmicos con las partículas atmosféricas provocan reacciones nucleares en cascada, proceso conocido como *espalación*, que originan núcleos radiactivos y partículas, principalmente neutrones, que al incidir sobre los átomos de oxígeno y nitrógeno pueden producir, a su vez, nuevos radionucleidos como, por ejemplo, el ^{14}C o el ^3H (Silberberg y Tsao, 1990). El campo magnético terrestre reduce la incidencia de esta radiación ya que actúa como un escudo deflectando considerablemente la trayectoria de los rayos cósmicos hacia los polos, que reciben más radiación que las regiones ecuatoriales. Además de con la latitud, la incidencia de los rayos cósmicos también varía con la altura sobre el nivel del mar, aumentando en las zonas con mayor altitud debido a que disminuye la masa total de la columna de aire suprayacente (Stone, 2000). Los neutrones de muy alta energía y los muones sobreviven a las interacciones atmosféricas, alcanzan la superficie terrestre e inciden sobre los minerales de las rocas dando lugar a nuevos radionucleidos. Los radionucleidos

cosmogénicos formados en la geosfera permanecen en la matriz de las rocas y del suelo hasta que se desintegran o hasta que se desconfinan por difusión. Finalmente, los neutrinos, al carecer de carga eléctrica apenas sufren desviaciones en su trayectoria desde las regiones del cosmos donde son emitidos, pero inducen cambios isotópicos en la corteza terrestre hasta profundidades de miles de kilómetros, aunque respecto a su flujo estos sucesos son escasos.

Los modelos atómicos propuestos a principios del siglo XX por Rutherford, Bohr y Chadwick definieron que los átomos presentan un núcleo masivo con carga positiva compuesto por un número determinado de protones y neutrones (N), denominados *nucleones*, que está rodeado por una corteza electrónica con carga negativa. Cuando los núcleos presentan el mismo número de protones (Z) pero diferente número másico (A), es decir contiene diferente número de neutrones, entonces se trata de distintos nucleídos de un mismo elemento y se denominan isótopos. La mayoría de los átomos de los elementos presentes en la Tierra son estables, sin embargo, algunos son inestables debido a la composición de su estructura nuclear. La estabilidad del núcleo depende, esencialmente, del equilibrio entre la fuerza nuclear y electromagnética de repulsión entre los protones. A medida que el número de protones aumenta las fuerzas de repulsión se hacen más intensas, lo que puede provocar la inestabilidad del núcleo si la relación de protones y neutrones no es adecuada. La estabilidad nuclear también se puede entender a través de la energía de enlace nuclear. De acuerdo con la correspondencia entre las unidades de masa y energía dada por la relación $E = m \cdot c^2$, se verifica que la masa medida de un núcleo es siempre menor que la suma de las masas de sus componentes protones y neutrones aislados. Este exceso de masa en unidades de energía constituye la *energía de enlace* (E_B), como se puede ver en la Ecuación 1.1:

$$E_B = Z \cdot m_p \cdot c^2 + (A - Z) \cdot m_n \cdot c^2 - m_N \cdot c^2 \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

siendo m_p la masa del protón, m_n la masa del neutrón y m_N la masa del núcleo. La energía de enlace así definida proporciona una idea de la estabilidad del núcleo, siendo este más estable a medida que aumenta su valor. Los nucleídos con $A = 60 - 100$ son los que presentan mayor estabilidad mientras que algunos nucleídos, ${}^4_2\text{He}$, ${}^8_4\text{Be}$, ${}^{12}_6\text{C}$ y ${}^{16}_8\text{O}$, que presentan una sistemática en sus valores de $2p + 2n$, poseen una estabilidad anormalmente elevada. Otra de las características que define la estabilidad nuclear es el radio nuclear. En general, se observa que los núcleos más pesados tienden a tener un mayor radio nuclear que los núcleos más ligeros. Esto se debe a que, a medida que se agregan más nucleones al núcleo, las fuerzas nucleares que los mantienen unidos deben extenderse a una mayor distancia, lo que resulta en un aumento del tamaño del núcleo. La repulsión electrostática de los protones contrarresta el efecto de la fuerza nuclear de atracción entre los nucleones, por lo que para que no se desestabilice excesivamente el núcleo es necesario que aumente más deprisa el número de neutrones que el de protones. A

medida que aumenta el número másico los nucleídos van alejándose gradualmente de la bisectriz definida como $Z = N$, y tenderán a estabilizarse a través de los mecanismos más probables de transformación de su configuración nuclear.

La capacidad de los núcleos atómicos inestables para desintegrarse de manera espontánea emitiendo energía en forma de radiación se denomina radiactividad. Con el objetivo de alcanzar una configuración más estable, los núcleos inestables se desintegran radiactivamente liberando energía en forma de partículas subatómicas (partículas α , electrones, positrones y neutrinos), raramente protones y neutrones rompiéndose por fisión espontánea, o en forma de ondas electromagnéticas (rayos γ y rayos X). La radiación emitida se suele clasificar como radiación ionizante porque tiene capacidad de provocar cambios en la estructura atómica y molecular de la materia con la que interacciona, fundamentalmente por ionización.

A continuación, se describen brevemente los principales tipos de desintegraciones espontáneas del núcleo mediante las cuales un radionucleido se transforma en otra especie nuclear:

1. Desintegración alfa (α). Implica la emisión de una partícula α del núcleo del átomo transformando el átomo de origen en uno de un elemento con un número atómico $Z - 2$ y con un número másico $A - 4$ con respecto al de origen. La partícula α consiste en dos protones y dos neutrones, esencialmente el núcleo de un átomo de ${}^4\text{He}$, que escapa del núcleo superando la barrera de potencial nuclear por efecto túnel. La ecuación general de la desintegración α puede ser descrita, en términos generales, como (Ecuación 1.2):



donde ${}^A_Z\text{X}$ es el núcleo padre de número atómico Z y número másico A , ${}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}$ es el núcleo hijo de número atómico $Z - 2$ y con un número másico $A - 4$, y ${}^4_2\text{He}$ es la partícula α , que se lleva en forma de energía cinética la mayor parte de la energía liberada (~98%) y una pequeña parte queda como retroceso del núcleo producido (~2%). La desintegración α es el proceso más probable cuando los núcleos inestables presentan un exceso de protones, por lo que es común en los núcleos pesados ($A > 200$). En este tipo de desintegración la energía liberada está definida por la diferencia energética entre los estado del núcleo padre y del núcleo hijo. Las emisiones de mayor intensidad (probabilidad) suelen ser aquellas que se producen entre los estados fundamentales de ambos núcleos. Es posible que la desintegración se produzca desde el estado fundamental del padre hasta los diferentes estados excitados del núcleo hijo, lo que da lugar a que existan partículas α con una o varias energías que con su correspondiente intensidad relativa son características del emisor. La

energía de emisión de las partículas α varía entre 1,8 MeV (^{144}Nd) y 11,7 MeV ($^{212\text{m}}\text{Po}$), con la mayor parte de los casos oscilando entre 4 y 8 MeV.

Debido a su masa y a su carga, las partículas α interactúan fuertemente con la materia y se frenan con facilidad en la mayoría de los materiales. Su alcance depende de muchas variables entre las que están la energía de la partícula α así como el número atómico, el peso atómico y la densidad del material absorbente. Se puede entender como *alcance* al espesor necesario de material para atenuar completamente la radiación. La carga positiva de las partículas α ejerce una atracción coulombiana sobre los electrones de los átomos y moléculas del material a través del que se mueve, pudiendo arrancar uno o más electrones, dando lugar a iones cargados positivamente. La ionización por interacción coulombiana se facilita debido a la masa que le otorgan los neutrones a la partícula α , produciendo miles de pares de iones hasta que la energía cinética se pierde a largo de su recorrido. Debido a que el número de electrones presentes en un medio es muy grande y que, por tanto, el número de interacciones que se producen por unidad de recorrido de la partícula α es elevado, se puede asumir que la pérdida de energía es una función continua. De esta manera, las sucesivas colisiones producen una pérdida no lineal de energía de la partícula α , que aumentará a medida que disminuye su velocidad, y que se conoce como poder de frenado. En general, el alcance de las partículas α es pequeño en los materiales: por ejemplo, pueden ser detenidas por una hoja de papel o en unos pocos centímetros de aire.

2. Desintegraciones beta (β). La desintegración β es un término empleado para describir tres tipos de desintegraciones en las cuales un neutrón o un protón se transforma en un protón o un neutrón, respectivamente. Se podrían definir como todas aquellas transformaciones radiactivas en las cuales no varía el número másico A y el número atómico Z cambia en una unidad.

Los núcleos inestables con exceso de neutrones podrían alcanzar estabilidad ganando carga positiva o perdiendo carga negativa, lo que puede suceder emitiendo electrones si el neutrón se transforma en un protón, un electrón y un antineutrino en el momento de la emisión. En este caso estaríamos hablando de desintegraciones β^- , que se podría expresar de acuerdo con la siguiente ecuación:



donde ${}^A_Z X$ es el núcleo padre de número atómico Z y número másico A , ${}^A_{Z+1} Y$ es el núcleo hijo de número atómico $Z + 1$ y con un número atómico A , e^- es el electrón o la partícula β^- , y $\bar{\nu}$ es el antineutrino.

Cuando el núcleo tiene un exceso de protones que lo vuelve inestable, tiende a estabilizarse perdiendo carga positiva y lo puede lograr bien emitiendo positrones (las antipartículas de los electrones, pero con carga positiva) formados en el momento de la emisión a partir de los protones, o bien, neutralizando la carga positiva en el núcleo mediante la captación de un electrón de las capas más internas de la corteza del átomo y que junto al protón pueden dar lugar a un neutrón.

En el primer caso se produce la desintegración β^+ :



donde ${}^A_Z X$ es el núcleo padre de número atómico Z y número másico A , ${}^A_{Z-1} Y$ es el núcleo hijo de número atómico $Z - 1$ y con un número atómico A , e^+ es el positrón o la partícula β^+ , y ν_e es el electrón-neutrino.

Se produce cuando la energía liberada no excede el valor correspondiente a $2 \cdot m \cdot c^2 = 1,022 \text{ MeV}$. A medida que la energía liberada aumenta y se acerca a este valor, aumenta también la probabilidad de que el proceso de transformación sea la emisión de un positrón (β^+).

En el segundo caso se produce la captura electrónica (CE):



donde ${}^A_Z X$ es el núcleo padre de número atómico Z y número másico A , e^- es el electrón orbital capturado por el núcleo padre, ${}^A_{Z-1} Y$ es el núcleo hijo de número atómico $Z - 1$ y con un número atómico A , y ν_e es el electrón-neutrino.

La captura electrónica y la desintegración son procesos competitivos, pero, la captura electrónica es el único posible si la energía liberada no excede $1,022 \text{ MeV}$. Esto se debe a que los dos electrones de carga opuesta son producidos en el núcleo y la energía equivalente a la masa del electrón es $0,51 \text{ MeV}$. Por tanto, la captura electrónica predominará para energías de transición bajas y núcleos de alto número atómico mientras que la β^+ predominará con energías mayores a $1,022 \text{ MeV}$ y para núcleos de bajo número atómico.

Para que estos tres procesos de transformación conduzcan a cambios en la carga, es necesario que se cumplan los requisitos energéticos a través de las masas de los productos de la reacción y del núcleo padre. Cada desintegración β específica se caracteriza por tener una energía de desintegración bien definida (energía liberada), que se reparte entre la partícula β y el neutrino. Así, los electrones (β^-) o los positrones (β^+) no son emitidos en paquetes monoenergéticos, como en el caso de las partículas α , si no que se distribuyen en

un espectro continuo de energía desde 0 hasta un valor máximo de energía E_{max} , que caracteriza a cada radionucleido emisor β .

Las interacciones más comunes de las partículas β con la materia son la ionización, la excitación de los electrones orbitales que en su desexcitación pueden emitir radiación electromagnética y, en conjunto, contribuyen a la pérdida de energía por colisión. Otro mecanismo posible, es la interacción de un positrón con un electrón que puede dar lugar a la aniquilación de ambos, convirtiéndose la masa de ambas partículas en dos fotones de alta energía que son proyectados en direcciones opuestas. La magnitud y la naturaleza de las interacciones dependen de la energía de las partículas β , su carga y la densidad y composición del material que atraviesan. En términos de pérdida de energía, los electrones y positrones ceden menos energía por interacción al colisionar con los electrones orbitales que las partículas α . Sin embargo, su alcance es mayor porque la pérdida lineal de energía debida a las ionizaciones y excitaciones producidas en el material comparativamente es mucho menor. Las partículas β tienen, por tanto, un mayor poder de penetración y pueden atravesar unos centímetros de tejido.

3. Desintegración gamma (γ). Tras experimentar una transformación radiactiva mediante la desintegración α o β , el núcleo resultante excitado puede emitir radiación para liberar el exceso de energía y alcanzar un estado más estable, pasando de un nivel de energía superior a uno inferior. La radiación γ es la energía electromagnética emitida por un núcleo atómico excitado en su transición hacia el estado fundamental. Esta emisión no afecta directamente a la composición del núcleo atómico, ya que no implica cambios en el número másico ni atómico. Los rayos γ emiten energías discretas iguales a la diferencia de energía entre los estados nucleares al principio y al final de la desexcitación. El rango de energía de los fotones emitidos varía entre 0,05 - 10 MeV. Los rayos γ son radiación de fotones que, a diferencia de las partículas α y β , carecen de carga y de masa y que, debido a su longitud de onda y energía, tienen una alta capacidad de penetración y alcance en el medio con el que interaccionan. Los principales mecanismos de interacción son la absorción fotoeléctrica, la dispersión Compton y la creación de pares electrón-positrón. Estas interacciones conducen a la pérdida parcial o total de energía del fotón y la proyección de un electrón, en el caso de los dos primeros mecanismos, y de un electrón y un positrón en el último mecanismo. Si las partículas proyectadas tienen suficiente energía pueden seguir ionizando el medio de acuerdo con los mecanismos de interacción de los electrones y positrones con la materia. Los rayos γ pueden penetrar materiales menos densos que una plancha de varios centímetros de acero, por lo que, atraviesan con relativa facilidad los tejidos biológicos.

Alternativamente a la emisión de fotones, la desexcitación nuclear se puede producir proyectando electrones monoenergéticos (electrones de conversión interna). Tanto para la radiación γ como para la radiación de electrones de conversión interna las intensidades de emisión son características del emisor.

Existen otros mecanismos de transformación espontánea del núcleo, como la fisión espontánea, la emisión de protones y la emisión de neutrones, y también de emisión de radiaciones asociadas a los procesos radiactivos, como los rayos X y los electrones Auger. No obstante, los tipos de desintegración que se han presentado en este apartado son los fundamentales en el contexto de este trabajo. Todos los radionucleidos naturales que se han analizado se desintegran bien emitiendo partículas α , como los isótopos de uranio, el ^{226}Ra y el ^{210}Po , o mediante transformaciones β^- , como el ^{228}Ra , ^{210}Pb o el ^{40}K . Además todos ellos, excepto el ^{210}Po que es un emisor α puro, al desintegrarse también emiten radiación electromagnética γ . Los efectos que las radiaciones causan sobre la materia con la que interaccionan son, por tanto, específicos para cada radionucleido y dependen tanto del tipo radiación emitida durante la desintegración como de sus correspondientes energías de emisión.

1.2. RADIONUCLEIDOS NATURALES EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y LA NECESIDAD DE CONTROL

Los radionucleidos procedentes de las cadenas de desintegración natural del uranio y del torio, que forman parte de los minerales de la corteza terrestre, se transfieren al medio acuático, con el que están en contacto, a través de diferentes mecanismos fisicoquímicos. En el caso de las aguas subterráneas, la presencia y distribución de los diferentes radionucleidos depende, principalmente, de la naturaleza de las rocas que conforman el acuífero, del comportamiento químico específico de cada elemento y de las características fisicoquímicas del agua, principalmente, controlado por el potencial de reducción (Eh), el pH y la composición química. Es por ello que las aguas subterráneas contienen niveles de radiactividad natural que, aunque generalmente son inofensivos para la salud humana, en algunas regiones del mundo debido a la composición mineralógica de las litologías en las que se desarrollan los acuíferos, el consumo de agua procedente de los pozos y los manantiales puede contribuir significativamente a la dosis anual recibida por la población, suponiendo en estos casos un riesgo para la salud del ser humano.

Las aguas subterráneas representan el 99% de la totalidad del agua dulce en estado líquido de la Tierra (Shiklomanov y Rodda, 2003) Se estima que proporcionan el 49% del volumen de agua extraída para uso doméstico y alrededor del 25% de toda el agua extraída para irrigación a nivel mundial (Margat y Van der Gun, 2013). En España se estima que el 22% del agua para consumo humano procede de la extracción de aguas de origen subterráneo, sin embargo, existe

una gran variabilidad entre las diferentes Confederaciones Hidrográficas (De Stefano *et al.*, 2013). En el caso de Castilla y León, según la Confederación Hidrográfica del Duero (CHD), la extracción de agua subterránea supone aproximadamente 1220 hm³/año y se destina, principalmente, tanto a satisfacer la demanda de las actividades agrícolas y ganaderas (78%) como al suministro de agua de consumo doméstico (16%). Las aguas subterráneas constituyen un recurso natural fundamental que, además, cobra especial relevancia en las zonas áridas y semiáridas donde el agua de origen superficial no es suficiente para satisfacer el suministro de agua potable. La ausencia de embalses que permiten almacenar agua dulce durante los periodos de sequías estacionales, que son cada vez más frecuentes y severas, el cambio en el régimen de precipitaciones y la creciente demanda de agua dulce han llevado a aumentar las extracciones (Wu *et al.*, 2020; Caretta *et al.*, 2022; Gómez-Gómez *et al.*, 2022; Qiu *et al.*, 2022). Las administraciones deben llevar a cabo actuaciones conscientes, que garanticen su sostenibilidad mediante la gestión responsable de un recurso que se postula como estratégico a la hora de afrontar los nuevos retos que se presentan en este escenario de cambio global. No solo se debe evaluar y controlar su estado cuantitativo, sino también garantizar su calidad con el objetivo de evitar o, al menos, reducir cuanto sea técnicamente posible los riesgos potenciales que comprometan la salud pública. Por tanto, es esencial conocer, de manera precisa, la concentración de los radionucleidos de interés, especialmente si las captaciones se utilizan, tanto de forma ordinaria como extraordinaria, para el suministro de agua potable. De este modo se pueden diseñar programas de vigilancia ambiental eficientes y que puedan precaver niveles de radiactividad peligrosos para el consumo humano.

Como ya se ha comentado con anterioridad, las radiaciones ionizantes tienen la capacidad de provocar cambios en la estructura atómica y molecular de la materia con la que interaccionan. Los diferentes tipos de radiación (partículas α y β , y rayos γ), las energías de emisión, los mecanismos de interacción involucrados en la pérdida de energía y su alcance, así como las características de los tejidos biológicos, determinan los efectos biológicos potenciales. Desde el descubrimiento de la radiactividad y a raíz del desarrollo de la industria y la medicina nuclear, han sido muchos los estudios e informes científicos publicados que han alertado de los efectos a las fuentes de radiación ionizante en los seres humanos y el medio ambiente (UNEP, 2016). La radiación puede causar la muerte o alteración de las células debido al daño ocasionado sobre las cadenas de ADN de los cromosomas. Sin embargo, debido al elevado porcentaje de agua que presenta el organismo, y por tanto, la célula, antes que las proteínas o los ácidos nucleicos por acción directa es más probable que sean las moléculas de H₂O, cuya ionización genera radicales libres que favorecen la oxidación celular o indirectamente el daño a moléculas clave. Si el daño o muerte celular es muy elevado puede incluso ocasionar la disfunción orgánica e incluso la

muerte del individuo afectado. También puede provocar mutación celular, pudiendo derivar en última estancia a la aparición de efectos carcinógenos y teratogénicos.

Existen dos clases de efectos según el tipo de respuesta frente a la dosis recibida: efectos determinísticos y efectos estocásticos. Los efectos determinísticos se producen con certeza al superarse un umbral determinado de dosis y la magnitud de tal efecto aumenta en la medida que lo hace la dosis. Los efectos estocásticos son aquellos efectos genéticos para los que la probabilidad de que ocurra, pero no su severidad, es considerada una función de la dosis.

Desde su creación en 1928, la Comisión Internacional de Protección Radiológica (*ICRP*), que tiene estrecha vinculación con el Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de las Radiaciones Atómicas (*UNSCEAR*), la Organización Mundial de la Salud (*WHO*) y el Organismo Internacional de Energía Atómica (*IAEA*), tiene como objetivo fundamental contribuir al nivel adecuado de protección de la salud humana y del medio ambiente, y de reducir la incidencia de los efectos perjudiciales de las radiaciones sobre la salud pública sin limitar indebidamente las actuaciones humanas que son beneficiosas asociadas a tal exposición. Esta Comisión publica las recomendaciones que fundamentan las normativas y legislaciones desarrolladas por parte de las organizaciones internacionales y las autoridades nacionales y regionales. La cantidad de energía que se deposita en el tejido biológico, y por tanto, la evaluación del riesgo asociado se expresa en términos del equivalente de dosis (efectos determinísticos) o a la dosis efectiva (efectos estocásticos), ambas magnitudes calculadas tienen como unidad el Sievert (Sv). Para el público en general, la ICRP recomienda que la dosis efectiva equivalente no supere 1 mSv/año, teniendo en cuenta los efectos estocásticos y determinísticos.

En el marco europeo, con la entrada en vigor de la Directiva 2013/51/EURATOM del Consejo, de 22 de octubre de 2013, los requisitos de control de los niveles de radiactividad en las aguas destinadas al consumo humano quedan recogidos en una legislación específica que garantiza la uniformidad, coherencia y exhaustividad de la normativa relativa a la protección radiológica con arreglo al Tratado EURATOM. Los Estados miembros tienen el deber de transponer al derecho nacional las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para garantizar el cumplimiento de lo establecido en la legislación del Consejo Europeo. Este nuevo marco regulatorio se armoniza en la legislación española con la publicación del Real Decreto 314/2016, de 29 de julio (RD 314/2016). Esta normativa no solo modifica la legislación previa en materia de protección sanitaria de la población frente a los peligros resultantes de la presencia de radiaciones ionizantes en las aguas (RD 140/2003; RD 1798/2010; RD 1799/2010), sino que también introduce aspectos innovadores que cambian el paradigma de la vigilancia radiológica en las aguas de consumo. Una de las cuestiones más importantes es que los valores paramétricos de las sustancias radiactivas no deben ser considerados como límites. En

caso de superación de los valores paramétricos ha de evaluarse si la presencia de dichas fuentes de radiación suponen un riesgo tal para la salud pública que exija la adopción de medidas orientadas a reducir dicho riesgo a niveles que cumplan los requisitos establecidos. Además, incorpora el Anexo X, donde se definen los criterios que deben seguir los gestores respecto a aspectos tales como la frecuencia de muestreo, los métodos analíticos que deben utilizarse, las características técnicas de los mismos (límites de detección) y las acciones que deben adoptarse en caso de superación de los mencionados valores paramétricos. En este anexo se establece el uso de los índices de actividad alfa total y beta total como estrategia de cribado de niveles de radiactividad potencialmente peligrosos para la salud pública. A continuación, se presenta la metodología que se debe aplicar en el control de la dosis indicativa:

- Si la concentración de actividad alfa total es inferior o igual a 0,1 Bq/L y la concentración de actividad beta total o beta resto (beta total excluido la contribución de la actividad de ^{40}K) es inferior o igual a 1,0 Bq/L, se puede considerar que la dosis indicativa es inferior o igual a 0,1 mSv/año. En este caso, no será necesario realizar investigaciones radiológicas adicionales.
- Si la concentración de actividad alfa total o beta resto es superior a 0,1 Bq/L y 1,0 Bq/L respectivamente, se deberá realizar un análisis de radionucleidos específicos, considerando primero los naturales y, en caso de que éstos no justifiquen por sí solos los valores de actividad alfa total y beta resto, después los artificiales.
- Si la concentración de actividad alfa total o beta resto es superior a 0,1 Bq/L y 1,0 Bq/L respectivamente, se deberá realizar un análisis de radionucleidos específicos naturales y artificiales.

En caso de realizarse el análisis de radionucleidos específicos indicados en los puntos anteriores, se calculará la dosis indicativa (DI) a partir de las concentraciones de actividad obtenidas de todos los radionucleidos (excluido el ^{40}K , el ^{222}Rn y los productos de desintegración del ^{222}Rn de vida corta), tanto de origen natural como artificial. Si el valor de la DI es inferior o igual a 0,1 mSv/año, no se requerirá realizar investigaciones radiológicas adicionales. Si el valor de la DI es superior a 0,1 mSv/año, el gestor deberá evaluar la incidencia en todas las redes abastecidas por la infraestructura en la que se ha notificado la superación de este valor paramétrico. También valorará la magnitud y alcance de dicho valor sobre la salud de la población afectada, estableciendo recomendaciones de consumo, restringiendo o, incluso, prohibiendo su uso y/o consumo, o requiriendo la adopción de medidas correctoras para reducir o eliminar el potencial riesgo sanitario derivado.

A petición de la autoridad sanitaria, el Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad, con el asesoramiento del Consejo de Seguridad Nuclear en el ámbito de sus competencias, podrá

establecer para la concentración de actividad alfa total y/o beta total niveles de cribado alternativos a 0,1 Bq/L y 1,0 Bq/L respectivamente, cuando se pueda demostrar que los niveles alternativos cumplen los requerimientos de $DI \leq 0,1$ mSv/año.

Este nuevo contexto legislativo motivó al gobierno autonómico de Castilla y León a planificar y diseñar un programa de caracterización radiológica del contenido de radionucleidos naturales presentes en las masas de agua subterráneas cuyas captaciones se destinan a consumo humano. Este trabajo de análisis de la radiactividad de las aguas fue encomendado a nuestro laboratorio que, en estrecha colaboración con la DGSP de la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León, ha motivado los objetivos que constituyen este trabajo de esta Tesis Doctoral. A partir de la caracterización del contenido de radionucleidos naturales, se ha podido llevar a cabo la optimización de los métodos radiométricos, evaluar la distribución geográfica de los diferentes radionucleidos analizados en relación a las diferentes formaciones hidrogeológicas que se desarrollan en la región y conocer su contribución al contenido total para diseñar los programas de control de la radiactividad en las aguas subterráneas que se utilizan para el suministro de agua de consumo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banerjee, P.; Qian, YZ.; Heger, A.; Haxton, W.C. 2016. Evidence from stable isotopes and ^{10}Be for solar system formation triggered by a low-mass supernova. *Nature Communication*, 7, 13639.
- The KamLAND Collaboration. 2011. Partial radiogenic heat model for Earth revealed by geoneutrino measurements. *Nature Geoscience*, 4, 647–651.
- Borexino Collaboration. 2020. Comprehensive geoneutrino analysis with Borexino. *Physical Review D*, 101, 012009.
- Silberberg, R.; Tsao, C.H. 1990. Spallation processes and nuclear interaction products of cosmic rays. *Physics Reports*, 191, 6, 351-408.
- Stone, J.O. 2000. Air pressure and cosmogenic isotope production. *Journal of Geophysical Research*, 105, 23753-23759.
- Shiklomanov, I.A.; Rodda, J.C. 2003. World water resources at the beginning of the twenty-first century. Cambridge University Press, Cambridge.
- Margat, J.; van der Gun, J. 2013. *Groundwater around the World: A Geographic Synopsis*. CRC Press/Balkema. Leiden.

- De Stefano, L.; Martínez-Santos, P.; Villarroja, F.; Chico, D.; Martínez-Cortina, L. 2013. Easier said than done? The establishment of baseline groundwater conditions for the implementation of the water framework directive in Spain. *Water Resource Management*, 27, 2691–2707.
- Santos-Francés, F.; Gil-Pacheco, E.; Martínez-Graña, A.; Alonso-Rojo, P.; Ávila-Zarza, C.; García-Sánchez, A. 2018. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environmental Pollution* 236, 1–11.
- Santos-Francés, F.; Martínez-Graña, A.; Ávila-Zarza, C.; Criado, M.; Sánchez-Sánchez, Y. 2022. Soil quality and evaluation of spatial variability in a semi-arid ecosystem in a region of the southeastern Iberian Peninsula. *Land* 11 (5).
- Wu, W-Y.; Lo, M-H.; Wada, Y.; Famiglietti, J.S.; Reager, J.T.; Yeh, P.J.-F.; Ducharné, A.; Yang, Z-L. 2020. Divergent effects of climate change on future groundwater availability in key mid-latitude aquifers. *Nature Communications* 11, 3710.
- Gómez-Gómez, J-d-D.; Pulido-Valázquez, D.; Collados-Lara, A-J.; Fernandez-Chacon, F. 2022. The impact of climate change scenarios on droughts and their propagation in an arid Mediterranean basin. A useful approach for planning adaptation strategies. *Science of the Total Environment* 820, 153128.
- Qiu, J.; Shen, Z.; Xie, H. 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climatic change. *Science of the Total Environment* 858, 159854.
- Caretta, M.A.; Mukherji, A.; Arfanuzzaman, M.; Betts, R.A.; Gelfan, A.; Hirabayashi, Y.; Lissner, T.K.; Liu, J.; Lopez Gunn, E.; Morgan, R.; Mwanga S.; Supratid, S. 2022: Water. In: *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 551-712.
- UNEP. 2016. Radiation: effects and sources. Available online: <https://www.unscear.org/unscear/en/publications/radiation-effects-and-sources.html>
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 Laying down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption.
- Versión consolidada del Tratado Constitutivo de la Comunidad Europea de la Energía Atómica (EURATOM) 2012/C 327/01.

- RD 314/2016. 2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 183, 53106–53126.
- RD 140/2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 45.
- RD 1798/2010. Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 16.
- RD 1799/2010. Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 17, 6292–6304.

CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS, HIDROGRÁFICAS E HIDROGEOLÓGICAS DE CASTILLA Y LEÓN

2.1. AREA DE ESTUDIO

Castilla y León, situada en el noroeste de la Península Ibérica, con una superficie de 94.225 km², se caracteriza por ser la Comunidad más extensa de España y la tercera de la Unión Europea. Según los últimos datos estadísticos del Instituto Nacional de Estadística, Castilla y León cuenta con 2.372.640 habitantes empadronados, que la convierte en la sexta Comunidad más poblada de España, y asentados en 2.248 municipios distribuidos en las nueve provincias, Ávila, Burgos, León, Palencia, Salamanca, Segovia, Soria, Valladolid y Zamora, que forman la Comunidad Autónoma.

En cuanto a su orografía, la mayor parte de su territorio se encuentra sobre la Meseta Central, una extensa cuenca con una altitud media de 800 m sobre el nivel del mar rodeada por cordilleras excepto por los extremos nordeste y suroeste: al norte de las provincias de León, Palencia y Burgos se extiende la Cordillera Cantábrica con los Picos de Europa; al noroeste limita con los Montes de León y las montañas amesetadas de Zamora; al este, en la provincia de Soria, se levanta el Sistema Ibérico y por el sur, cierra el territorio de la Comunidad, el Sistema Central con las sierras de Gata, Francia, Béjar y Gredos en la mitad oeste y las de Ávila, Guadarrama, Somosierra y Ayllón en la mitad este.

Estas características físicas condicionan la climatología de la región. Aunque presenta fuertes contrastes climáticos según las comarcas, se caracteriza por tener un clima mediterráneo continentalizado (ITACYL-AEMET, 2013). La elevada altitud de la meseta y los relieves montañosos que la rodean y aíslan del mar condicionan la marcada diferencia estacional, con inviernos fríos y veranos calurosos y secos. La temperatura media anual varía entre 10° y 12°C, oscilando en los meses más fríos entre 0° y 5°C, mientras que en los más cálidos se alcanzan entre 17° y 22°C de temperatura media.

La precipitación media anual es de unos 650 mm pero existe una gran oscilación entre los 300 mm en algunas áreas de Zamora y los 1200 mm que se alcanzan en la Cordilleras Cantábrica e Ibérica o en zonas con influjo oceánico como Puebla de Sanabria. Se caracteriza por presentar una gran variabilidad pluviométrica interanual. La estación más seca es el verano con apenas 80 mm de media, mientras que la estación más lluviosa varía año a año, entre el otoño, el invierno e incluso la primavera dependiendo de la zona geográfica, aunque la media es ligeramente superior en otoño alcanzando 200 mm.

La evapotranspiración potencial (ETP), definida como la cantidad de agua que puede ser evaporada desde el suelo y transpirada por las plantas suponiendo que no existe ninguna

limitación en su disponibilidad, presenta un valor medio en la Cuenca del Duero de 700 mm y desciende en las proximidades de las regiones montañosas a 650 mm y hasta 600 mm en las cumbres de los sistemas montañosos. La ETP se iguala con la precipitación en la isoyeta de 650 mm en las proximidades de la curva de 1000 m de altitud definiendo el umbral entre zona seca y húmeda. La clasificación seguida por la UNESCO para la determinación de la distribución mundial de las zonas áridas, el valor del índice de aridez (I_H), que se obtiene como el cociente entre las medias anuales de precipitación y EPT, permite distinguir tres zonas en Castilla y León. Se consideran zonas secas aquellas en las que la ETP excede las precipitaciones, por lo que, en el caso de Castilla y León, esta situación se observa en el centro de la cuenca del Duero. Se consideran como zonas húmedas aquellas áreas que se sitúan en los márgenes montañosos que enmarcan la región, mientras que la zona semihúmeda corresponde a regiones con valores de I_H entre 0,7 y 1,0 que se observan en las regiones nororientales que bordean la zona húmeda montañosa y que debido a la influencia atlántica se prolonga hasta el límite occidental.

2.2. CONTEXTO GEOLÓGICO DE CASTILLA Y LEÓN

Castilla y León es un territorio que presenta una gran variedad geológica, con marcadas diferencias debido a su amplia extensión, que abarca las litologías precámbricas y paleozoicas del Macizo Hespérico, las mesozoicas de la Cordillera Ibérica y la Región Vasco-Cantábrica, la Cuenca Cenozoica del Duero y las formaciones depositadas durante el Cuaternario. Para su síntesis se ha utilizado la información recogida en la Memoria del Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000 (SIEMCALSA).

La mayor parte del territorio de Castilla y León está formado por rocas de origen sedimentario que, en su conjunto, constituyen un registro estratigráfico bastante completo que comprende desde el Precámbrico superior hasta el Cuaternario. En el registro se distinguen tres grandes ciclos sedimentarios, Precámbrico, Hercínico y Alpino que, a grandes rasgos, coinciden con el Neoproterozoico, Paleozoico y Mesozoico-Cenozoico, respectivamente. Los materiales precámbricos y paleozoicos, que se depositaron a lo largo de los dos primeros ciclos sedimentarios, constituyen el basamento Hercínico. Estas rocas son, en su mayoría, de naturaleza silíceas (pizarras, areniscas y cuarcitas), excepto en algunas áreas, como en Los Picos de Europa, donde las rocas carbonatadas (calizas) son predominantes. De acuerdo con la división propuesta por Julivert *et al.*, 1972, en Castilla y León se pueden identificar tres zonas estratigráficamente y estructuralmente bien definidas. La Zona Centroibérica se extiende por las áreas más occidentales de Castilla y León, en concreto, por las provincias de Salamanca, Ávila, Segovia y el sur de León. Se caracteriza por la predominancia de metasedimentos de edad precámbrica-cámbrica, principalmente una sucesión de pizarras con intercalaciones de areniscas, conglomerados, con pequeños afloramientos de cuarcitas, mármoles y pizarras negras bandeadas, que constituyen el

denominado Complejo Esquisto-Grauváquico. Junto con estos metasedimentos afloran cuerpos ígneos intrusivos prehercánicos, principalmente constituidos por ortogneises, leucogranitos y otros granitoides, y los gneises tipo *Ollo de Sapo*. Sobre este conjunto de materiales se superponen en discordancia una serie detrítica paleozoica con algunos niveles carbonatados del Cámbrico inferior. Todas estas rocas se encuentran deformadas y metamorizadas por la Orogenia Hercínica. Al norte de la Zona Centroibérica, se encuentra la Zona Asturoccidental-leonesa que ocupa el oeste de la provincia de León y la Cordillera Ibérica, que incluye la Sierra de la Demanda y la Rama Aragonesa. Litológicamente se caracteriza por la predominancia de materiales detríticos devónicos preorogénicos y carboníferos sinorogénicos discordantes, con niveles carbonatados cámbricos, del Ordovícico superior y devónicos. La serie sedimentaria esta metamorizada y deformada por la Orogenia Hercínica. La Zona Cantábrica se extiende por el norte de las provincias de León y Palencia. La secuencia estratigráfica está formada por sedimentos precámbricos y paleozoicos, con un Devónico muy completo y carbonatado subyacente a una potente secuencia sinorogénica carbonífera, caracterizada por la presencia de importantes términos calcáreos (Picos de Europa). Tectónicamente, se caracteriza por el desarrollo de mantos de corrimiento que definen una serie de unidades tectónicas (Julivert, 1971). Los afloramientos mesozoicos de Castilla y León pertenecen al ciclo sedimentario alpino. Constituyen los materiales de relleno de una cuenca desarrollada en dos fases: en el tránsito del Pérmico al Triásico y en el Cretácico. Los sistemas montañosos, que en la actualidad configuran la orografía de la Comunidad, se formaron como consecuencia de la deformación producida durante el Mesozoico. Se encuentran distribuidos en la Región Vasco-Cantábrica, que se extiende por el norte de las provincias de Burgos y Palencia, y se caracteriza por una serie carbonatada del Cretácico superior, y en el Sistema Ibérico, donde se pueden diferenciar dos áreas: la Sierra de Cameros-Soria y la Rama Castellana y Serrezuela. La Cuenca del Duero, que ocupa el centro de la región y, de forma continua, representa el Cenozoico de Castilla y León. Se trata de una cuenca intraplaca de evolución compleja, que se individualizó al iniciarse la orogenia Alpina, y asimétrica, con mayores espesores en el margen cantábrico y al este. En su margen occidental y meridional se produce una tectónica de bloques inclinados de forma progresiva hacia el centro de la cuenca. La variedad composicional de las litologías que rodean la cuenca condiciona la naturaleza de su sucesión estratigráfica. Las series sedimentarias paleozoicas de la Cordillera Cantábrica proporcionan aportes siliciclásticos y carbonatados. El Macizo Hespérico aporta detritos de rocas intrusivas ácidas, metamórficas y siliciclásticas precámbricas y paleozoicas, que determina la composición de las rocas sedimentarias mesozoicas del sector occidental de la cuenca, formadas por lutitas, arcosas, grauvacas y conglomerados siliciclásticos. La zona norte del Sistema Central influye sobre la composición sedimentaria del límite meridional de la cuenca que presenta una influencia predominantemente granítica y gnéisica. Las sucesiones sedimentarias de la región oriental de la cuenca, de naturaleza silíceo y/o carbonatada, están

influenciadas por los materiales mesozoicos que constituyen la Región Vasco-Cantábrica y el Sistema Ibérico. Finalmente, los afloramientos carbonatados mesozoicos de la mitad oriental y centro de la cuenca, constituyen los principales testigos lacustres cenozoicos. Los materiales cenozoicos también aparecen representados en las cuencas satelitales, que son: la Cuenca del Bierzo, ubicada al noroeste, en la zona Asturoccidental-leonesa; la Cuenca de Ciudad Rodrigo y la Depresión Peñaranda-Alba ubicadas al suroeste y siguiendo la dirección de fracturación suroeste-noreste; en la zona meridional y enmarcadas en el basamento granítico del Sistema Central, se encuentran las depresiones de Valdecorneja, Amblés y Campo de Azálvaro; entre las fallas de Plasencia-Santa María de Nieva y Guadarrama y separando la Rama Castellana de la Sierra de Cameros-Soria, se encuentra la Cuenca de Almazán; y finalmente, al noreste, La Bureba enlaza la Cuenca del Duero con la del Ebro.

Los depósitos cuaternarios, abarcan desde finales del Plioceno hasta la actualidad, constituyen formaciones superficiales de extensión, por lo general, inferior a la decena de metros, relacionados, principalmente, con la red fluvial actual y procedentes del vaciado parcial de la cuenca y de la denudación de los márgenes montañosos. Las principales formaciones cuaternarias son: rañas, coluviones y depósitos glaciares, depósitos aluviales y glaciares, arenas eólicas, terrazas fluviales y fondos lacustres.

2.2.1. Rocas ígneas

En el contexto de la radiactividad ambiental, la presencia de radionucleidos naturales en los materiales que constituyen la corteza terrestre determina, principalmente, el contenido radiactivo en las aguas subterráneas, y constituye una de las principales fuentes de exposición de la población a las radiaciones ionizantes. La contribución a la dosis recibida por la población se debe, fundamentalmente, a las cadenas naturales de desintegración del uranio y del torio. La presencia de estos elementos en la composición mineralógica de las rocas presenta una gran variedad según sean ígneas, metamórficas o sedimentarias. La concentración de uranio en las rocas metamórficas y sedimentarias depende, principalmente, de la naturaleza mineralógica de los detritos que forman los materiales sedimentarios y de los procesos geoquímicos que operan durante la meteorización y transporte de la roca fuente, así como, durante la posterior diagénesis. La roca padre puede ser otra roca sedimentaria o bien, una ígnea o metamórfica. En el caso de las rocas ígneas y metamórficas, la presencia de uranio está controlada por los minerales accesorios como los circones, el apatito, la allanita, la monacita y la xenotima, es el principal componente en algunos minerales como la uranita UO_2 , la branerita UTi_2O_6 y la carnotita $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2$, y está, con frecuencia, presente formando complejos tanto con materia orgánica como con fosfatos de hierro. El uranio se concentra en los últimos estadios de la cristalización durante la diferenciación magmática, se enriquece en las rocas ígneas félsicas. La concentración de uranio en las rocas ígneas ácidas, como los granitos, las granodioritas, riolitas y traquitas alcanza los 2

mg/kg, llegando incluso a los 50 mg/kg en algunos granitos uraníferos, mientras que en las intermedias, básicas y ultrabásicas se encuentra en concentraciones de 1 a 6 mg/kg, inferiores a 1 mg/kg y por debajo de 0,1 mg/kg, respectivamente (Alloway, 2013).

Por tanto, se debe hacer una mención especial a las manifestaciones de rocas ígneas que constituyen el basamento de Castilla y León. De hecho, el 30% de la superficie granítica española está presente en la Zona Centroibérica, en el Sistema Central, en la penillanura salmantino-zamorana y, aunque en menor medida, en las zonas de Ricobayo, Sanabria y suroeste de la provincia de Salamanca. En función de su edad y composición, se distinguen las rocas ígneas prehercínicas y las ígneas hercínicas. Las rocas ígneas prehercínicas comprenden dos subgrupos, las rocas volcánicas y subvolcánicas y los ortogneises, principalmente, glandulares que están relacionados con la Formación Olló de Sapo. En cuanto a las rocas ígneas hercínicas, se distinguen las rocas plutónicas, constituidas por granitoides biotíticos y leucogranitos que aparecen en forma de plutones, stocks y sills, y las rocas filonianas, que forman diques de distinta composición, potencia y longitud. Algunos de los granitoides biotíticos conforman el volumen batolítico del Sistema Central pueden ser considerados relacionados con materiales básicos mantélicos, con una importante hibridación y contaminación con materiales corticales, y otros pueden ser considerados como de fusión cortical (Aparicio *et al.*, 1975; Castro *et al.*, 1994). Por otro lado, la otra gran extensión granítica que conforma la penillanura salmantino-zamorana está constituida por el grupo de leucogranitos de dos micas, formados por anatexia cortical y relacionados con procesos de metamorfismo regional (Gonzalo *et al.*, 1994).

2.3. HIDROGRAFÍA E HIDROGEOLOGÍA DE CASTILLA Y LEÓN

En el Real Decreto 1/2016 se aprobaron los planes hidrológicos correspondientes a las cuatro Cuencas Hidrográficas en las que se distribuye la superficie de Castilla y León, su normativa de desarrollo, así como la identificación y delimitación de las masas de agua de su ámbito territorial. En el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas de 1986, se recoge la definición de masa de agua subterránea en su artículo 40. Este concepto procede de la transposición Directiva Marco del Agua y define masa de agua subterránea como un volumen claramente diferenciado de aguas subterráneas en un acuífero o acuíferos. Las masas de agua se constituyen como las unidades básicas de gestión de acuerdo con los criterios establecidos en la Directiva Marco del Agua, no obstante, el acuífero es la entidad básica ya que puede ser delimitado físicamente de forma clara y precisa conforme a criterios hidrogeológicos.

Anteriormente a la entrada en vigor de la Directiva Marco del Agua, las unidades de gestión de las aguas subterráneas eran las Unidades Hidrogeológicas. Coincidiendo con la elaboración de

los Planes Hidrológicos de todas las cuencas, se delimitaron las unidades hidrogeológicas, cuyo concepto fue establecido en el Reglamento de la Administración Pública del Agua y la Planificación Hidrológica: “*Por unidad hidrogeológica se entiende uno o varios acuíferos agrupados a efectos de conseguir una racional y eficaz administración del agua*”. Este concepto, aunque obsoleto por su naturaleza jurídica, sigue siendo útil, en el sentido de que muchos estudios, informes, puntos de sondeos hacen referencia a las unidades hidrogeológicas y no a las masas de agua subterránea.

Los criterios de delimitación que se emplearon para definir las unidades hidrogeológicas fueron la litología y estructura, unidad de funcionamiento hidráulico, contrastes de productividad, contrastes de piezometría y la independización-aislamiento de otras unidades, quedando excluido, excepto en algunas ocasiones, la delimitación en base a la divisoria de aguas superficiales. Según estos criterios se delimitaron 22 unidades hidrogeológicas en la Cuenca del Duero, de las cuales 20 están interconectadas hidráulicamente. En la Figura 2.1 se puede ver la localización de las unidades hidrogeológicas. Estas son las unidades que se han considerado en la elaboración de los mapas de predicción de los principales radionucleidos, de dosis indicativa y relativa a los índices de concentración de actividad alfa total y beta total y discusión de distribución en la Cuenca del Duero. Las unidades hidrogeológicas definidas se corresponden con dos sistemas básicos de acuíferos. Por un lado, los acuíferos permeables por porosidad. Se desarrollan sobre materiales sedimentarios de carácter detrítico, como arenas, gravas y conglomerados. Están caracterizados porque su porosidad y permeabilidad depende de la textura del sedimento que da lugar a una permeabilidad por porosidad intergranular. Este tipo de acuíferos se encuentran en la zona de la Cuenca del Duero y en otras depresiones tectónicas como las del Bierzo, la Bureba o la de Amblés, que están formadas por materiales detríticos cenozoicos. También forman parte de este tipo de acuíferos, aunque de menor entidad, los desarrollados en las arenas y conglomerados mesozoicos y en los depósitos pliocuaternarios. Por otro lado, los acuíferos permeables por fisuración o karstificación. Se forman sobre materiales carbonatados mesozoicos, principalmente litologías calizas y dolomíticas, donde la porosidad y permeabilidad es debida a la existencia de grietas y fisuras, tanto de origen mecánico como por procesos de disolución. Los desarrollados sobre estos materiales se sitúan en áreas del borde septentrional y oriental y, presentan una estructura y funcionamiento hidráulico complejo, generalmente plegada y fallada, que puede incluso dar lugar a acuíferos independientes. Sin embargo, los que se encuentran en la zona central de la Cuenca del Duero se caracterizan por presentar un funcionamiento hidráulico más sencillo debido a su desarrollo horizontal. Se debe hacer mención también a los acuíferos formados sobre las calcarenitas cuya permeabilidad se debe, en parte a la porosidad intergranular y en parte, a fisuración o karstificación. Estos últimos se encuentran en algunos pisos mesozoicos de la cordillera Ibérica.

Por otro lado, se consideran zonas sin acuíferos como aquellas áreas donde no existe una acumulación significativa de agua subterránea utilizable a escala regional, o aquellas donde la calidad del agua puede suponer un grave problema para su suministro en la red de abastecimiento o riego. Estas zonas están representadas en la Figura 2.1. Es importante tener en cuenta que, aunque una zona se considere sin acuíferos puede presentar ciertas cantidades de agua en los poros de las rocas o en capas impermeables, pero no en cantidades suficientes para que puedan considerarse significativos. En la Cuenca del Duero estas zonas corresponden a las áreas donde afloran materiales ígneos y metamórficos que solo pueden satisfacer las demandas puntuales a nivel local, así como los marga-yesíferos que pueden además presentar problemas de calidad de las aguas. Además, los depósitos cuaternarios de pequeña extensión, como aluviones, coluviones y piedemonte, suelen constituir pequeños acuíferos que son aprovechados a través de manantiales estacionales que los drenan pero que son de interés limitado por su extensión y escasa potencia.

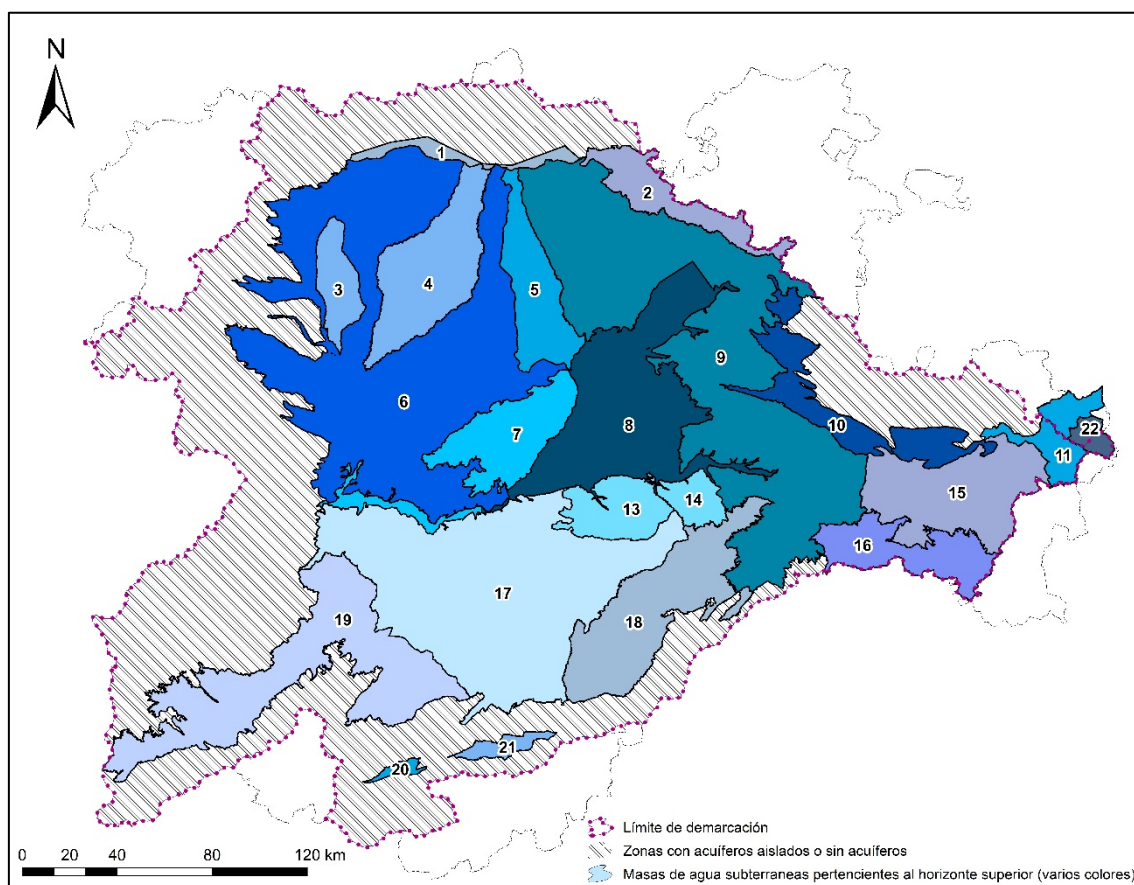


Figura 2.1. Mapa de las unidades hidrogeológicas de la demarcación del Duero.

Tabla 2.1. Identificación de las unidades hidrogeológicas (UH), espesor medio, comportamiento hidrogeológico, transmisividad (T) y caudal (Q). Fuente: Memoria del Mapa Hidrogeológico de Castilla y León.

UH	Denominación	Espesor medio (m)	Comportamiento Hidrogeológico	T (m^2/d)	Q (L/s)
1	La Robla-Guardo	200-300	Libre/Confinado ⁽¹⁾	-	130

2	Quintanilla-Peñahoradada	200-280	Libre/Confinado ⁽¹⁾	200-1300	0.7 pozo 130 sondeo
3	Rañas del Órbigo-Esla	5-8	Libre	10	1-2
4	Rañas del Esla-Cea	5-30	Libre	<10	1-2
5	Rañas del Cea-Carrión	5-30	Libre	-	1-2
6	Región del Esla-Valderaduey	700	Multicapa confinada y semiconfinado	-	10-50
7	Páramos de Torozos	6-8	Libre	-	5-15
8	Región central del Duero	600-1000	Multicapa/confinado	20-40	0.02-1.3
9	Burgos-Aranda	Hasta 3000	Libre/semiconfinado	-	30-40
10	Arlanza-Ucero-Avión	Hasta 500	Libre/semiconfinado	1000-1500	1-10
11	Moncayo-Soria	400-2000	Libre/semiconfinado	-	0.01-0.21
12	Aluviales del Duero y afluentes	3-10	Libre	300-2000	5-15
13	Páramo de Cuéllar	50	Libre	200-1000	14
14	Páramo del Duratón	-	Libre	20-500	30-40
15	Cubeta de Almazán	Hasta 500	Multicapa/semiconfinado	5-100	0.03-1.01
16	Almazán Sur	Hasta 600	Libre	1000-1500	1-20
17	Los Arenales	500-1000 5	Confinado/semiconfinado Libre	Variable 10-100	10-30 1-20
18	Segovia	Hasta 400 (detrítico) 60-100 (calcáreo)	Libre/semiconfinado	5-100 3.2-4257	13.3 20
19	Ciudad Rodrigo-Salamanca	100-300	Confinado/semiconfinado	10-100	1-10
20	Valle del Corneja	160-400	Multicapa	Muy variable	-
21	Valle del Amblés	600-1000	Libre/Confinado ⁽¹⁾	35	0.5-40
22	Queiles-Jalón	8-23 (aluvial) 220-530 (calcáreo)	Libre Libre/Confinado ⁽¹⁾	3500-4000 200-500	50-100

⁽¹⁾ Según zonas

En la Tabla 2.1 se recogen tanto la identificación de las unidades hidrogeológicas y sus respectivos códigos de identificación, como los valores numéricos relativos a los parámetros hidráulicos, transmisividad (T) y caudal (Q), el espesor de las formaciones acuíferas y el comportamiento hidrogeológico. Las unidades hidrogeológicas que corresponden a los acuíferos permeables por porosidad intergranular son los siguientes: Rañas del Órbigo-Esla, Rañas del Esla-Cea, Rañas del Cea-Carrión, Región del Esla-Valderaduey, Región Central del Duero, Burgos-Aranda, Aluviales del Duero, Cubeta de Almazán, Los Arenales, Ciudad Rodrigo-Salamanca, Valle del Corneja y Valle del Amblés. El resto de unidades hidrogeológicas están definidos dentro de los acuíferos permeables por fisuración o karstificación. Por tanto, el conjunto de acuíferos permeables por porosidad representa la mayor importancia, tanto por superficie de afloramiento

(85% de la superficie) como por el volumen de recursos brutos (70% de las aguas subterráneas). Las unidades carbonatadas representan el 11% de la superficie de la demarcación, aunque tienen una gran importancia dado que representan el 30% de los recursos brutos de la demarcación.

Las unidades hidrogeológicas se agrupan según el dominio geológico al que pertenecen. En primer lugar, las unidades que se encuentran en el norte, noroeste y en el borde oriental de la demarcación son, La Robla-Guardo, Quintanilla-Peñahoradada, Cuenca de Almazán, Arlanza-Ucero-Avión, Almansa Sur, Moncayo-Soria y Queiles-Jalón, se desarrollan sobre materiales calcáreos de edad cretácica y jurásica, aunque tanto la unidad Almazán Sur como la de Segovia engloban también acuíferos detrítico porosos de edad cenozoica y cuaternaria. Como se puede observar en la Tabla 2.1, presentan un comportamiento hidrogeológico de carácter libre, aunque algunos pueden considerarse semiconfinados o confinados. Estos acuíferos kársticos se recargan mediante la infiltración del agua procedente de las precipitaciones, por escorrentía y, en caso de que existan acuíferos adyacentes conectados, mediante entrada lateral. En segundo lugar, las unidades Esla-Valderaduey, Burgos-Aranda, Cubeta de Almazán, Los Arenales, Ciudad Rodrigo-Salamanca, Valle del Corneja y Valle del Amblés corresponden a los llamados acuíferos profundos que se desarrollan sobre materiales detríticos cenozoicos. Estos acuíferos están formados por lentejones de arenas englobadas en una matriz limo-arcillosa más o menos semipermeable, con espesores crecientes hacia el centro de la cuenca, que alcanzan una potencia de 2000 m en las proximidades de Burgos y Aranda de Duero. Su comportamiento hidrogeológico funciona como un gran acuífero anisótropo confinado o semiconfinado en según qué zonas. La infiltración del agua procedente de las precipitaciones, a veces retenida por los acuíferos superficiales, así como el retorno de las aguas de riego con aguas superficiales y la entrada lateral a través de otras unidades son los principales mecanismos de recarga. El movimiento de aguas subterráneas fluye desde los bordes al centro de la cuenca gracias al drenaje de los ríos principales, que presentan un encajamiento muy superficial que facilita el flujo vertical en el sistema hidráulico. En el sector centro-oriental de la cuenca se depositan sobre los materiales detríticos una facies margo-yesífera junto con sales de origen evaporítico que, aunque presentan un carácter impermeable, debido su componente arcilloso presentan cierta permeabilidad asociado a procesos kársticos. Sobre una gran zona central se extienden los páramos calcáreos que debido a los procesos erosivos solo tienen interés hidrogeológico en Cuéllar, Duratón y Torozos. Presentan un espesor variable, como puede verse en la Tabla 2.1, y la estructura tabular subhorizontal condiciona su funcionamiento hidráulico, que suele ser en régimen libre con flujo radial, recarga por infiltración y descarga por manantiales kársticos con límites abiertos de tipo isla. Finalmente, las unidades relativas a los depósitos de arenas cuaternarias, aluviales (depósitos actuales y subactuales de los principales ríos, así como los diferentes niveles de terrazas fluviales) y rañas (depósitos mal clasificados de cantos angulosos, arenas, limos y arcillas) que se extienden en la

zona sur de la Cuenca del Duero se caracterizan por constituir acuíferos libres de recarga por infiltración directa y escaso espesor con interés hidrogeológico limitado.

Dentro de los límites de la Comunidad de Castilla y León tienen representación once unidades hidrogeológicas de la Cuenca del Ebro, y aunque suponen menos del 19% de los afloramientos permeables castellanoleonese, ocupan áreas importantes del norte de la provincia de Burgos, así como en las zonas nororiental y suroriental de la provincia de Soria. Estos acuíferos se caracterizan por estar formados por calizas y dolomías de edad jurásica y cretácica, pero también aparecen niveles permeables secundarios en materiales detríticos cenozoicos y cuaternarios, cuya función principal es la de retener el agua de lluvia y drenar los niveles carbonatados sobre los que yacen.

Con la entrada en vigor de la Directiva Marco del Agua, se realizó una caracterización hidrogeológica que permitió definir las masas de agua subterránea a partir de las unidades hidrogeológicas, revelando la existencia de un mayor número de acuíferos significativos que los que habían sido previamente definidos en los estudios para la delimitación de estas unidades hidrogeológicas. Entre estos acuíferos se encuentran tanto formaciones de baja permeabilidad que tienen una importancia local para el abastecimiento a núcleos urbanos como por la existencia de agua superficial o ecosistemas dependientes de las aguas subterráneas.

De acuerdo con el Plan Hidrológico de la Cuenca Hidrográfica del Duero 2022-2027 se identificaron un total de 62 masas de agua en Castilla y León pertenecientes a la demarcación, de las cuales 51 se identifican en el horizonte inferior y 11 en el horizonte superior. La localización de las diferentes masas de agua subterráneas del horizonte puede observar en las Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente (mapas con las masas de agua subterráneas). En el horizonte superior se incluyen masas de agua con un desarrollo vertical inferior a los 60 m. Desde el punto de vista geológico se corresponden con materiales detríticos aluviales, rañas o piedemontes y también con niveles calizos tabulares aislados que reciben el nombre de páramos. El horizonte inferior incluye el resto de masas de agua subterráneas y, en particular, al gran acuífero detrítico complejo que se extiende por la zona central de la cuenca que está parcialmente cubierto por las masas de horizonte superior.

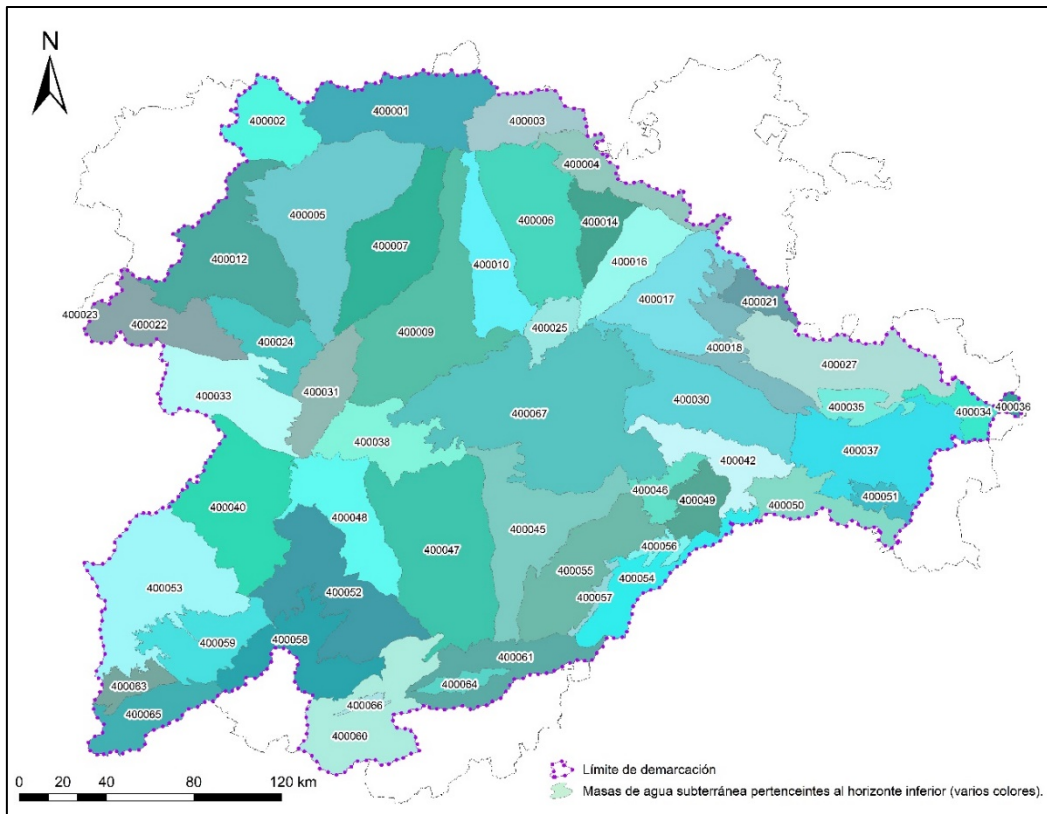


Figura 2.2. Mapa de las masas de agua subterráneas del horizonte inferior de la demarcación del Duero.

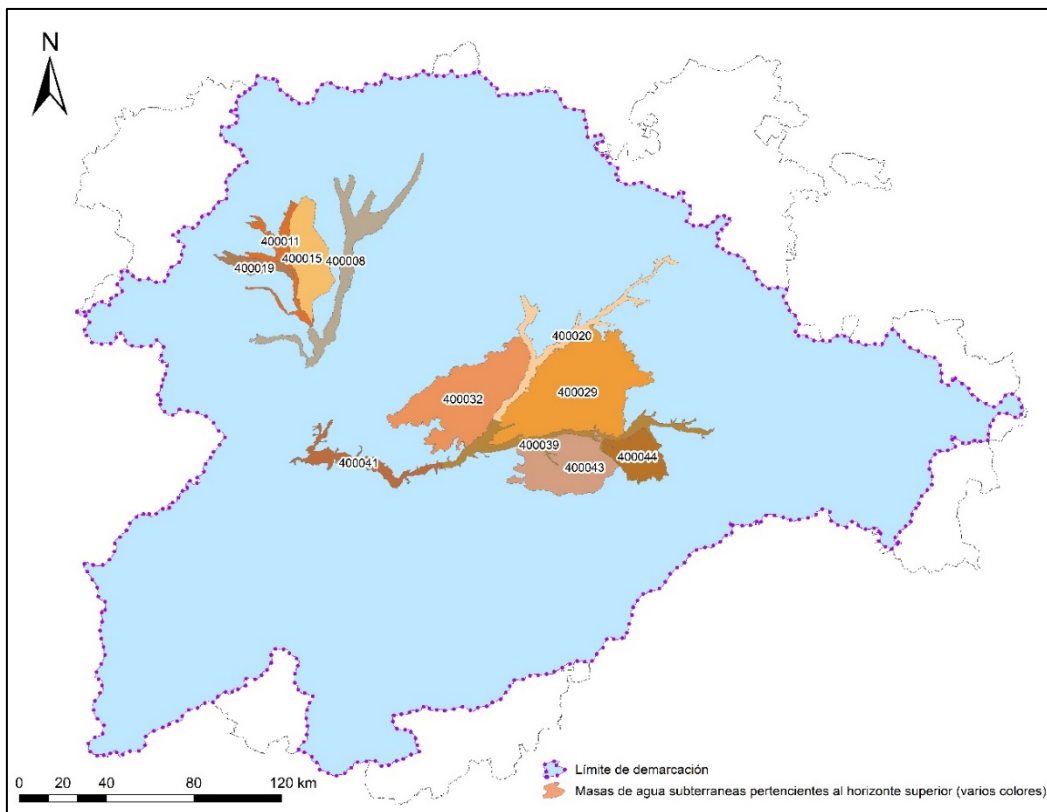


Figura 2.3. Mapa de las masas de agua subterráneas del horizonte superior de la demarcación del Duero.

De acuerdo con el Plan Hidrológico de la Cuenca Hidrográfica del Ebro 2022-2027 se identificaron un total de 27 masas de agua en Castilla y León pertenecientes a la demarcación, pero de las cuales solo se han analizado muestras de agua subterránea pertenecientes a 18 de ellas, que aparecen representadas en la Figura 2.4.

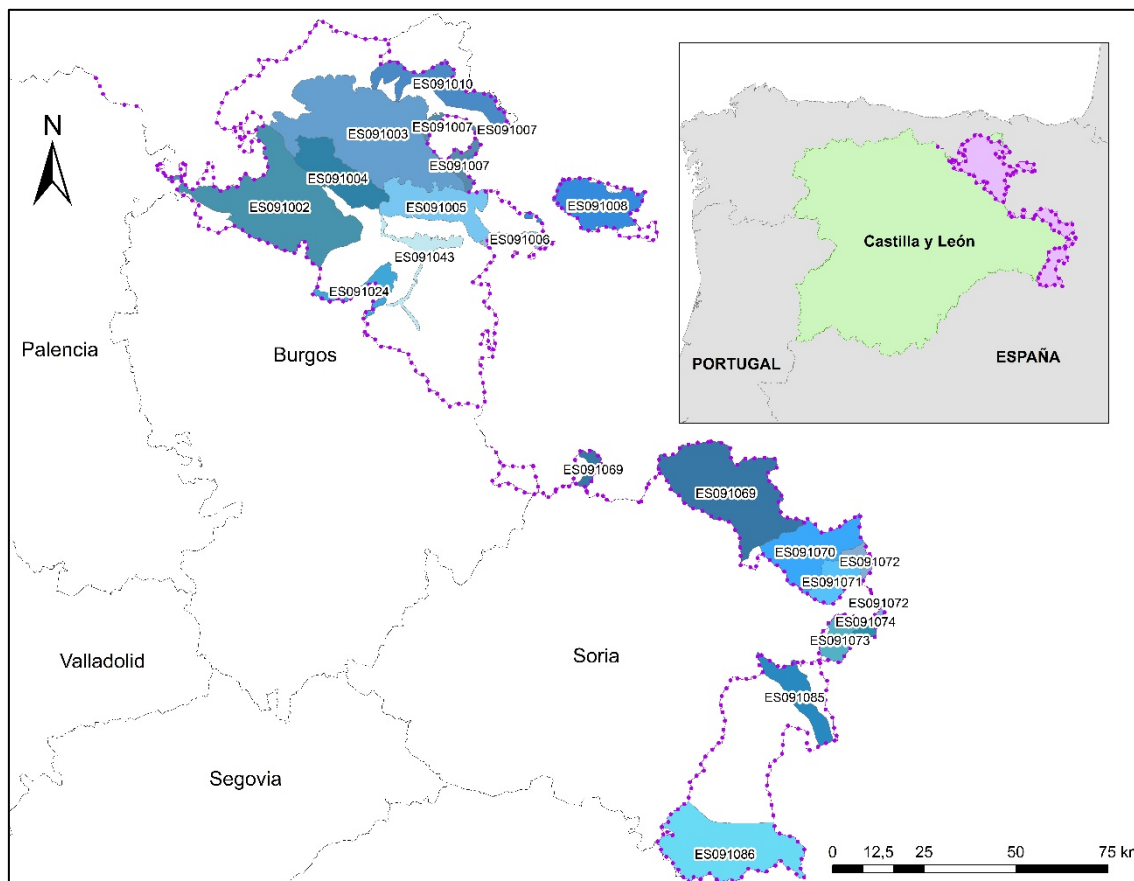


Figura 2.4. Mapa de las masas de agua subterránea pertenecientes a la demarcación del Ebro donde se han analizado captaciones.

Los afloramientos de acuíferos de la Cuenca del Miño-Sil enmarcados dentro de los límites territoriales de la Comunidad de Castilla y León se desarrollan en la región más occidental de la provincia de León. Según el Plan Hidrológico de la Cuenca Hidrográfica del Miño-Sil 2022-2027 estas masas de agua subterráneas son las de la Cuenca del Sil y la de la Cubeta del Bierzo. En la primera, predominan los materiales paleozoicos, como pizarras y grauvacas, y las rocas ígneas pertenecientes al Macizo Hercínico, que conforman la zona Asturoccidental-leonesa. Aunque, por lo general, se trata de masas de agua que se desarrollan sobre materiales de baja permeabilidad, en las zonas de mayor permeabilidad el principal mecanismo de recarga es la infiltración de agua de lluvia. El funcionamiento hidráulico es aún desconocido, pero debido a las características litológicas, es probable que la descarga se realice a través de los manantiales de pequeña entidad y de los principales cauces fluviales. La Cubeta del Bierzo, sin embargo, se sitúa sobre depósitos detríticos cenozoicos como, conglomerados, areniscas y lutitas, que subyacen a los depósitos

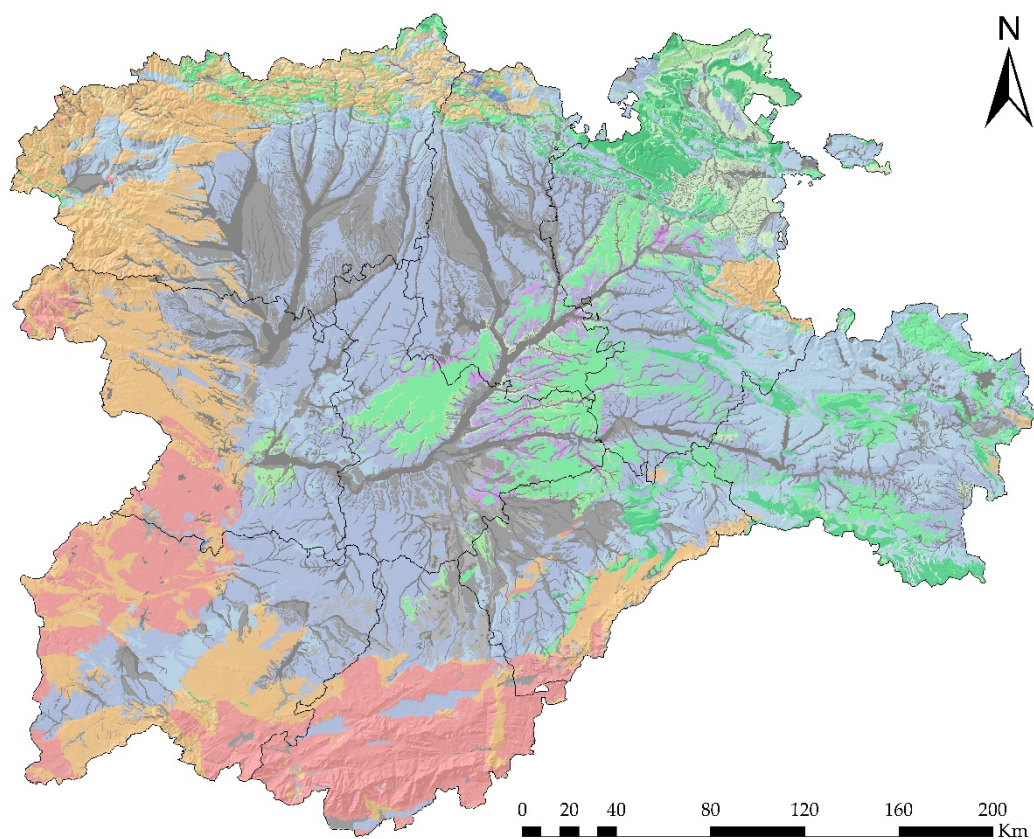
aluviales, glaciares y depósitos de ladera. Estas litologías se encuentran rodeadas por los materiales metamórficos e ígneos de la Cuenca del Sil. Ambas unidades quedan separadas por el contacto entre litologías. Los mecanismos de recarga son principalmente a la infiltración del agua de lluvia, retornos de riego y aportaciones laterales de otras masas contiguas, mientras que la descarga es debida a las extracciones a través de manantiales y hacia los cauces de los ríos.

Estos trabajos técnicos permitieron, a partir de la síntesis de la cartografía geológica disponible, la elaboración de un mapa continuo de la distribución de las masas de agua de España definidas en los programas hidrográficos elaborados a partir de la transposición de la Directiva Marco del Agua. En una primera fase se elaboraron tanto el mapa litoestratigráfico y como el de permeabilidades, que sirvieron de punto de partida para la realización del Mapa Hidrogeológico de España continuo y en formato digital a escala 1:200.000. El valor de permeabilidad asignado a cada unidad litológica cartografiada muestra una escala de cinco posibles valores en función de si es muy alta, alta, media, baja o muy baja, mientras que las distintas litologías se simplifican en siete grandes grupos: carbonatadas, detríticas, detríticas del cuaternario, metadetríticas, ígneas y evaporíticas. La combinación de estas características de permeabilidad asociadas a las litologías da lugar a una clasificación que describe un total de 35 posibles tipos de acuífero, de los cuales 21 tienen representación en el dentro del territorio de Castilla y León, como se muestra en la Figura 2.5.

Para el caso del mapa hidrogeológico, representado en la Figura 2.6, la agrupación se reduce a solo seis posibles tipos de acuífero. Las diferentes unidades litológicas se clasifican en formaciones detríticas permeables, formaciones carbonatadas y formaciones no permeables. En función de la permeabilidad, estas formaciones pueden presentar dos valores: media o alta productividad, en el caso de las formaciones permeables y, de baja permeabilidad o impermeables, en el caso de las no permeables. De acuerdo con esta clasificación, en el mapa hidrogeológico las áreas con colores azules representan los acuíferos porosos, es decir, las formaciones detríticas permeables y, en general, no consolidadas, mientras que las áreas con colores verdes representan las zonas con acuíferos fisurados o kársticos que constituyen las formaciones carbonatadas permeables. Atendiendo a la productividad de las formaciones, los tonos oscuros representan los acuíferos de alta productividad, mientras que los tonos claros representan los acuíferos de productividad media. Las formaciones de baja permeabilidad o impermeables se representan en color marrón: las zonas con una tonalidad oscura son indicativas de formaciones poco permeables o impermeables.

La información cartográfica correspondiente al mapa hidrogeológico y de permeabilidad ha sido facilitada para su utilización, reproducción total o parcial, distribución, comunicación pública o reutilización por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Dada la magnitud

y el alcance del trabajo que da lugar a esta Tesis Doctoral, para la que se han realizado más de 7000 determinaciones de radionucleidos específicos y parámetros de radiactividad en las más de 500 muestras analizadas que están distribuidas por un área de estudio como Castilla y León, la síntesis cartográfica realizada por el IGME para la elaboración del mapa hidrogeológico ha sido fundamental para simplificar y esclarecer la interpretación de los resultados obtenidos. Estos estudios están orientados a mejorar no solo el conocimiento sobre la distribución de los radionucleidos naturales en las aguas subterráneas, sino también para que sean tenidos en cuenta a la hora de planificar tanto el control de la radiactividad como la gestión de las aguas destinadas a consumo humano, reduciendo los riesgos para la salud pública asociados a las radiaciones ionizantes.



Leyenda		
Carbonatadas - Muy baja	Detríticas - Media	Metadetríticas - Muy baja
Carbonatada - Baja	Detríticas - Alta	Metadetríticas - Media
Carbonatada - Media	Evaporíticas - Baja	Cuaternarias - Baja
Carbonatada - Alta	Volcánicas - Baja	Cuaternarias - Muy baja
Carbonatada - Muy alta	Ígneas - Muy baja	Cuaternarias - Media
Detríticas - Muy baja	Ígneas - Baja	Cuaternarias - Alta
Detríticas - Baja	Metadetríticas - Baja	Cuaternarias - Muy alta

Figura 2.5. Mapa de permeabilidades de Castilla y León.

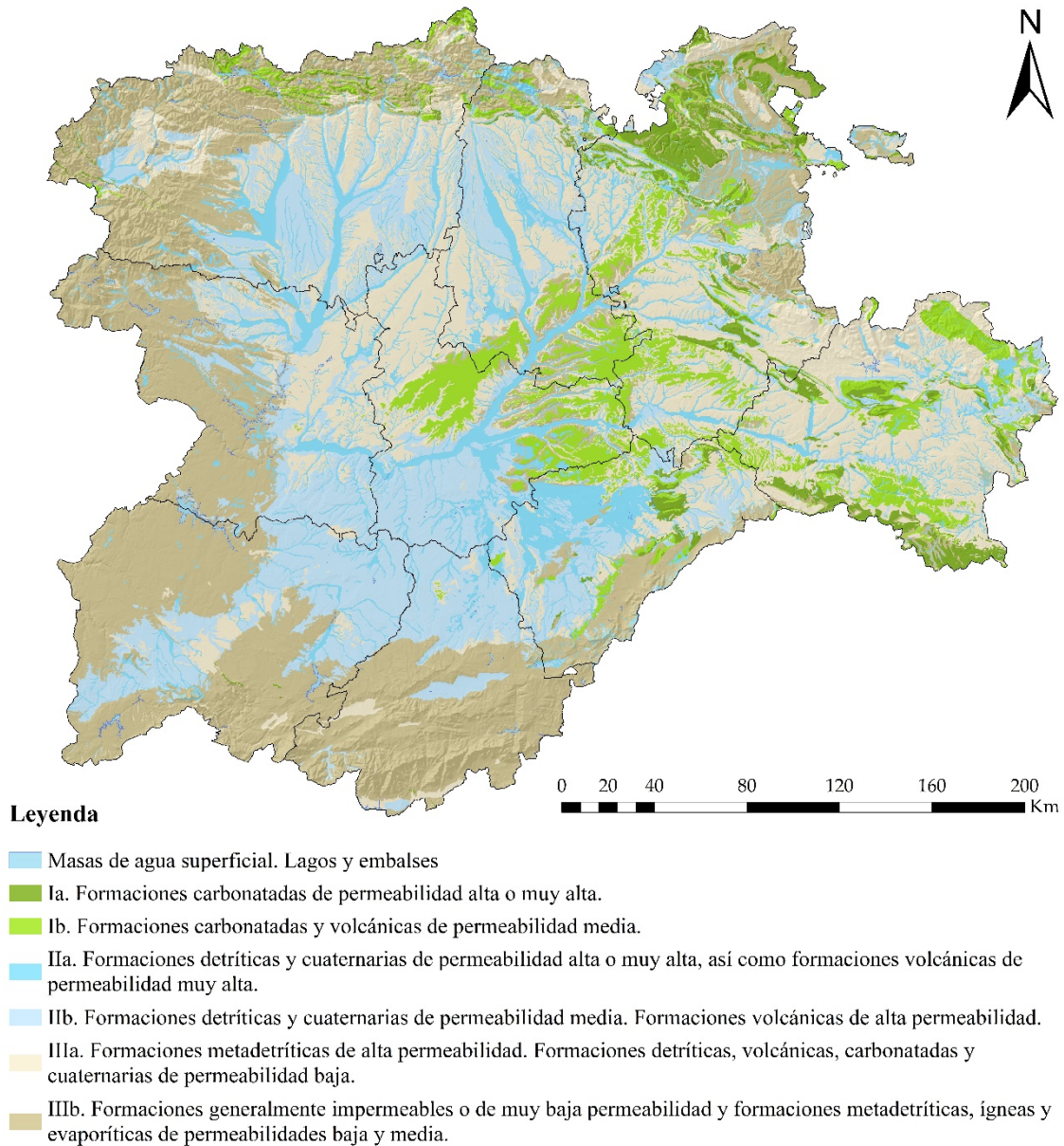


Figura 2.6. Mapa hidrogeológico de Castilla y León.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ITACYL-AEMET. 2013. *Atlas Agroclimático de Castilla y León*. Disponible: <http://atlas.itacyl.es>.

SIEMCALSA. 1997. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000*; Valladolid, Spain.

Julivert, M.; Fontboté, J. M.; Ribeiro, A.; Conde, L. 1972. *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E. 1: 1.000.000*. ITGE. 113 p.

- Julivert, M. 1971. L'évolution structurale de l'arc asturien. In: *Histoire Structurale du Golfe de Gascogne*. Techinp, París.
- Alloway, B.J. 2013. Chapter 26 Uranium, In: Alloway, B.J. (Ed.). *Heavy metals in soils*, 656-577, Springer, Netherlands.
- Aparicio, A.; Barrera, J. L.; Carballo y Ortega, J. M.; Peinado, M.; Tinao Alcocer, J.M. 1975. Los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central Español .Colección Memorias. IGME. 88, 145.
- Castro, A.; Moreno Ventas, I.; De la Rosa, J. D. 1994. Rocas plutónicas híbridas y mecanismos de hibridación en el Macizo Ibérico Hercínico. *Boletín Geológico y Minero*, 105, 3, 63-83.
- Gonzalo Corral, J. C.; López Plaza, M.; Domínguez Vadillo, A.; López Moro, J. 1994. Las anatexitas del Domo del Tormes y su significado litoestratigráfico (Prov. de Salamanca y Zamora). *Boletín Geológico y Minero*, 105, 4, 75-89.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 327, 1-73.
- Junta de Castilla y León. 1995. *Memoria y mapa hidrogeológico, escala 1:500.000*.
- Confedereación Hidrogáfica del Duero. 2022. *Memoria de Plan Hidrológico de la parte española de la Demarcación Hidrográfica del Duero. Revisión de tercer ciclo (2022-2027)*.
- Confedereación Hidrogáfica del Ebro. 2022. *Memoria de Plan Hidrológico de la parte española de la Demarcación Hidrográfica del Ebro. Revisión de tercer ciclo (2022-2027)*.
- Confedereación Hidrogáfica del Miño-Sil. 2022. *Memoria de Plan Hidrológico de la parte española de la Demarcación Hidrográfica del Miño-Sil. Revisión de tercer ciclo (2022-2027)*.
- del Pozo Gómez, M. 2009. *Mapa Litoestratigráfico, de Permeabilidad e Hidrogeológico de España Continuo en formato digital a Escala 1:200.000*. Convenio de Colaboración Entre el Ministerio de Medio Ambiente y el Instituto Geológico y Minero de España para la Realización de Trabajos Técnicos en Relación con la Aplicación de la Directiva Marco del Agua en Materia de Agua Subterránea; IGME. Madrid, España.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

Desde enero de 2017, cuando se puso en marcha el programa de caracterización radiológica de las aguas subterráneas destinadas al consumo humano de Castilla y León, hasta diciembre de 2022, última campaña finalizada, se han muestreado un total de 538 muestras de agua, procedentes tanto de pozos entubados y manantiales como de red de abastecimiento, caracterizándose un total de 429 captaciones de agua subterránea diferentes distribuidas por todo el territorio de Castilla y León. Las muestras procedentes de puntos de red de abastecimiento analizadas hasta la fecha han sido excepcionales y, por tanto, escasas en número. Por este motivo no se han tenido en consideración en los trabajos científicos que se han publicado hasta la fecha y que dan forma esta Tesis Doctoral. Las muestras de agua fueron tomadas por los inspectores de sanidad del servicio oficial de farmacéuticos del Servicio de Sanidad Ambiental, de la Dirección General de Salud Pública de la Junta de Castilla y León. Fueron, por lo general, recogidas un día antes de su llegada a nuestro laboratorio para su análisis, en tres garrafas de 10 L o en seis garrafas de 5 L. Una vez en nuestro laboratorio, con un equipo multiparamétrico calibrado, modelo HI991300 (Hannah Instruments), se midió la conductividad eléctrica y pH, y posteriormente se añadió 1 mL/L de HNO₃ concentrado (70%) de grado analítico como tratamiento para su adecuada conservación. La localización de las captaciones de agua subterráneas caracterizadas radiológicamente se muestra en el mapa de la Figura 3.1. Atendiendo a la demarcación hidrográfica, la mayoría de las captaciones (357) se ubican dentro de los límites de la Confederación Hidrográfica del Duero, lo que supone más del 83% del total. El resto de las captaciones pertenecen a la Confederación Hidrográfica del Ebro (58), a la Confederación Hidrográfica del Tago (8) y a la Confederación Hidrográfica del Miño-Sil (6).

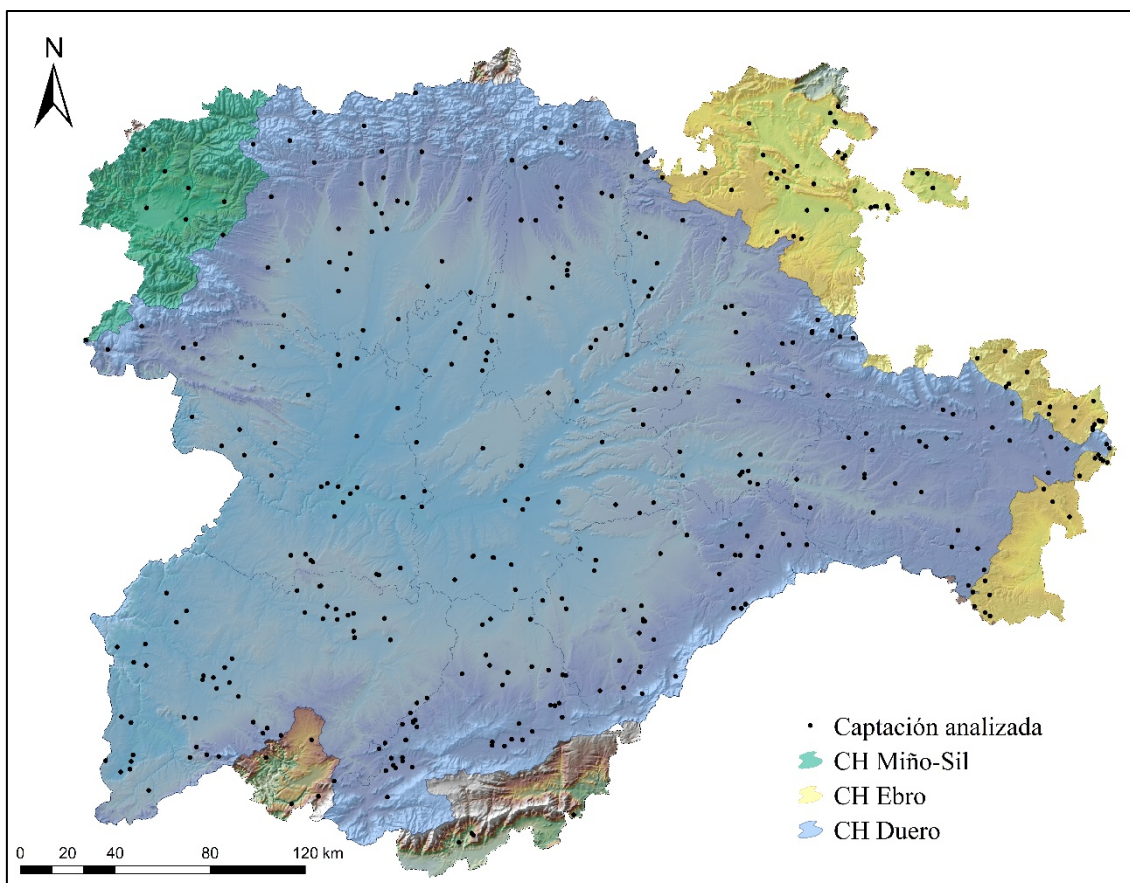


Figura 3.1. Distribución geográfica de las captaciones de agua subterránea que se han caracterizado en este trabajo en las tres principales confederaciones hidrográficas (CH).

3.2. MÉTODOS

En este capítulo se presentan todas las técnicas utilizadas y los métodos que se han aplicado en la preparación de las fuentes de medida para la caracterización radiológica de las muestras. También se describen los sistemas de medida empleados para la detección de la radiación de las fuentes. Los datos obtenidos se han georreferenciado para poder hacer uso de los sistemas de información geográfica, lo cual ha permitido no solo la gestión, administración y representación de los mismos, sino también la aplicación de técnicas de análisis geoestadístico y de interpolación para la elaboración de mapas de predicción y el estudio de la autocorrelación espacial para comprender la distribución de los niveles de radiactividad en la región. Los métodos de preparación y las técnicas de medida utilizados en este trabajo para la caracterización de las muestras garantizan el cumplimiento de las especificaciones técnicas establecidas en la normativa vigente (RD 314/2016). Nuestro laboratorio, que cuenta con una dilatada experiencia en materia de vigilancia radiológica ambiental, está habituado y especializado en la medida de muestras que presentan niveles de radiactividad muy bajos, próximos al fondo ambiental. Tanto los métodos de preparación como las técnicas empleadas para la determinación de la actividad de los radionucleidos de interés se han utilizado también en los ejercicios de intercomparación que

periódicamente se organizan desde instituciones reconocidas a nivel nacional, como el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), como a nivel internacional, por ejemplo la IARMA (*International Atomic Reference Material Agency*), el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA, *International Atomic Energy Agency*) o el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea (JRC-EC, *European Commission's Joint Research Centre*), donde se han obtenido resultados satisfactorios. Consecuentemente, la metodología implementada en los programas de vigilancia radiológica que se llevan a cabo en el LRI-D son capaces de cuantificar concentraciones de actividad que son, incluso, inferiores a los límites de detección para la determinación de la radiactividad en aguas de consumo recogidos en la Tabla C del anexo A del Real Decreto 314/2016, de 30 de julio.

La preparación de las fuentes de medida se inicia tan pronto como las muestras de agua son recibidas en el laboratorio una vez que se ha medido de conductividad y se ha aplicado el tratamiento de conservación.

3.2.1. Determinación de la concentración de actividad del ^{210}Po mediante espectrometría α

El único radionucleido natural de interés presente en las muestras de agua analizadas que no se puede determinar mediante el uso de la espectrometría γ es el ^{210}Po , ya que se trata de un emisor α puro con una energía $E_{\alpha} = 5304,33(7)$ keV y una probabilidad $I = 99,99876(4)$ % (LNHB, 2020).

Dado que se pretende determinar la concentración de actividad de ^{210}Po que no procede de la desintegración del ^{210}Pb disuelto en el agua, con el objetivo de reducir el efecto del crecimiento del ^{210}Po a partir de la concentración de actividad de ^{210}Pb presente en el agua, es el primer procedimiento que abordamos en el laboratorio para la caracterización radiológica de las muestras de agua. Para su determinación se lleva a cabo la separación radioquímica y se mide en un sistema de espectrometría α .

3.2.1.1. *Diseño de experimentos de espectrometría α con detector tipo PIPS*

La espectrometría α es una técnica, por lo general monoelemental, que consiste en la detección de las emisiones de las partículas α de los radionucleidos contenidos en la fuente analizada, que proporciona información de su energía E_{α} . La calificación de dicha técnica como monoelemental es una consecuencia de los requisitos que impone la técnica de medida a la fuente en su preparación. Debido a la baja capacidad de penetración de las partículas α , unos pocos cm en aire y micras en materiales sólidos y líquidos, las fuentes de medida deben contener los emisores α en un sustrato de muy pequeño espesor. Normalmente, para satisfacer esta condición

se requiere seguir rigurosos procedimientos de preparación de las fuentes previos a la medida para reducir, por un lado, la masa del depósito, y por otro, para separar químicamente distintos elementos con radionucleidos emisores α que podrían producir solapamientos severos entre sus emisiones y la del radionucleido o radionucleidos de interés.

Debido a sus características, se suelen utilizar detectores de tipo semiconductor y con composición de silicio en sus distintas variedades de fabricación (*Passivated Implanted Planar Silicon, Silicon Surface Barrier...*). Estos detectores presentan alta resolución y una buena eficiencia intrínseca si su zona sensible (*región libre de cargas*) es suficiente para absorber completamente las partículas de la radiación. Esto se consigue polarizando inversamente el detector con una tensión adecuada (en nuestro caso +40 V). Por otro lado, su zona muerta (*ventana*) debe ser muy delgada para evitar al máximo la pérdida de energía de esas mismas partículas antes de alcanzar la zona sensible. Por la interacción de las partículas α en ese volumen sensible, mediante ionización se generan cierto número de cargas que son colectadas mediante el campo eléctrico y que conforman en conjunto la señal producida. Cuanto mayor es la energía absorbida, mayor es el número de cargas, y, por tanto, mayor la intensidad del pulso producido (mayor altura del pulso en unidades de voltaje).

Siendo la *resolución* un factor importante en esta técnica, todos aquellos aspectos de la medida que afecten a la absorción de la energía de las partículas α son indeseables, ya que ensancharán los picos de emisión de energía que se conforman en el espectro. En la Figura 3.2 se representa las regiones que conducen a la pérdida de energía de las partículas α en su recorrido hasta el área de detección. En primer lugar, la partícula α pierde energía en su recorrido al atravesar e interactuar con el sustrato depositado en la geometría de la fuente de medida, por lo que es necesario que el espesor sea el menor posible siempre y cuando contenga una cantidad suficiente del analito original de la muestra. En segundo lugar, es fundamental garantizar que el ángulo sólido sea el máximo posible, dado que a medida que se reduce la distancia entre la fuente de medida y el detector aumenta la oblicuidad de las trayectorias, la pérdida de energía y de resolución. Y en tercer lugar, se debe regular el volumen de aire existente en la cámara del detector manteniendo un nivel de vacío adecuado, de aproximadamente 10 mTorr, con ayuda de una bomba de vacío.

Otro factor importante de la detección es la *eficiencia absoluta*, que normalmente aumenta en detrimento de la resolución. Asumiendo que la eficiencia intrínseca (número de señales producidas divididas por el número de partículas que llegan al detector) es cercana al 100% y casi constante para cualquier energía (excepto que la zona libre de cargas no sea suficiente para absorber completamente las partículas), mejorar la eficiencia absoluta supone aumentar la eficiencia geométrica (ángulo sólido, o número de partículas que llegan al detector dividido por

el número de partículas emitidas). Sin embargo, al acercar la fuente al detector para ganar eficiencia geométrica (mayor ángulo sólido), las partículas cruzan tanto la zona muerta como el sustrato de la fuente con mayor oblicuidad y así pierden algo más de su energía. Por tanto, la resolución suele empeorar con menores distancias fuente-detector.

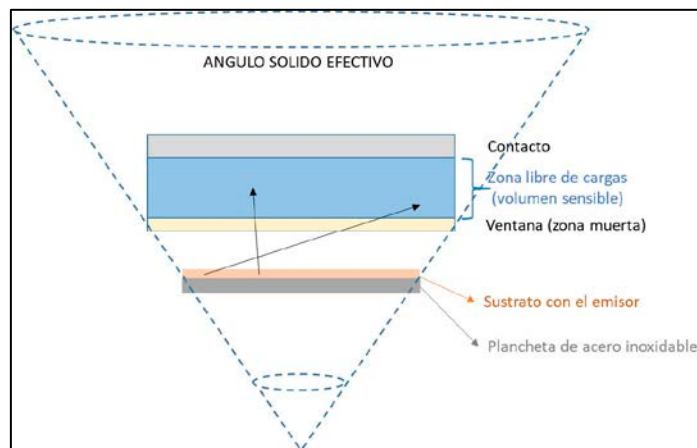


Figura 3.2. Disposición esquemática de la geometría fuente de medida-detector en una cámara del sistema de espectrometría α .

Para determinar la eficiencia del detector se utiliza la medida de una fuente sólida de referencia de ^{233}U , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am (MRC2009-039, CIEMAT), que permite estimar tanto el rendimiento químico del procedimiento de preparación como valorar la estabilidad del sistema de detección. La eficiencia de la medida depende de las características particulares de cada fuente, por lo que en la preparación de las fuentes se traza la muestra tratada con una disolución patrón de ^{232}U .

El fondo suele ser muy bajo en la espectrometría α , siempre que el sistema detector está optimizado, mejorando la sensibilidad de la técnica para la determinación de bajos niveles de actividad. Este hecho facilita en gran medida el análisis de los espectros. Sin embargo, la asimetría característica hacia bajas energías de los picos de un espectro α , debido fundamentalmente a los procesos de absorción de energía, hace algo más compleja la descripción de la forma de dichos picos y consecuentemente el análisis si las emisiones α de distintos isótopos se presentan muy solapadas debido a la similitud de sus energías E_{α} .

3.2.1.2. Procedimiento de preparación de fuentes de medida para la determinación de la actividad del ^{210}Po

Con el objetivo de determinar la concentración de actividad del ^{210}Po , radionucleidos de interés para el cálculo de la dosis indicativa según lo establece la normativa vigente, se añadió al catálogo de métodos del laboratorio el procedimiento de separación radioquímica por autodeposición (Flynn, 1968; Fernández *et al.*, 2012). El procedimiento consiste, en términos

generales, en la separación radioquímica del ^{210}Po mediante su precipitación junto con el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y su autodeposición sobre un disco pulido de plata con 25,4 mm de diámetro, manufacturadas por Triskem International. El procedimiento de preparación de las fuentes de ^{210}Po para su medida por espectrometría α se ha realizado de acuerdo con los siguientes pasos:

1. Para cada una de las muestras, se toma 1 L de muestra, y se filtra mediante el uso de un matraz kitasato con un filtro de fibra de vidrio (AP4004705, Merck Millipore Ltd.).
2. El volumen de muestra filtrado se transfiere a un vaso de precipitado, se añade un imán y se coloca sobre una placa calefactora con agitación a una temperatura de 60°C .
3. Con el fin de evaluar el rendimiento químico del procedimiento de separación, se añaden con pipeta automática Nichipet EX-II (10-100 μL) 20 μL de disolución patrón de ^{209}Po , con referencia SRM 4326a (AREVA).
4. Una vez que la muestra está templada, se añaden: 1 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 20 mg/mL y 10 gotas de fenolftaleína.
5. Para provocar la precipitación del polonio y los actínidos con el hierro, se incrementa el pH hasta 9, añadiendo NH_3 concentrado (30%) con pipeta Pasteur hasta que se observa el viraje de la disolución a un color anaranjado debido al $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
6. Se deja reposar la preparación entre 6 y 24 horas para que precipiten los actínidos y se depositen en el fondo del vaso de precipitado. Para reducir el volumen, se sifona el sobrenadante cuidadosamente tratando de no arrastrar el precipitado.
7. Para recuperar el precipitado, la suspensión y los lavados de NH_3 0,16 M se transfieren a tubos de centrifuga de 50 mL y se centrifuga a 4000 rpm durante 5-10 minutos.
8. Los tubos de centrifuga con el depósito se secan al baño María, con la placa calefactora a unos $60\text{-}70^\circ\text{C}$ durante unas 2-3 horas, hasta que el precipitado adquiera un aspecto mate y comience a agrietarse debido a la falta de humedad.
9. A cada muestra contenida en el tubo de centrifuga se añade 10 mL de HCl concentrado (38%) para disolver el precipitado y se transfiere la disolución a un vaso de precipitado de 250 mL donde se vaya a realizar la autodeposición. El tubo se lava con otros 10 mL de HCl 38% y se transfiere al vaso de precipitado.
10. El contenido del vaso de precipitado se lleva a sequedad durante, aproximadamente 8-10 horas, en placa calefactora a 50°C . Una vez finalizado el proceso, quedará un depósito sólido marrón adherido al fondo del vaso de precipitado.
11. En una placa calefactora con agitación a 60°C , se coloca en el fondo del vaso una plancheta de plata, y sin que choque con ella, un imán, y se añade 50 mL de HCl 1,5M.
12. Una vez que se haya disuelto el depósito adherido al fondo del vaso de precipitado, quedará una disolución amarillenta, entonces se debe añadir 250 mg de ácido ascórbico para que el color cambie a transparente, y ha de mantenerse así durante las 4 horas que dura la

autodeposición. En caso de que amarilleé, se debe añadir ácido ascórbico. Se tapa con un vidrio de reloj para evitar pérdidas por evaporación.

13. Una vez terminada la autodeposición, se lava la plancheta con agua desionizada, se retira la humedad de la parte trasera con papel y se deja secar al aire.

14. Para evitar la contaminación debida a la dispersión del polonio desde la fuente hasta la cámara del detector, las fuentes se colocan en un *spinner* durante 20 segundos a 3500 rpm y se cubren con una fina película de VYNS, una mezcla de cloruro de polivinilo (PVC) y acetato de polivinilo (PVA).

3.2.1.3. Medida y análisis del ^{210}Po

Las fuentes preparadas para la determinación de la concentración de actividad del ^{210}Po se han medido durante 400.000 segundos con detectores de semiconductor de tipo PIPS con un área activa de 450 mm², modelo Ortec BR-SNA-450-100, que se encuentran alojados en un sistema espectrométrico Canberra A450-18 AM con electrónica analógica. Contiene preamplificadores y amplificadores de bajo ruido, que a su vez están acoplados a un analizador multicanal Ortec 920E EtherNIM 16-input (Figura 3.3). Tanto la adquisición de espectros como la gestión del hardware se han realizado con la herramienta *MCA Maestro Emulator* y *Alpha-Vision*, ambos de Ortec. Para el cálculo de la concentración de actividad original de ^{210}Po , se corrigieron los resultados obtenidos del análisis de los espectros α con la concentración de actividad determinada de ^{210}Pb del análisis de los espectros γ .

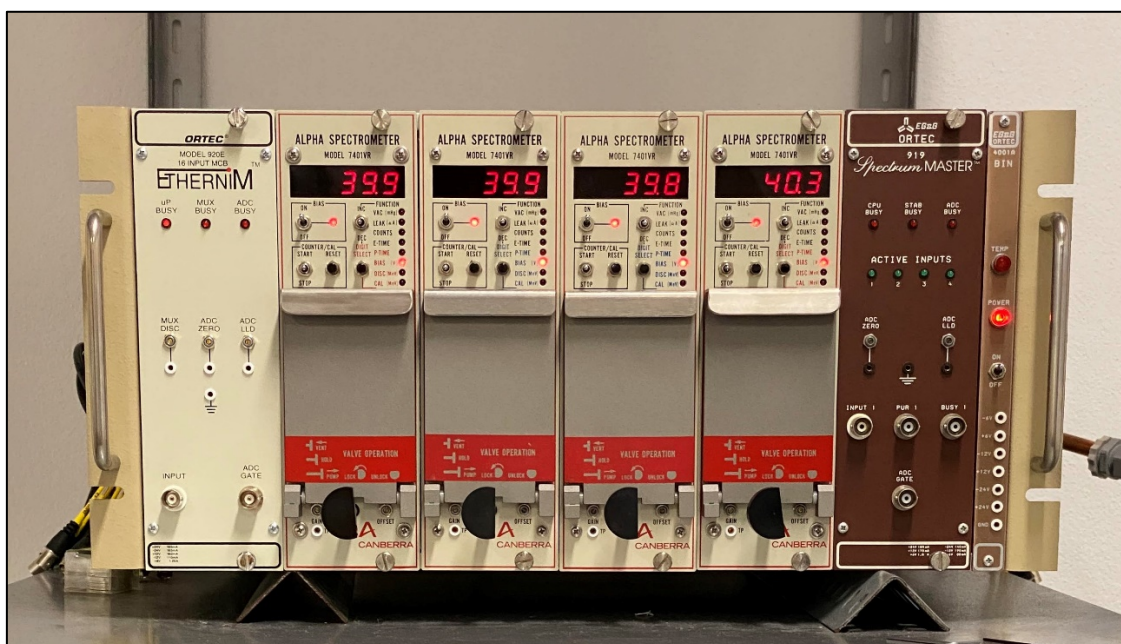


Figura 3.3. Sistema de espectrometría α utilizado para la medida de fuentes de ^{210}Po .

Dado que el fondo en la espectrometría α es prácticamente nulo en ausencia de contaminación procedente de las fuentes de medida, los límites de detección han sido muy bajos: la actividad mínima detectable (*amd*) para las fuentes de ^{210}Po variaron entre 0,11 y 6,20 mBq/L.

3.2.2. Determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total

De acuerdo con lo establecido en la Directiva del Consejo 51/2013 EURATOM, “*los Estados miembros podrán recurrir a estrategias fiables de detección para indicar la presencia de radiactividad en las aguas destinadas al consumo humano*”. Los Estados miembros, como sucede en el caso de España, pueden adoptar el uso de los índices de actividad alfa total y beta total para controlar el valor del indicador paramétrico de dosis indicativa. La metodología establecida en el Real Decreto 314/2016 indica que en caso de que la concentración de actividad alfa total sea inferior o igual a 0,1 Bq/L y la concentración de actividad beta total sea inferior o igual a 1,0 Bq/L, se puede considerar que la dosis indicativa es inferior o igual a 0.1 mSv/año y, por tanto, no suponen un riesgo para la salud. Sin embargo, si cualquiera de estos dos niveles de cribado o ambos fuera superados, entonces se deberá realizar la determinación de la concentración de actividad primero de los radionucleidos naturales, y en caso de que no justificasen estos valores de actividad alfa total y beta total, después los artificiales. En este caso, se calculará la dosis indicativa a partir de las concentraciones de actividad obtenidas de todos los radionucleidos detectados. Por tanto, es fundamental que los métodos utilizados para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total (a_α y a_β , respectivamente) proporcionen resultados representativos del contenido radiactivo de las muestras analizadas, garantizando que la autoridad competente lleve a cabo una toma de decisiones eficaz. El uso de esta estrategia de cribado presenta algunas ventajas importantes; por un lado, minimiza el número de análisis específicos y es más asequible en términos presupuestarios y en cuanto a recursos técnicos.

No obstante, los métodos utilizados para las determinaciones de a_α y a_β no suelen estar exentos de inconvenientes técnicos que, cuando no se abordan y resuelven adecuadamente, arrojan resultados no representativos de los niveles reales de radiactividad natural de las muestras de agua potable. Por lo tanto, esto puede llevar a las autoridades a tomar decisiones equivocadas que den lugar a costes adicionales e innecesarios. La falta de fiabilidad de estos métodos se ha señalado, por ejemplo, en ejercicios de intercomparación entre laboratorios llevadas a cabo por el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea (Jobbágy *et al.*, 2015), lo que pone de relieve la necesidad de mejorar los métodos ya establecidos y aplicados en muchos laboratorios de rutina. Se utilizan principalmente dos métodos sencillos. Debido a su simplicidad y rápida

preparación de la fuente, el más ampliamente implementado en los laboratorios es el método de deposición de una capa delgada (ISO 10704, 2019). Este método consiste en tomar una alícuota de muestra de agua y evaporar hasta sequedad total, produciendo una masa residual en la plancheta de medida. Después de la preparación, la fuente depositada se mide directamente en un contador proporcional. Para el cálculo de la eficiencia, este método suele considerar la preparación de fuentes teóricas sintéticas con el objetivo de construir curvas de eficiencia teórica frente a masa de residuo, a las que se les añaden patrones de radionucleidos artificiales como ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{90}Sr o ^{137}Cs (Ruano Sánchez *et al.*, 2013; Corbacho *et al.*, 2016). Sin embargo, el rango de energía de emisión de estos radionucleidos no coincide con los que se producen de forma natural. Una observación a tener en cuenta cuando se considera este método es la gran influencia que tienen tanto las propiedades fisicoquímicas de la fuente como la energía de las partículas emitidas por los radionucleidos en las muestras de agua. Por lo tanto, la elección del radionucleido de la disolución patrón y de las matrices para la calibración de la eficiencia es un punto determinante. Otro método disponible para obtener los índices a_α y a_β es el recuento por centelleo líquido (*LSC, Liquid Scintillation Counting*), que permite una determinación rápida y sencilla (Todorovic *et al.*, 2012). La preparación de la fuente es muy sencilla, se basa en la mezcla de un volumen dado de muestra en un vial que contiene previamente una cantidad específica de cóctel de centelleo y en su posterior medida directa en contador de centelleo líquido (ISO 11704, 2018). Aunque este método es menos dependiente de la energía de las partículas que el anterior, para la determinación de actividades próximas al fondo ambiental requieren de un espectrómetro de centelleo de fondo ultrabajo que solo es asequible para laboratorios dedicados medidas de muy baja actividad y que, normalmente, cuentan con una gran experiencia.

Sobre esta base, uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido encontrar un método sencillo y fiable que proporcione unos valores de los índices a_α y a_β que sean comparables y representativos del contenido de radiactividad natural presente en las aguas destinadas al consumo humano. Para ello se han implementado una serie de mejoras en el método de deposición de capa fina, obteniéndose resultados muy satisfactorios tanto en el proceso de validación interna como en los ejercicios de intercomparación entre laboratorios a nivel nacional y europeo.

3.2.2.1. *Procedimiento de preparación de fuentes para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total*

El método implementado en nuestro laboratorio para la determinación de los índices a_α y a_β para muestras de agua potable ha sido publicado en Borrego-Alonso *et al.*, 2023. El método consiste en la evaporación de un volumen de alícuota de la muestra de agua que varía en función

de la conductividad eléctrica de la muestra y que se calcula para obtener una masa de residuo sólido óptimo en la plancheta. Partiendo de un volumen ajustado para cada muestra, las fuentes se evaporan suavemente, por debajo de 90°C, hasta alcanzar aproximadamente 10-20 mL. Para comprobar la reproducibilidad del procedimiento de preparación se evaporan un total de 6 réplicas por cada muestra, de las cuales tres son fuentes de interés y tres son fuentes marcadas. Antes de transferir estos volúmenes concentrados a la geometría de medida, que son planchetas de acero inoxidable estriadas de 26 cm², se añaden en tres de ellas tres disoluciones calibradas diferentes: una con uranio natural (P560/LM/RN/3756, CIEMAT), una segunda con ⁹⁰Sr/⁹⁰Y (FRC-2020-00606, CIEMAT) y una tercera, bien con ²³³U (FRC-2019-00576) o con una disolución de uranio natural libre de emisores beta. Estas réplicas marcadas permiten la estimación directa y específica para cada muestra de la eficiencia alfa y beta y del *crossstalk* tanto la beta en alfa como el alfa en beta. De esta manera, se utilizan para la calibración en eficiencia matrices idénticas, lo que minimiza el efecto que tendría cualquier cambio en la composición química entre la fuente marcada y la fuente de interés. Además, los intervalos de energía de las partículas α y de los electrones β de la disolución patrón utilizada para la determinación de la eficiencia coinciden con el rango de energías de los principales radionucleidos presentes en las muestras analizadas, lo que aumenta significativamente la fiabilidad de los resultados. Por otro lado, la réplica marcada con ⁹⁰Sr/⁹⁰Y nos proporciona también un valor de eficiencia que nos permite calcular, una vez conocida la concentración de actividad de ⁴⁰K por espectrometría γ , la contribución en cuentas del ⁴⁰K sobre el total del contaje beta. Una vez se han marcado las tres planchetas, se transfieren los volúmenes concentrados a sus correspondientes planchetas y se finaliza la evaporación bajo una red de lámparas de luz infrarroja a unos 60°C durante 2-3 horas (Figura 3.4).



Figura 3.4. Evaporación de las fuentes bajo red de lámparas de luz infrarroja para la medida de los índices de actividad alfa total y beta total.

El depósito de residuo sólido obtenido queda distribuido de manera fina y homogénea sobre la superficie de la plancheta. En el Capítulo 4 (Borrego-Alonso *et al.*, 2023) se presentará con detalle las diferentes fases de la optimización del método, los resultados obtenidos, la validación interna y externa de los mismos y las conclusiones alcanzadas

3.2.2.2. Diseño del equipo de medida y análisis de los contajes totales

La medida de los índices a_α y a_β se han llevado a cabo en un contador proporcional de flujo de gas modelo LB770 de Berthold Technologies (Figura 3.5). Este equipo cuenta con 10 detectores distribuidos en dos filas de 5 detectores cada una, presenta una geometría cilíndrica coaxial con un diámetro de 60 mm y una altura aproximada de 8 mm. El ánodo está constituido por un filamento metálico muy fino (hilo de tungsteno de 50 μm) dispuesto de forma axial a lo largo de un tubo hueco (cátodo) que constituye el cuerpo del detector y está formado por una capa de 2 mm de cobre. Los ánodos están sujetos por ambos extremos mediante unos soportes de Teflón. A través de un condensador de alto voltaje, las cargas creadas entorno al ánodo se transmiten a un preamplificador LB 2025. Con el objetivo de reducir las interferencias producidas por el ruido electrónico tiene acoplado un preamplificador que está, a su vez, conectado a un amplificador que incrementa la altura de la señal de pulso recibida proporcionalmente a la carga liberada. El equipo cuenta con un suministro de flujo continuo de gas tipo P-10, compuesto por un 90% de argón y un 10% de metano.



Figura 3.5. Contador proporcional de bajo fondo modelo LB770 (Berthold Technologies).

Los contadores proporcionales son detectores de tipo gaseoso que basan su funcionamiento en la ionización del gas debido al movimiento de las partículas cargadas al aplicar un campo

eléctrico entre los electrodos situados en el volumen de detección. Las partículas cargadas a lo largo de su recorrido colisionan con las moléculas del gas mediante interacciones coulombianas, cediendo parte de su energía a las moléculas y, por tanto, induciendo su excitación y/o ionización. Cuando cada molécula del gas se ioniza se forma un par ión-electrón. Bajo un campo eléctrico, debido a su mayor masa, la velocidad de los iones es, en general, mucho menor que la de los electrones. Cuando se incrementa el campo eléctrico hasta un valor suficientemente alto, los electrones liberados durante la ionización adquieren una energía superior a la energía de ionización de las moléculas del gas, lo que puede generar en cada colisión a lo largo de su recorrido una ionización secundaria, creando nuevos pares ión-electrón. Los electrones liberados durante esta ionización secundaria también están sometidos al campo eléctrico y, por tanto, al adquirir una mayor energía cinética desencadenan nuevas colisiones que generan, a su vez, ionizaciones adicionales. Este proceso se conoce como *avalancha de Townsend* y explica el principio fundamental del funcionamiento de los contadores proporcionales, la multiplicidad de la carga por ionización del medio. Los electrones liberados en la ionización recorren una distancia, a través de la cual el número de pares ión-electrón incrementará en función del primer coeficiente de Townsend, que representa el número de pares ión-electrón por unidad de longitud que se generan en la dirección del campo eléctrico aplicado en el medio. Por tanto, la creación de pares ión-electrón incrementará con la distancia a lo largo del proceso de avalancha. El cociente entre el número de cargas creadas y el número de cargas primarias se denomina factor de multiplicación.

Sin embargo, el factor de multiplicación no debe aumentarse de forma ilimitada ya que a partir de ciertas condiciones se pueden producir efectos no-lineales, perdiéndose la proporcionalidad entre el número de ionizaciones secundarias y los pares de iones primarios. Al incrementar el voltaje aplicado, la carga colectada en el ánodo empieza a multiplicarse induciendo un incremento en la amplitud del pulso. Un factor de multiplicación demasiado elevado provocaría que, debido a un exceso de cargas positivas creadas durante las ionizaciones secundarias, se pueda alterar significativamente la distribución espacial de la carga del campo eléctrico. Este fenómeno provocaría que el contador alcanzase la zona de descarga continua y, por tanto, sobrepasando el límite de proporcionalidad. Por tanto, el factor de multiplicación no debe superar un determinado límite que se establece en un valor del orden de 10^8 . No obstante, para evitar las descargas en condiciones reales el factor de multiplicación debe ser menor, del orden de 10^6 . El factor de multiplicación dependerá del voltaje aplicado, de la geometría del detector y de las características del medio de ionización, principalmente, del potencial de ionización y de la presión del gas de llenado.

Bajo esta configuración, el campo eléctrico generado al aplicar una diferencia de potencial es máximo en las inmediaciones del ánodo, decreciendo exponencialmente hacia el cátodo. La

multiplicación de la carga se produce muy cerca del ánodo, donde el campo eléctrico es suficientemente alto. La polaridad generada al conectar el cátodo a tierra junto con el voltaje positivo aplicado, determina que los electrones sean atraídos hacia el ánodo, mientras que los iones migran hacia el cátodo. La carga queda distribuida en forma de gota, los electrones se acumulan en la parte delantera y los iones quedan por detrás. Esta configuración geométrica del detector permite que el voltaje necesario para desencadenar la multiplicación de la carga sea mucho menor que si el detector contase con una geometría de placas paralelas.

En base a las características del detector y de las fuentes de interés, debe optimizarse el voltaje aplicado. El contador proporcional permite la medida simultánea de la radiación α y β . En este modo, el detector permite la separación de los dos tipos de radiaciones en función de la energía. La diferencia en el poder de ionización entre las partículas α y β genera pulsos con diferentes alturas. Debido a la menor velocidad y mayor carga, las partículas α poseen un mayor poder de ionización, en consecuencia, los pulsos generados por las partículas α son, sistemáticamente, de mayor altura que los generados por las partículas β . El contador proporcional cuenta con dos ventanas de detección para cada tipo de partícula. La ventana α dispone de dos discriminadores con diferentes umbrales de separación, un discriminador inferior D_I y un discriminador superior D_S . Cuando la señal excede el umbral del D_I se detecta en la ventana de medida α , enviando una señal de supresión de dicho pulso a la ventana del canal β . En caso de que la señal no supere el umbral inferior del canal α , el pulso se registrara en la ventana de medida correspondiente al canal β . No obstante, debido a la preabsorción de las partículas α en el volumen de detección se generan pulsos de menor energía que dan lugar a pulsos de menor amplitud y, por tanto, se registran en el canal β . Este efecto, por el que se detectan pulsos procedentes de los emisores α en la ventana de medida de β , se denomina *crosstalk alfa en beta*, y debe ser cuantificado para evitar sobrestimar el conteo de las partículas β . No sería una solución reducir el umbral del D_I porque implicaría una pérdida en la capacidad de detección de los pulsos β que poseen mayor altura, lo que generaría una señal de supresión en la ventana β y su detección en la ventana del canal α , incrementando el *crosstalk beta en alfa*. Este valor es prácticamente despreciable cuando el equipo de detección está optimizado. El segundo discriminador de la ventana α , D_S , se establece con el objetivo de que sean detectados el mayor número de eventos α como sea posible.

Las fuentes de interés y las fuentes marcadas han sido medidas durante $1,8 \cdot 10^5$ y $3,6 \cdot 10^3$ segundos, respectivamente. La localización del detector a 12 metros de profundidad bajo el nivel del suelo, el detector de guarda en anticoincidencia y el blindaje pasivo constituido por gruesos ladrillos de plomo, aseguran que los conteos de fondo sean de muy bajos, del orden de $0,33 \cdot 10^{-3}$ y $0,58 \cdot 10^{-2}$ cps para las ventanas α y β , respectivamente. El control del fondo se ha realizado de

manera sistemática siempre que la rutina lo permitía, procurando tener un registro mínimo cada dos meses, durante un tiempo de conteo de $6,0 \cdot 10^5$ segundos.

3.2.3. Determinación de los radionucleidos de origen natural mediante la espectrometría γ de bajo fondo con detector HPGe

La determinación de la concentración de actividad de los principales emisores γ (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Pb y ^{40}K) presentes en las muestras de agua subterránea analizadas se ha realizado mediante la espectrometría γ de bajo fondo con detector HPGe, técnica que permite detectar bajas actividades con la máxima resolución en energía. La probabilidad de emisión γ (p_γ) de los radionucleidos naturales de interés juega, evidentemente, un papel determinante en los límites de detección de los mismos. Sin embargo, el bajo fondo junto con la resolución del equipo de detección permite optimizar los resultados. Además, para garantizar la calidad de la determinación de las actividades se puede actuar sobre otros factores mediante la utilización de geometrías fuente-detector que proporcionen las mayores eficiencias de medida posibles, por una parte, y la preparación de fuentes de medida a partir de la concentración grandes volúmenes de muestra, por otra. Todo ello debe considerarse teniendo en cuenta que es necesario garantizar la reproducibilidad de las medidas. A continuación, se describirán las principales características del método utilizado en la preparación de las fuentes de medida a partir de la muestra recibida, así como la descripción de las medidas, incluyendo características técnicas de los detectores utilizados, geometrías de medida, tiempos y calibración de la eficiencia. Un análisis de espectros adecuado a las características de los espectros a analizar es fundamental a la hora de obtener actividades representativas de los valores reales, por lo tanto el método seguido también será descrito.

3.2.3.1. Diseño de experimentos de espectrometría γ con detector HPGe

Es necesario conocer de manera precisa las características operativas del sistema de espectrometría que condicionan la respuesta del detector, la cual depende de las energías de emisión de los radionucleidos naturales de interés. Por otra parte, la elección de la geometría de medida de la muestra de interés así como las características de la matriz que constituye la fuente de medida va a determinar el resultado final. Por lo tanto es importante tener en cuenta todos estos aspectos a la hora de optimizar el diseño del experimento.

En lo que se refiere a las características del detector, tanto el tipo, la composición y el volumen del material activo constituyen aspectos que resultan fundamentales en un sistema de espectrometría γ . Tanto el tipo como la composición y, en menor medida la geometría, determinan la *resolución*, es decir, la anchura de los picos de absorción completa que conforman el espectro. La resolución, magnitud dependiente de la energía, se obtiene de la anchura del pico a la mitad

de la altura, FWHM (*Full Width at Half Maximum*), y permite conocer la capacidad del sistema de espectrometría para separar las emisiones de energía diferente. El volumen activo del material determina, principalmente, la *eficiencia de pico* cuando éste corresponde a la absorción completa de la energía del fotón entrante. La eficiencia de pico depende de la energía E_γ del rayo γ y se define como la relación entre la tasa de cuentas en el pico que se encuentra en el espectro a energía E_γ y la tasa de fotones de energía E_γ emitidos por la fuente de medida en un ángulo sólido 4π . La dependencia entre resolución y energía es cuadrática debido a las características del proceso de generación de pares electrón-hueco. Sin embargo, la dependencia de la eficiencia con la energía es más compleja, ya que viene determinada por cómo la probabilidad de los diferentes procesos de interacción radiación-materia depende de la energía. Además, hay que tener en cuenta que a mayor volumen mayor probabilidad de que la radiación sufra más de una interacción en el cristal.

Por lo que respecta a la geometría del experimento, la medida de fuentes con bajos niveles de actividad requiere conseguir la máxima eficiencia de detección posible. En consecuencia, es necesario realizar una adecuada selección de la geometría de la fuente de medida y de la posición de la misma con respecto al detector, de manera que se minimice la distancia fuente-detector y se maximice el ángulo sólido. Además, el uso de fuentes volumétricas permite contener grandes volúmenes de la muestra que se pretende caracterizar. De esta forma se actúa de dos maneras: aumentando el contenido en radionucleidos de la matriz y maximizando la eficiencia de detección. Es necesario tener presente que cada conjunto *geometría - características de la matriz a medir* requiere de una calibración específica de la eficiencia.

Además, dado que el sistema de espectrometría se utiliza para la medida muestras ambientales, que generalmente presentan bajos niveles de actividad, es necesario minimizar la radiación que no procede de la fuente de medida. Esta radiación, que se conoce como fondo del detector, se debe, primero, a la presencia de radionucleidos en los materiales que rodean el sistema de detección, tanto los de construcción del propio detector como los del laboratorio, y, segundo, a la radiación cosmogénica, que bien afecta directamente al detector o bien produce estados excitados en los materiales próximos induciendo emisiones γ . El fondo del detector tiene una importancia primordial en el límite de detección que se obtiene para cada radionucleido analizado mediante esta técnica, aunque no única ya que el fondo del espectro, el cual varía según el contenido de radionucleidos de la muestra, también afecta al valor de los límites de detección. En consecuencia, es necesario la utilización de blindajes que reduzcan el fondo del detector, primeramente un blindaje de tipo pasivo y, en caso de ser necesaria una ulterior reducción, de blindajes activos. Los materiales que forman el blindaje pasivo son de alta densidad y de elevado número atómico, y obtenidos de manera que se garantice la ausencia en su composición de trazas de radionucleidos artificiales o, en el caso de que el material sea de plomo, pues la ausencia de ^{210}Pb . En algunos blindajes, además, se cubre la zona interior del mismo con una lámina de cobre

con el fin de atenuar la radiación procedente de la fluorescencia de los rayos X inducidos en el plomo.

En lo que se refiere a la selección del tiempo de medida, el primer criterio a seguir sería que la duración de la adquisición del espectro fuera suficiente para garantizar una buena conformación de los picos de absorción completa formados por las emisiones de los radionucleidos de interés. En aquellos casos en los que existan picos de fondo que se solapan con los de interés, habría que tener en cuenta los criterios de optimización que se describen en el apartado V del Capítulo 3 del libro *Radiation Detection and Measurement* de G.F. Knoll.

Cómo todos estos aspectos son resueltos de manera concreta en este trabajo se describe en los apartados siguientes.

3.2.3.1. *Procedimiento de preparación de fuentes para determinación de los radionucleidos naturales*

Con el objetivo de alcanzar los valores mínimos de actividad detectable en nuestras medidas, la preparación de las fuentes se ha realizado mediante la evaporación suave (sin llegar a ebullición) de 25 L de agua por muestra, hasta alcanzar un volumen final por debajo de 50 mL. Para la evaporación se dispone de una placa calefactora, un vaso de precipitados de 10 L en vidrio con pared reforzada y de matraces de 2000 y 1000 mL con incertidumbres de 0,6 y 0,4 mL, respectivamente. De esta manera, el volumen total evaporado puede ser medido con precisión. Concretamente, se ha valorado teniendo cuenta los diferentes trasvases al vaso de precipitados necesarios hasta llegar a los 25 L, resultando $V = (25000 \pm 2)$ mL. El volumen, una vez se han concentrado los 25 L de muestra, se mide con una probeta graduada de 50 mL con incertidumbre de 0,5 mL, por lo tanto la incertidumbre final del volumen concentrado es del 1%. El agua concentrada se transfiere a botes cilíndricos de tereftalato de polietileno (PTE), con tapa obturadora y tapón roscado, de 52 mm de diámetro y 48 mm de altura, que han sido previamente limpiados con etanol. La transferencia desde la probeta se realiza en dos pasos: en el primero, se transfiere el volumen de agua concentrada y, en el segundo, se completan los 50 mL totales con agua desionizada que sirve para arrastrar los restos del agua concentrada que hayan podido quedar tras el primer trasvase. En definitiva, el volumen total contenido en el bote es de 50 mL, medido con la precisión de la probeta, el cual respecto a la muestra original es $V = (25000 \pm 250)$ mL. A esta geometría, considerando también su posicionamiento con respecto a la ventana del detector, se la ha denominado en este trabajo B11. Para evitar una posible contaminación de los detectores, los botes se sellan con silicona y se envasan en una bolsa de polietileno (PE) de autocierre.

Tabla 3.1. Radionucleidos presentes en la disolución patrón multigamma CT/170133/17/0519 utilizados en la calibración de la eficiencia mediante métodos experimentales, sus correspondientes energías de emisión (E_γ) y sus probabilidades de emisión γ asociadas (p_γ).

Radionucleido	E_γ (keV)	p_γ (%)
²⁴¹ Am	59,5409(1)	35,92(17)
¹⁰⁹ Cd	88,0336(1)	3,66(5)
⁵⁷ Co	122,06065(12)	85,49(14)
	136,47356(29)	10,71(15)
¹³⁹ Ce	165,8575(1)	79,9(4)
⁵¹ Cr	320,0835(4)	9,89 (2)
¹¹³ Sn	391,698(3)	64,97(17)
⁸⁵ Sr	514,0048(22)	98,5(4)
¹³⁷ Cs	661,657(3)	84,99(2)
⁵⁴ Mn	834,848(3)	99,9752(5)
⁸⁸ Y	898,042(11)	93,7(3)
⁶⁵ Zn	1115,539(2)	50,22(11)
⁶⁰ Co	1173,228(3)	99,85(3)
	1332,492(4)	99,9826(6)
⁸⁸ Y	1836,07(8)	99.346(25)

Debido a la gran diversidad de procedencias geográficas, las muestras de agua recibidas presentan características fisicoquímicas muy heterogéneas. Este hecho hace que la concentración de volúmenes de muestra tan grandes dé lugar a matrices de agua concentrada con densidades que cubren un amplio intervalo de valores que va desde 0,812(20) hasta 1,743(67) g/cm³. Como consecuencia, debido al efecto de la densidad de la matriz en la atenuación de la radiación γ que la atraviesa, es necesario disponer de las curvas de calibración de la eficiencia adecuadas a las diferentes densidades de matriz. Por lo tanto, ha sido necesario preparar fuentes de calibración de la eficiencia que cubran todo el rango de densidades. La preparación de estas fuentes se realizó añadiendo a las matrices de agua de interés actividades conocidas de una serie de radionucleidos contenidos en una disolución patrón *multigamma* (CT/170133/17/0519, AREVA), cuyos radionucleidos empleados para la calibración se muestran en la Tabla 3.1. Además, para poder cubrir el intervalo de baja energía donde, por ejemplo se encuentra la emisión del ²¹⁰Pb, se utiliza una disolución patrón de este radionucleido (P4575/LMRI/RN/2952, CIEMAT). De esta manera la calibración de la eficiencia con cada matriz abarca todo el rango de energías de interés.

3.2.3.2. Medida, calibración y análisis de espectros

Para la medida de las fuentes preparadas se han utilizado dos espectrómetros de bajo fondo con detectores de Ge hiperpuro (HPGe). El primero de ellos (Figura 3.5) está equipado con un detector Canberra modelo BE5030 (BEGe) montado en un criostato libre de impurezas y en configuración tipo U, modelo 7915-30-ULB. El cristal de Ge hiperpuro es tipo *p* y tiene un

volumen activo de 117 cm^3 . Su eficiencia relativa a 1332 keV es del 50% y su resolución nominal a 122 y 1332 keV es de $0,75$ y $2,20 \text{ keV}$, respectivamente. La configuración de sus contactos facilita la medida en un amplio intervalo de energías, con eficiencia no despreciable sobre todo entre los 20 y 60 keV . El criostato se encuentra en contacto directo con el N_2 líquido contenido en un Dewar de 30 L de capacidad, que se rellena semanalmente dado que su contenido se reduce por el flujo de calor externo. El detector se encuentra rodeado por un blindaje pasivo que consiste, de fuera hacia dentro, en 10 cm de espesor de hierro dulce, fundido antes de la II Guerra Mundial, 5 cm de plomo con una antigüedad superior a los 300 años y de 2 mm de cobre electrolítico de alta pureza. La cámara interior donde se aloja el detector se ventila con un flujo constante de N_2 con el objeto de reducir el fondo del detector procedente de los descendientes del ^{222}Rn . El preamplificador asociado es del tipo Canberra 2002CP, cuyas señales son leídas por un sistema de adquisición digital Canberra DSA1000, que proporciona también la fuente de alto voltaje. El preamplificador y el detector están acoplados junto al criostato, para minimizar la atenuación de la señal, disminuir el ruido electrónico y mejorar la resolución del sistema de espectrometría. La adquisición de los espectros y gestión del hardware se realiza con la herramienta Genie 2000, también de Canberra.



Figura 3.6. Sistema de espectrometría con detector tipo BEGe.

El segundo espectrómetro (Figura 3.6) está equipado con un detector Canberra modelo GR2520 (REGe) montado en un criostato libre de impurezas modelo 7500-SL-LB de configuración vertical. El cristal de Ge hiperpuro es de tipo n y tiene un volumen activo de 59 cm^3 . Presenta una eficiencia relativa de pico a 1332 keV del 22,60% y su resolución nominal a 122 y 1332 keV es de $0,842$ y $1,79 \text{ keV}$, respectivamente. El criostato, también, se encuentra en contacto directo con el N_2 líquido contenido en un Dewar de 30 L de capacidad, que se rellena semanalmente. El detector se encuentra rodeado por un blindaje pasivo que consiste en hierro dulce de 27.5 cm de espesor que está revestido internamente con Cu electrolítico de alta pureza de 2 mm de espesor. La cámara en la que se aloja el detector también está ventilada con un flujo constante de N_2 . El preamplificador asociado es del tipo Canberra 2002CSL, cuyas señales son leídas por un sistema de adquisición digital Canberra DSA-LX, que proporciona también una fuente de alto voltaje. El preamplificador y el detector están acoplados junto al criostato, para mejorar la resolución del sistema de espectrometría. La adquisición de los espectros y gestión del hardware se realiza también con la herramienta Genie 2000, también de Canberra.

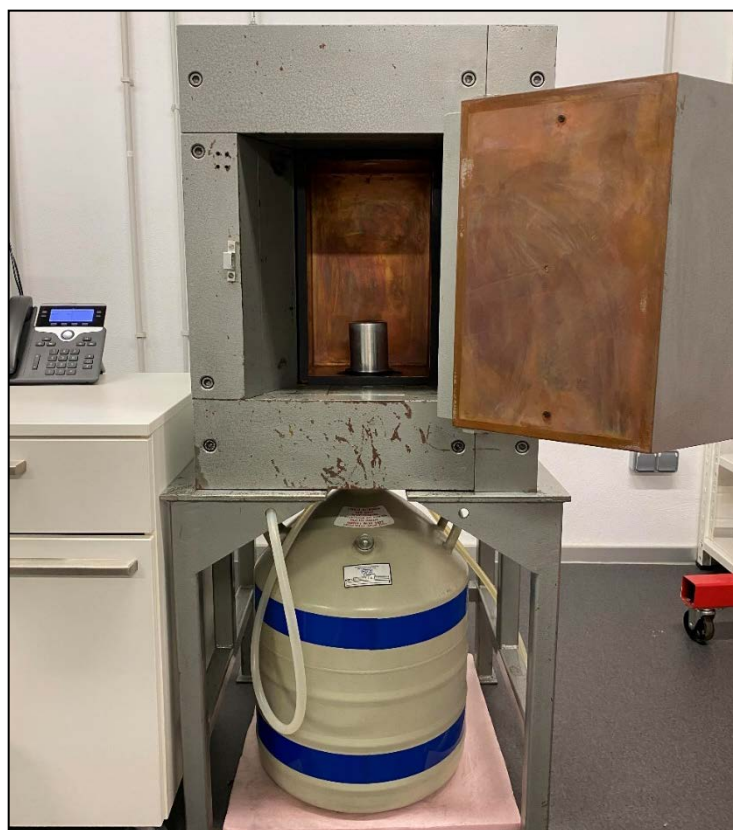


Figura 3.7. Sistema de espectrometría con detector tipo REGe.

Las características del detector tipo REGe, que hacen que las actividades mínimas detectables de los radionucleidos naturales que pretendemos detectar sean mayores que en el caso del tipo BEGe, son principalmente: la geometría del cristal, con diámetro mayor en tipo BEGe

que en REGe, el volumen del cristal, que es menor en el tipo REGe que en el BEGe, la configuración del criostato, y la reducción del fondo por la composición del blindaje, mejorado en el tipo BEGe.

Para la evaluación de la eficiencia de pico en función de la energía, contamos con calibraciones experimentales para los dos detectores realizadas en geometría B11 y matriz de agua con densidad $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$ a 20°C utilizando el método publicado en el trabajo de Daza *et al.*, 2001. Para matrices con densidades superiores o que presentan algunas características especiales se han utilizado calibraciones basadas en cálculos Monte Carlo (MC) según el trabajo de García-Talavera *et al.*, 2000. Estas calibraciones de la eficiencia obtenidas mediante simulaciones MC corresponden al detector tipo BEGe y se han obtenido utilizando la herramienta Geant-4 (Agostinelli *et al.*, 2003), que permite implementar fácilmente las características específicas de cada fuente. Este método proporciona valores de eficiencia adecuados incluso cuando se observan diferentes fases en la matriz contenida en la geometría de medida. Los valores MC fueron validados con eficiencias experimentales obtenidas utilizando las fuentes de calibración descritas en el apartado anterior.

Por tanto, la elección del detector para la medida de las muestras preparadas se basó en las características de la matriz y en las calibraciones de la eficiencia disponibles para cada detector. En el orden de las medidas se priorizó la de aquellas muestras que hubiesen superado los valores de cribado de los índices de actividad alfa total y beta total, siempre procurando que el mayor número de determinaciones se realizaran en el detector con los límites de detección más bajos, o sea, el detector tipo BEGe. Respecto a los tiempos de medida, éstos variaron entre 260.000 y 520.000 segundos. El criterio para seleccionar el tiempo de medida adecuado se basó en la estadística de conteo, procurando que fuera suficiente para proporcionar una buena conformación de los picos de absorción completa de la energía.

El análisis de los espectros es un aspecto fundamental en la determinación de la actividad de los radionucleidos mediante espectrometría γ . El análisis espectral se realiza de manera secuencial: búsqueda automática de picos y canales de fondo continuo, ajuste del continuo a una función Spline, identificación de las emisiones, ajuste de los picos de absorción completa asociados a las emisiones, deconvolución de multipletes con diferenciación de las emisiones que contribuyen y cálculo de actividades de los radionucleidos cuyas emisiones han sido identificadas y analizadas. Los datos nucleares necesarios se tomaron de la biblioteca Nuclide-Lara (LNHB, 2020), que proporciona una recopilación completa de las constantes de desintegración y emisión de los radionucleidos procedentes de las cadenas de desintegración natural. Los espectros γ adquiridos durante la medida se han analizado utilizando la herramienta informática GALEA

(**G**AMMA-**L**ine **E**xpert **A**nalyser), un programa desarrollado en nuestro laboratorio específicamente para el análisis de los espectros formados por las emisiones de los radionucleidos naturales (Quintana *et al.*, 2018). Este programa de análisis permite la identificación de las emisiones de los radionucleidos y el cálculo de las actividades correspondientes a los emisores. A partir de los espectros brutos, la herramienta de análisis identifica los picos de energía y determina los intervalos existentes entre ellos. Es fundamental realizar el ajuste completo del espectro continuo, que se encuentra por debajo de los picos, para lo que se utiliza el algoritmo COSPAJ (Quintana y Fernández, 1998), que está integrado en GALEA. La forma de la función paramétrica elegida para el ajuste de los picos de absorción completa, una vez restado el fondo continuo, corresponde a la convolución de una función exponencial que representa el espectro de energías medido con una función gaussiana que representa la respuesta del detector (Siegert y Janssen, 1990). Los parámetros de la función de convolución, al no ser lineal en los parámetros, se inicializan antes de comenzar el proceso de ajuste para garantizar así que se llega a una solución adecuada. En un primer paso, los picos situados dentro del intervalo seleccionado se ajustan mediante un algoritmo genético y, en un segundo paso, se hace un ajuste por mínimos cuadrados utilizando el método de Levenberg-Marquardt. La inclusión del algoritmo genético proporciona la posibilidad de ajustar multipletes con más de tres emisiones implicadas sin fallos de computación. Uno por uno, la relevancia estadística de todos los picos incluidos en el multiplete es evaluada utilizando el área obtenida y el área del fondo continuo bajo cada pico. Si la prueba es negativa, se elimina ese pico del multiplete y se vuelve a realizar un nuevo ajuste. Para determinar la relevancia estadística de cada pico GALEA usa el límite de determinación, L_C (Currie, 1968), calculado para una probabilidad del 95%. Finalmente, el algoritmo identifica las emisiones que forman el espectro y calcula la actividad del radionucleido emisor a partir de cada una de ellas.

En el análisis espectral de las muestras de agua subterránea estudiadas, las actividades de ^{210}Pb , ^{228}Ra y ^{40}K se obtuvieron de forma directa a partir de sus correspondientes picos de energía a 46,539(1), 911,196(6) y 1460,822(6) keV. Para la determinación de la actividad del ^{238}U , la mayoría de los análisis se han realizado teniendo en cuenta las emisiones de rayos γ correspondientes al ^{234}Th y $^{234\text{m}}\text{Pa}$ a los picos de energía de 63,30(2), 92,38(1), 92,80(2) y 1001,026(18) keV, asumiendo el equilibrio secular entre ellos. Esta premisa se cumple muy frecuentemente debido a que las semividas del ^{234}Th y $^{234\text{m}}\text{Pa}$ son de 24,10(3) días y 1,159(11) minutos, respectivamente. En cualquier caso, la existencia de equilibrio secular entre el ^{238}U y su hijo directo se ha comprobado muestra a muestra con los resultados del análisis de la espectrometría α . Además, en las muestras que se caracterizaban por presentar una elevada actividad de ^{238}U , se ha podido analizar la emisión directa del ^{238}U que tiene una energía de 49,55(6) keV y una $p_\gamma = 0,0697(26) \%$, lo que permitió en esos casos comprobar el equilibrio

secular entre ^{238}U y ^{234}Th directamente por espectrometría γ . Cuando se producía esta situación, también fue posible detectar las emisiones del ^{234}U a las energías de 53,20(2) y 120,90(4) keV, permitiendo también la estimación de la actividad del ^{234}U por espectrometría γ . La actividad del ^{226}Ra se ha obtenido generalmente a través de su emisión directa a 186,211(13) keV y $p_\gamma = 3,555(19) \%$, la cual está normalmente solapada con la emisión de ^{235}U a 185,720(4) keV y $p_\gamma = 57,0(3) \%$. Solo en casos excepcionales la emisión directa no pudo ser utilizada: uno, cuando la actividad del ^{235}U es del orden de la del ^{226}Ra y dos, cuando la actividad del ^{226}Ra es tan pequeña que su emisión directa queda por debajo del límite de determinación. Teniendo todo esto en cuenta, para la obtención de la mejor estimación de la actividad del ^{226}Ra se han seguido diferentes estrategias:

1. Cuando la contribución ^{226}Ra y ^{235}U al multiplete de 186 keV es estadísticamente significativa, la deconvolución realizada por GALEA se comprueba utilizando las emisiones del ^{235}U a 143,767(3), 163,356(3) y 205,316(4) keV. Dichas emisiones tienen probabilidades asociadas inferiores al 10 %, con lo cual esta vía no se puede aplicar en todos los casos.
2. Esperar a que transcurran más de 21 días, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{222}Rn teóricamente, desde el final de la preparación hasta la medida de la fuente. Aunque en general no se puede asumir la hermeticidad de los recipientes B11, ya que la presión que ejerce el gas Rn en mayor o menor medida hace que escape, cuando la actividad de ^{226}Ra es tan baja que no se puede medir su emisión directa se puede asumir que la presión del gas es lo suficientemente pequeña como para que no escape y en ese caso se verifica la condición de equilibrio secular. En este caso, la actividad del ^{226}Ra nos la darían las emisiones de ^{214}Pb y ^{214}Bi , principalmente la de 351,932(2) keV con $p_\gamma = 35,60(7) \%$, la cual no se ve afectada por el efecto de suma en coincidencia.
3. En el resto de casos, por ejemplo cuando la actividad de ^{226}Ra es mucho mayor que la de ^{235}U , pero éste está presente, a partir de la asunción de que la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ es constante en la naturaleza se puede realizar una estimación del área correspondiente a la emisión del ^{235}U a 185,720(4) keV para determinar la actividad de ^{226}Ra a partir de la actividad de ^{238}U .

Por último, los límites de decisión y detección correspondientes a cada emisión son calculados por GALEA. Todos los resultados son escritos en un fichero de salida en formato ASCII.

3.2.4. Determinación de las concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{235}U , y ^{234}U mediante la espectrometría α

Las bajas probabilidades de emisión γ de ^{234}U correspondiente al pico de energía de 53.20(2) keV, que está altamente solapado con la emisión γ del ^{214}Pb a la misma energía, y la correspondiente a la de 120,90(4) keV, frecuentemente llevan a determinaciones no cuantitativas del ^{234}U . Esto es una consecuencia tanto de las elevadas incertidumbres relativas, que en muchos casos superan el 30%, como de la distinción estadística de los picos de energía correspondientes sobre el espectro de fondo. Este hecho hace que el uso de la espectrometría α sea necesaria para determinar la concentración de actividad del ^{234}U en la mayoría de las muestras debido a la importancia específica de este radionucleido en la vigilancia de la dosis indicativa. Además de determinar la concentración de actividad de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U mediante la espectrometría γ de bajo fondo, se ha llevado a cabo la separación radioquímica de los isótopos de uranio en todas las muestras para su determinación mediante la espectrometría α .

En el apartado 3.2.3.1 ya se han descrito los aspectos que deben considerarse en el diseño de un experimento para la medida de la actividad de los emisores α mediante un sistema de espectrometría α .

3.2.4.1. *Procedimiento de preparación de fuentes*

El procedimiento seguido para la separación radioquímica consiste en la coprecipitación de los isótopos de uranio con $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, su extracción secuencial mediante el uso de la resina cromatográfica tipo UTEVA (Triskem), y la electrodeposición en planchetas de acero inoxidable pulido a intensidad eléctrica constante de 1,8 A (Hallstadius, 1984; Horwitz *et al.*, 1998). El procedimiento de preparación de las fuentes se ha realizado de acuerdo con los siguientes pasos:

1. Para cada una de las muestras, se toma 0,5 L de muestra y se filtra mediante el uso de un matraz kitasato con un filtro de fibra de vidrio (AP4004705, Merck Millipore Ltd.).
2. El volumen de muestra filtrado se transfiere a un vaso de precipitado, se añade un imán y se coloca sobre una placa calefactora con agitación a una temperatura de 80°C.
3. Con el fin de evaluar el rendimiento químico del procedimiento de separación, se añaden con pipeta automática Nichipet EX-II (100-1000 μL) 100 μL de disolución patrón de ^{232}U , con referencia P4866/LMRI/RN/3050 (CIEMAT).
4. Una vez que la muestra está caliente, se añaden: 250 μL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 3,2M, 1250 μL de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3,2M, 2 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 20 mg/mL, 100 μL de BaCl_2 50 mg/mL y 10 gotas de fenoltaleína.

5. Para provocar la precipitación de los actínidos con el hierro, se incrementa el pH hasta 9, añadiendo NH_3 concentrado (30%) hasta que se observa el viraje de la disolución a un color rosa intenso.
6. Se deja reposar la preparación entre 6 y 24 horas para que se enfríe para que precipiten los actínidos y se depositen en el fondo del vaso de precipitado. Para reducir el volumen, se suele sifonar el sobrenadante cuidadosamente procurando no arrastrar el precipitado.
7. Para recuperar el precipitado, este se transfiere a tubos de centrífuga de 50 mL lavando el vaso con disolución de NH_3 0,16 M, y se centrifuga a 4000 rpm.
8. A cada muestra recuperada en el tubo de centrífuga se añaden 8 mL de HNO_3 6M y 8 mL de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 2M. De esta manera se disuelve el precipitado sólido blanquecino depositado en el tubo de centrífuga.
9. Para asegurar que la disolución contenida en el tubo de centrífuga presente una concentración de 3M, la óptima para la separación mediante la columna UTEVA, por lo que se añade una cantidad calculada de HNO_3 concentrado de grado analítico (70%).
10. Previamente al paso por columna se debe preacondicionar con 15 mL de HNO_3 3M.
11. Se pasa la muestra por la columna UTEVA, controlando que el caudal sea de aproximadamente 1 mL/min, y después se enjuaga el tubo de centrífuga con 15 mL de HNO_3 3M, que se pasan también por la columna para su drenaje. Los actínidos U(VI) y Th(IV), entre otros, deberían haber quedado retenidos por los grupos funcionales de la resina.
12. Se extrae el torio pasando 35 mL de HCl 5M – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,05M.
13. Se extrae el uranio pasando 25 mL de HCl 0,1 M.
14. El eluato que contiene el uranio se transfiere a un vaso de precipitado de 50 mL y se añade 1 mL de Na_2SO_4 0,3M. Se lleva a sequedad en placa calefactora, quedando un depósito sólido blanquecino en el fondo del vaso de precipitado.
15. Se añaden 300 μL de H_2SO_4 96% con una pipeta automática Nichipet EX-II (100-1000 μL) y de forma secuencial, con una pipeta Pasteur, 1 y 3 mL de agua desionizada para disolver el residuo con ayuda del calor generado en la reacción.
16. Una vez disuelto, se añade indicador azul de timol y, como el pH es ácido, toma un color rosa.
17. Se añade NH_3 concentrado gota a gota hasta un viraje amarillo-anaranjado y se transfiere a las células de electrodeposición previamente montadas, en las que se ha colocado una plancheta de acero inoxidable de 25,4 mm de diámetro (Triskem International). Se lava el vaso de precipitado tres veces de manera secuencial con 2, 2, 1 mL de H_2SO_4 1%, que son transferidos a la célula.
18. Como la disolución se acidifica, el color vira a rosa por lo que hay que añadir de nuevo NH_3 concentrado hasta un viraje final de color cobrizo-dorado (pH ~ 2-4).

19. Dentro de la célula de electrodeposición, se coloca un electrodo de platino y, para evitar la evaporación de la disolución cuando comience a calentarse durante la electrodeposición, se coloca un tapón cónico, que hace de superficie de condensación.
20. Se coloca la célula dentro del sistema de montaje de electrodeposición, se colocan los tubos de refrigeración y se llena el depósito con agua y hielo.
21. Se distancian el electrodo de platino y la plancheta unos 5 mm, se inicia la circulación del sistema de refrigeración, y se conecta la fuente de alimentación, que debe permanecer a 1,8 A durante 1 hora. Un minuto antes de finalizar la electrodeposición, se añade 1 mL de NH_3 concentrado para atenuar la reacción y consolidar el depósito en la plancheta.
22. Se retira el electrodo de platino, se apaga la fuente de alimentación y se apaga el circuito de refrigeración.
23. Una vez desmontada la célula, se lava la plancheta de acero con agua desionizada y con etanol, se retira la humedad de la parte trasera con papel y se deja secar al aire.
24. Para evitar la contaminación por retrodispersión de los núcleos de los detectores utilizados en la medida, las fuentes se colocan en un *spinner* durante 20 segundos a 3500 rpm y se cubren con una fina película de VYNS, una mezcla de cloruro de polivinilo (PVC) y acetato de polivinilo (PVA).

3.2.4.2. Medida y análisis

Las fuentes preparadas para la determinación de los isótopos de uranio se han medido durante 250.000 segundos con detectores de semiconductor de silicio tipo PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon), con un área activa de 450 mm^2 , modelo Ortec BR-SNA-450-100, con ventana de aluminio $< 50 \text{ nm}$ y zona libre de cargas $> 140 \mu\text{m}$. Los detectores se encuentran alojados en un espectrómetro modelo Ensemble (Ametek-Ortec) con 4 módulos Alpha-Duo, acoplados a preamplificadores y amplificadores de bajo ruido (Figura 3.7). Estos detectores presentan una alta resolución y una buena eficiencia intrínseca si su zona región libre de cargas es suficiente para absorber completamente las partículas emitidas mediante la adecuada polarización inversa del mismo. Los espectros y el hardware se gestionaron mediante el software MCA Maestro Emulator y Alpha-Vision, ambos de Ortec.

Dado que el fondo en la espectrometría α es prácticamente nulo, si el sistema de detección está optimizado y en ausencia de contaminación procedente de los núcleos de retroceso, la sensibilidad de la técnica es elevada, teniendo límites de detección muy bajos. La actividad mínima detectable (*amd*) para las fuentes de uranio varió en un rango entre 0,10 y 0,40 mBq/L.



Figura 3.7. Sistema de espectrómetros α utilizado para la medida de las fuentes preparadas para la determinación de los isótopos de uranio.

En el análisis de los espectros α se han empleado la función SOLVER incorporada en Excel y un código Fortran 77, de elaboración propia, para la determinación de incertidumbres. Para la determinación de la actividad de los diferentes radionucleidos, se ha seleccionado las Regiones de Interés (Region of Interest, ROI). En caso de que el solapamiento sea importante y no permita separar los picos, se requiere llevar a cabo la deconvolución de los multipletes. Para ello es necesario tener bien definida la forma de los picos en el espectro, que normalmente consiste en una combinación lineal de una función gaussiana y una (o varias) cola(s) que perfilan la asimetría característica. En el análisis de los espectros es necesario determinar los parámetros de forma para los picos del intervalo, los parámetros de la recta de calibración energía-canal y las áreas correspondientes a cada uno de los emisores α que se pretende analizar.

3.2.5. Método combinado utilizado en el análisis de la concentración de actividad de los isótopos del uranio

Como ya hemos comentado anteriormente, la determinación de la concentración de actividad de los isótopos de uranio, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , se ha realizado mediante el uso de dos técnicas diferentes: la espectrometría γ de bajo fondo y la espectrometría α . Los métodos aplicados en la detección de estos radionucleidos deben garantizar determinaciones que sean cuantitativas cubriendo un amplio rango de actividades incluso aquellas que se encuentran próximas a los límites de detección de la técnica. Por este motivo y dadas las diferentes características analíticas de ambas técnicas, tales como la necesidad de llevar a cabo un tratamiento de separación radioquímica o las probabilidades de emisión de los rayos γ , el uso combinado de la espectrometría α y de la espectrometría γ de bajo fondo puede mejorar la fiabilidad y precisión de los resultados proporcionados, en muchos casos, también reduciendo la

incertidumbre de la medida. La espectrometría γ de bajo fondo, además de proporcionar varias determinaciones de actividad a partir de las diferentes energías de emisión γ de un mismo radionucleido, también permite la detección de posibles problemas en la estimación del rendimiento radioquímico aplicado en la espectrometría α . Dado que la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ se mantiene constante en la naturaleza, la determinación de la concentración de actividad del ^{235}U , aunque no es necesaria para el cálculo de dosis indicativa, desempeña un papel fundamental para validar la determinación de la concentración de actividad del ^{238}U . En términos generales, la actividad de ^{235}U suele determinarse peor mediante la espectrometría α como consecuencia del solapamiento en el espectro de los múltiples picos de energía correspondientes al ^{235}U con la cola del pico de mayor energía del ^{238}U . Este hecho es muy dependiente de la calidad de las fuentes α y, en consecuencia, del procedimiento radioquímico. Sin embargo, mediante la espectrometría γ suele determinarse con mayor precisión y, por tanto, con una menor incertidumbre asociada. Aunque el ^{238}U solo presenta una emisión γ directa a 49.55(6) keV, se asume la existencia de equilibrio secular con sus descendientes más directos, el ^{234}Th y el $^{234\text{m}}\text{Pa}$, que presentan varias energías de emisión γ . En caso de no conformarse el pico de energía correspondiente al ^{238}U en el espectro, tanto la determinación de la concentración de actividad del ^{235}U por espectrometría γ como la determinación de la concentración de actividad del ^{238}U por espectrometría α , constituyen dos estrategias válidas que permiten confirmar la existencia de equilibrio secular entre el ^{238}U y sus descendientes, ^{234}Th y $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Finalmente, en relación con la determinación de la actividad del ^{234}U , ya hemos descrito las dificultades que supone el análisis del espectro de emisiones γ que hacen necesaria su determinación mediante la espectrometría α .

En la Figura 3.8 se muestra el diagrama del “análisis combinado” para la determinación de la concentración de actividad de los isótopos de uranio. El método se aplica siguiendo dos principios básicos. En primer lugar, se debe tener en cuenta que la relación isotópica entre el ^{235}U y ^{238}U , de acuerdo con sus abundancias relativas en la corteza terrestre, se mantiene constante en la naturaleza con un valor $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,04603(9)$ y, por tanto, debe ser una condición que debe cumplirse también en las muestras de agua analizadas. Y en segundo lugar, cuando se comparan los valores de actividad obtenidos por ambas técnicas, se emplea el estadístico t del test de Student para determinar si las actividades difieren estadísticamente o no, que se define como:

$$t = \frac{|A_\gamma - A_\alpha|}{\sqrt{\sigma_\gamma^2 + \sigma_\alpha^2}} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde A_γ y A_α son las actividades determinadas mediante la espectrometría γ y α , respectivamente, y σ_γ y σ_α son las incertidumbres de las actividades determinadas por espectrometría γ y α , respectivamente. Para aceptar o rechazar la hipótesis de igualdad entre

ambos valores es necesario asumir una probabilidad asociada a un determinado nivel de confianza t' : en caso de que el valor de t sea mayor que t' , se rechaza la hipótesis. Si se asume que ambos datos proceden de distribuciones normales, cuando $t = k$ y $k = 1,645$, el intervalo $A \pm k\sigma$ supone aceptar la hipótesis de que ambos valores son iguales con un nivel de confianza del 90%; si $k = 1,960$, entonces le corresponde un nivel de confianza del 95%; y si $k = 2,576$, el nivel de confianza para aceptar la hipótesis es del 99%. En este trabajo se ha asumido un nivel de confianza del 95% para el test de Student, por tanto, cuando el valor de $t > 1.96$ entonces se considera que los resultados son estadísticamente diferentes (Jerome, 1995).

También se tienen en cuenta los valores de incertidumbre relativa, eligiendo, en caso de que fuera necesario, aquel valor de actividad que presenta una menor incertidumbre relativa (%). Además, se calculan dos factores de corrección o rendimientos químicos alternativos, denominados como RQ_1 y RQ_2 en la Figura 3.9, que corresponden a los cocientes calculados entre la actividad del ^{235}U dada por espectrometría α y el valor de ^{235}U determinado por espectrometría γ , y entre la actividad del ^{238}U dada por espectrometría α y el valor de ^{238}U determinado por espectrometría γ , respectivamente. Estos factores de corrección se utilizan cuando al comparar los resultados obtenidos, existen indicios de que se ha podido realizar una incorrecta valoración del rendimiento químico en la espectrometría α . Por lo que ambos factores se aplican sobre los valores de actividad determinados por espectrometría α : el factor RQ_1 se aplica para corregir el valor de actividad de ^{238}U , mientras que el factor RQ_2 se utiliza para corregir el valor de actividad de ^{235}U . En caso de aplicar cualquiera de los dos factores de corrección, por términos generales, también deben aplicarse al valor de actividad de ^{234}U calculado mediante espectrometría α . La utilización de este método ha llevado a mejorar significativamente la incertidumbre de los resultados de actividad que se han informado. Este método forma parte del trabajo titulado como *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ as a groundwater tracer: Improving the reliability and the uncertainty budget through the combined method for uranium determination.*

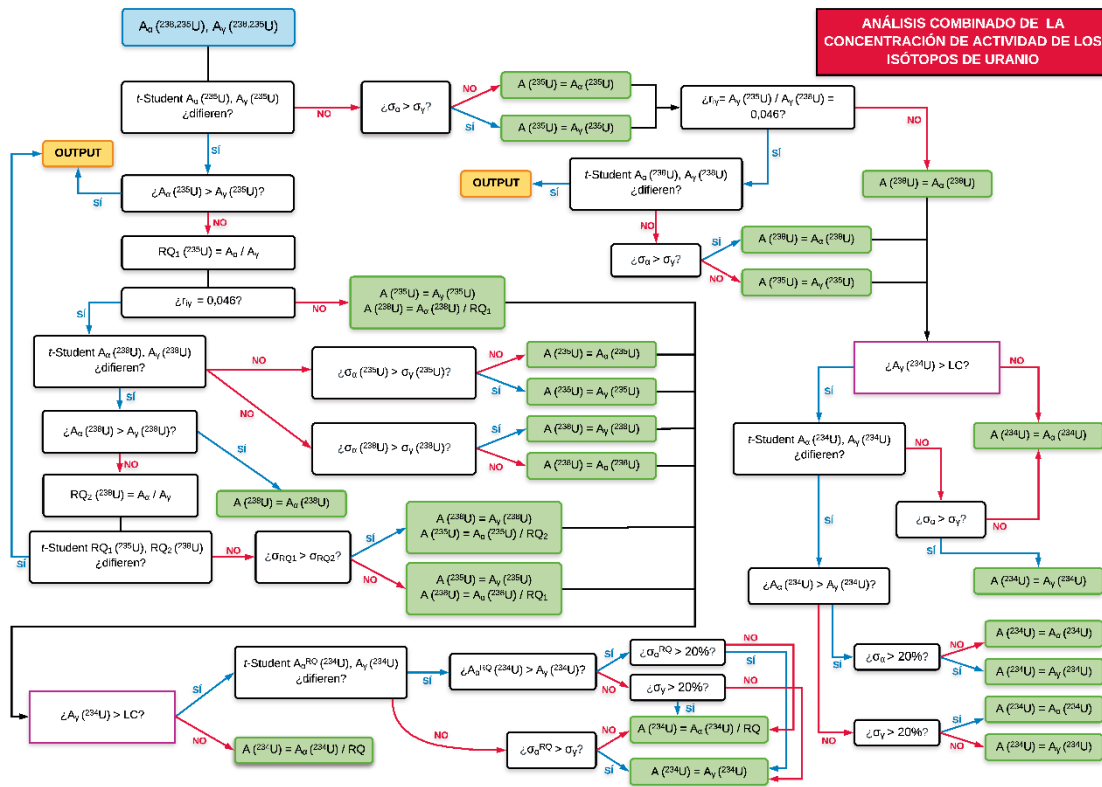


Figura 3.9. Diagrama del método combinado para la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio, ^{238}U , ^{235}U , y ^{234}U , analizados en las muestras de agua.

3.2.6. Determinación de la dosis indicativa (DI)

En la legislación vigente se define la dosis indicativa (DI) como *la dosis efectiva comprometida por un año de ingesta debida a todos los radionucleidos cuya presencia se haya detectado en una fuente de abastecimiento destinada al consumo humano, ya sean de origen natural o artificial, excluidos el ^3H , el ^{40}K , el ^{222}Rn y sus descendientes de vida corta* (Directiva 51/2013/EURATOM; RD 314/2016).

De acuerdo con lo establecido en la legislación vigente, el cálculo de la DI se realiza a partir de las concentraciones de actividad de ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U y ^{238}U y de los coeficientes de las dosis recogidos en la Tabla A del anexo III del Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes, o de información más reciente reconocida por las autoridades sanitarias competentes, basándose en una ingestión anual de 730 L/año para los adultos. Los valores de DI se han determinado para todas las muestras de agua subterránea de acuerdo con la Ecuación 3.2:

$$DI = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{Cd_i} \leq 0.1 \text{ mSv/año}, \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde C_i es la concentración de actividad determinada para el radionucleido i presente en la muestra, Cd_i es la concentración derivada del radionucleido i recogidos en la Tabla 3.4, y n es el

número total de radionucleidos cuyas concentraciones de actividad son superiores a la actividad mínima detectable (*amd*).

Tabla 3.4. Concentraciones derivadas (Cd_i) de los radionucleidos naturales que se deben considerar en el cálculo de la DI recogidos en la Tabla A del anexo X del Real Decreto 314/2016, del 30 de julio.

Radionucleido	Cd_i (Bq/L)
^{210}Po	0.1
^{210}Pb	0.2
^{226}Ra	0.5
^{228}Ra	0.2
^{234}U	2.8
^{238}U	3.0

Los valores de Cd_i que se recogen en la Tabla 3.3 se han calculado para una dosis de 0.1 mSv y una ingestión anual de 730 L, utilizándose los coeficientes de dosis recogidos en el anexo III, Tabla A, de la Directiva 96/29/EURATOM.

3.2.7. Sistemas de información geográfica (SIG)

Los sistemas de información geográfica (SIG) están formados por un conjunto de programas informáticos que tienen como finalidad almacenar, analizar, visualizar y procesar todo tipo de información geográfica georreferenciada. Son una base de datos que almacena información cartográfica digital que tiene asociada información atributiva organizada mediante tablas, donde se pueden realizar consultas, análisis de datos, representaciones gráficas e informes de los datos espaciales. Los SIG, por tanto, constituyen un importante conjunto de herramientas destinadas a la ordenación del territorio, que permite, no solo la creación de cartografías temáticas, sino también la gestión y el análisis de datos referenciados espacialmente, así como la modelización y análisis integral de datos cuantitativos, en el caso particular de esta Tesis Doctoral, el contenido radiactivo de las muestras de agua subterránea, con variables cualitativas, como la litología, la hidrogeología, los usos del suelo, etc.

El SIG que se ha utilizado para tal fin ha sido ArcGIS 10.9 Desktop, un software diseñado por la empresa californiana ESRI (Environmental Systems Research Institute) integrado por un conjunto de aplicaciones avanzadas que permiten: la configuración del SIG (ArcAdministrator), la visualización y administración de los datos geográficos y de las bases de datos (ArcCatalog), la visualización, consulta, análisis, presentación y exportación de los datos geográficos en 2D como un mapa (ArcMap), el procesamiento complejo de los datos espaciales y análisis cartográfico mediante un conjunto de herramientas formado por numerosas aplicaciones (ArcToolBox) y la visualización y análisis en 3D de la información geográfica, ya sea generando escenas con

perspectiva (ArcScene) o proyectando la cartografía sobre la esfera terrestre (ArcGlobe). Adicionalmente, se han instalado licencias adicionales (Spatial Analyst y 3D Analyst) que habilitaron el acceso a un mayor número de herramientas de geoprocésamiento.

En las últimas décadas, el análisis geoestadístico y geoespacial se ha convertido en una herramienta muy útil y versátil para comprender la variabilidad ambiental y la distribución espacial de la calidad de las aguas subterráneas (Paul et al., 2019; Panneerselvam et al., 2020; Keshavarzi et al., 2021). Algunas publicaciones han informado de que los altos niveles de radiactividad en aguas subterráneas están severamente asociados con el tipo de litología y las variables hidrogeoquímicas (Asikainen y Kahlos, 1979; Banks, et al., 1995; Siegel y Bryan, 2014; Szabo et al., 2020). Los SIG y las herramientas geoestadísticas implementadas permiten evaluar la existencia de las potenciales relaciones espaciales entre el contenido de radionucleidos en las aguas subterráneas y las características ambientales del entorno (Hu et al., 2005; Skeppström y Olofsson, 2006).

3.2.7.1. Método de interpolación para la creación de mapas de predicción de la radiactividad ambiental

En ArcGIS, las aplicaciones *Spatial Analyst* y *3D Analyst* han permitido aplicar los métodos de interpolación tanto para la creación de mapas de predicción y como para el análisis de *semivariogramas*. El semivariograma es una herramienta estadística que permite describir el comportamiento de la variación espacial de un fenómeno determinado y la influencia de cada valor sobre el valor de los puntos más próximos. Asume que los valores más próximos tienden a ser más parecidos que los que se sitúan más alejados. La planificación estratégica de los puntos de muestreo permite que, mediante la aplicación de los métodos de interpolación, se puedan predecir los valores en aquellas localizaciones que no se han muestreado, ya sea por imposibilidad técnica o por inexistencia de captaciones, generando una superficie continua a partir de los datos cuantitativos obtenidos en las localizaciones muestreadas. Estos métodos se clasifican, generalmente, en dos grupos: determinísticos y geoestadísticos. Los primeros son métodos de interpolación que asignan valores a las ubicaciones basándose en los valores medios circundantes y en fórmulas matemáticas específicas que determinan la suavidad de la superficie resultante, pero que no proporcionan una medida de incertidumbre. Los segundos son métodos basados en modelos estadísticos que incluyen la autocorrelación, por lo que no tienen solo capacidad de generar una superficie de predicción, sino que también proporcionan una medida de incertidumbre asociada a estas predicciones. La elección del método de interpolación aplicado depende de las características de los datos espaciales (variable cuantitativa). Su capacidad predictiva está determinada por múltiples factores que están relacionados con la distribución espacial de los puntos de muestreo.

En esta tesis, el método de interpolación aplicado ha sido el de la distancia inversa ponderada (IDW, *Inverse Distance Weighted*) ya que es ampliamente utilizado en trabajos que abordan estudios de distribución geoespacial relacionados tanto con la contaminación y la evaluación de la calidad de las aguas subterráneas, como en la elaboración de mapas de predicción de la radiactividad ambiental en aguas (Zhu et al., 2001; Gong et al., 2014; Kobya et al., 2015). Este método predice el valor de las ubicaciones de las que no se tienen datos a partir de una función lineal basada en la ponderación lineal de la distancia inversa con respecto a la ubicación muestreada en la que se conocen los valores de la variable cuantitativa y que es dependiente de la ubicación. Este método se basa en la 1ª ley de Tobler que enuncia que los puntos más próximos son más parecidos que los que están más alejados, por lo que presupone que los valores más cercanos tienen un mayor peso en la predicción que los que están más alejados (Figura 3.10). La superficie de predicción se calcula utilizando la Ecuación 3.3:

$$Z(S_o) = \sum_i^N \lambda_i Z(S_i), \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde $Z(S_i)$ es el valor medido en el punto muestreado i , λ es la ponderación desconocida para el valor medio en el punto i , $Z(S_o)$ es la ubicación de la predicción, y N es el número de valores medidos (ESRI, 2014).

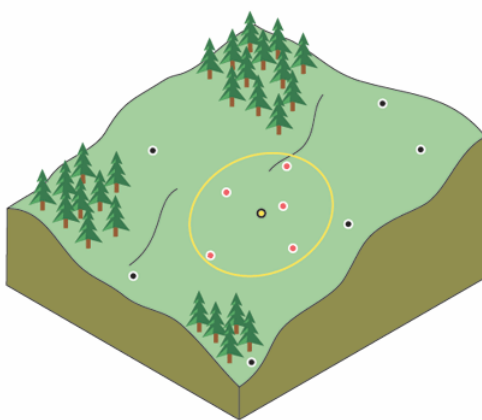


Figura 3.10. Relación de vecindad del IDW del punto no muestreado. Fuente: ESRI.

A pesar de que a menudo se aplican otras técnicas de interpolación no determinísticas, como como Kriging, la ausencia de una mayor densidad de puntos muestreados en un área de estudio tan extensa llevó a descartar esta técnica de interpolación. La interpolación IDW se realizó solo teniendo en cuenta las muestras de agua procedentes de las masas de agua que presentan cierta conexión hidráulica, es decir, en aquellas que se encuentran ubicadas dentro de los límites de la Cuenca Cenozoica del Duero.

3.2.7.2. *Análisis de la autocorrelación espacial*

En estudios de carácter ambiental, donde se pretende establecer una relación de causalidad entre los parámetros analizados y las variables cualitativas de la zona de interés, puede resultar muy interesante aplicar herramientas que permitan analizar los patrones de distribución de los resultados obtenidos. En el capítulo 6, se realiza el estudio de la autocorrelación espacial con el objetivo de proporcionar soporte estadístico a la presencia de determinadas concentraciones de actividad de los radionucleidos estudiados en base a las características hidrogeológicas de los puntos muestreados. Una de las funcionalidades que presenta ArcGIS es la herramienta de estadística deductiva denominada como I de Moran global o Índice de Moran. Esta herramienta mide la autocorrelación espacial basada en las ubicaciones y en los valores de los parámetros cuantitativos simultáneamente y, de esta manera, se evalúa si el patrón de distribución geográfica expresado está agrupado, es disperso o si es aleatorio. El software calcula el valor medio y la varianza correspondiente al parámetro evaluado. A cada valor individual le resta el valor promedio dando lugar a una desviación del valor medio, que se multiplican entre las diferentes entidades vecinas para determinar un producto cruzado. Cuando los valores para las entidades vecinas son mayores que el valor medio o menores que el valor medio, el producto cruzado será positivo. Mientras que cuando sucede lo contrario, el producto cruzado será negativo. De esta manera si los valores altos (o bajos) tienden a agruparse espacialmente, el valor del Índice de Moran será positivo. Por el contrario, si los valores altos tienden a aparecer junto a valores bajos, el Índice de Moran será negativo. Finalmente, puede suceder que los valores positivos de los productos cruzados compensen los valores negativos de los productos cruzados, dando lugar a un valor del Índice de Moran muy próximo a 0. Como el numerador está normalizado para la varianza el valor del Índice oscila entre -1 y +1. La herramienta también calcula el valor del Índice esperado, que se compara con el Índice observado. En función del número de entidades y la varianza del total de valores de los datos, se calcula el z-score y el p-valor (probabilidad de que se cumpla la hipótesis nula) que determinan si la diferencia es o no estadísticamente significativa. La interpretación de los resultados se hace a partir de establecer como hipótesis nula que los valores presentan un patrón de distribución aleatorio. Si el valor del p-valor es estadísticamente significativo y el valor del z-score es positivo, entonces se puede rechazar la hipótesis nula y afirmar que la distribución espacial del parámetro estudiado está agrupada. En caso de que el p-valor fuera estadísticamente significativo, pero el z-score negativo, entonces se puede rechazar la hipótesis nula y la distribución espacial de los valores están dispersos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RD 314/2016. 2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 183, 53106–53126.
- LNHB. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. 2020. Available online: <http://www.nucleide.org/Laraweb/>
- Flynn, W.W. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytical Chimica Acta*. 43, 221–227.
- Fernández, P.L.; Gómez, J.; Ródenas, C. 2012. Evaluation of uncertainty and detection limits in ^{210}Pb and ^{210}Po measurement in water by alpha spectrometry using ^{210}Po spontaneous deposition onto silver disk. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 758–764.
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 Laying down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption.
- Jobbágy, V.; Merešová, J.; Dupuis, E.; Kwakman, P.; Altitzoglou, T.; Rožkov, A.; Hult, M.; Emteborg, H.; Wätjen, U. 2015. Results of a European interlaboratory comparison on gross alpha/beta activity determination in drinking water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 306-325, 331.
- ISO, 2019. ISO 10704; Water quality: Gross alpha and gross beta activity – test method using thin source deposit. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland.
- Ruano Sánchez, A.B.; Martín Sánchez, A.; De la Torre Pérez, J. 2013. Gross alpha and beta indices in water samples revisited. *Applied Radiation and Isotopes*, 81, 136-139.
- Corbacho, J.A.; Zapata-García, D.; Montaña, M.; Fons, J.; Camacho, A.; Guillén, J.; Serrano, I.; Beaza, A.; Llauradó, M.; Vallés, I. 2016. Selection of the appropriate radionuclide source for the efficiency calibration in methods of determining gross alpha activity in water. *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 22-27.
- Todorovic, N.; Nikolov, J.; Tenjović, B.; Bikit, I.; Veskovc, M. 2012. Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from the Vojvodina region. *Radiation Measurements*, 47, 1053-1059.

- ISO, 2018. ISO 11704; Water quality: Gross alpha and gross beta activity – test method using liquid scintillation counting. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland.
- Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2023. Revisiting methods for the naturally-occurring radioactivity assessment in drinking waters. *Applied Radiation and Isotopes* 193, 110667.
- García-Talavera, M.; Neder, H.; Daza, M.J.; Quintana, B. 2000. Towards proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 3, 777-783.
- Daza, M.J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F. 2001. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54-2000 keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 470, 520-532.
- Agostinelli, S.; Allison, J.; Amako, K.; Apostolakis, J.; Araujo, H.; Arce, P., et al. 2003. Geant4- a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506, 3, 250-303.
- Quintana, B.; Pedrosa, M.C.; Vázquez-Canelas, L.; Santamaría, R.; Sanjuán, M.A.; Puertas, F.; 2018. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes*, 134, 470-476.
- Quintana, B.; Fernández, F. 1998. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. *Applied Radiation and Isotopes*, 49, 9-11.
- Siegert, H.; Janssen, H. 1990. Precise determination of gamma-ray peak areas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 286, 3, 415-420.
- Currie, L.A. 1968. Limits for qualitative and quantitative determination. *Analytical Chemistry*, 40, 586-593.
- Knoll, G.F. 2000. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd ed. Zobrist B.; Hepburn, K.; Factor, R.; Malinowski, S.; Lesure, M. Eds.; John Willey & Sons, Inc. USA.
- Hallstadius, L. 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223, 2-3, 266-267.
- Horwitz, E.P.; Dietz, M.L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A.M.; Graczyk, D. 1998. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytical Chimica Acta* 266, 25–37.

- Jerome, S.M.; Allen, D.R.; Dean J.C.J.; Keightley, J.D.; Perkin, E.M.E.; Woods, M.J. 1995. Environmental Radioactivity Intercomparison 1995. NPL Report RSA(EXT)60, National Physical Laboratory, United Kingdom.
- Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. *Boletín Oficial del Estado*. 178.
- Panneerselvam, B.; Paramasivam, S.K.; Karuppanan, S.; Ravichandran, N.; Selvaraj, P. 2020. A GIS-based evaluation of hydrochemical characterisation of groundwater in hard rock region, South Tamil Nadu, India. *Arabian Journal of Geoscience*, 13, 837.
- Paul, R.; Brindha, K.; Gowrisankar, G.; Tan, M.L.; Singh, M.K. 2019. Identification of hydrogeochemical processes controlling groundwater quality in Tripura, Northeast India using evaluation indices, GIS, and multivariate statistical methods. *Environmental Earth Science*, 78, 470.
- Keshavarzi, A.; Tuffour, H.O.; Brevik, E.C.; Ertunc, G. 2021. Spatial variability of soil mineral fractions and bulk density in Northern Ireland: Assessing the influence of topography using different interpolation methods and fractal analysis. *Catena*, 207, 105646.
- Asikainen, M.; Kahlos, H. 1979. Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1681–1686.
- Banks, D.; Royset, O.; Strand, T.; Skarphagen, H. 1995. Radioelement (U, Th, Rn) concentrations in Norwegian bedrock groundwaters. *Environmental Geology*, 25, 165–180.
- Siegel, M.D.; Bryan, C.R. 2014. *Radioactivity, Geochemistry, and Health*. In Treatise on Geochemistry, 2nd ed; Henrich, D.H.; Turekian, K.T.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 11, 191–256.
- Szabo, Z.; Stackelberg, P.E.; Cravotta III, C.A. 2020. Occurrence and geochemistry of lead-210 and polonium-210 radionuclides in public-drinking-water supplies from principal aquifers of the United States. *Environmental Science and Technology* 54, 7236–7249.
- Hu, K.; Huang, Y.; Li, H.; Baoguo, L.; Chen, D.; White, R.E. 2005. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. *Environment International*, 31, 896–903.
- Skeppström, K.; Olofsson, B. 2006. A prediction method for radon in groundwater using GIS and multivariate statistics. *Science of Total Environment*, 367, 666–680.

- Zhu, H.C.; Charlet, J.M.; Poffijn, A. 2001. Radon risk mapping in southern Belgium: An application of geostatistical and GIS techniques. *Science of Total Environment*, 272, 203–210.
- Gong, G.; Mattevada, S.; O'Bryant, S.E. 2014. Comparison of the accuracy of Kriging and IDW interpolations in estimating groundwater arsenic concentrations in Texas. *Environmental Resources*, 130, 59–69.
- Kobyas, Y.; Taşkin, H.; Yeşilkanat, C.M.; Çevik, U.; Karahan, G.; Çakir, B. 2015. Radioactivity survey and risk assessment study for drinking water in the Artvin province, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 49.
- ESRI. 2014. *Creating, Editing and Managing Geodatabases for ArcGis Desktop*, Virtual Campus, ESRI Educational Service, Environmental Systems Research Institute, Inc.: Redlands, CA, USA.

CAPÍTULO 4. REVISIÓN Y OPTIMIZACIÓN METODOLÓGICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE CRIBADO UTILIZADOS EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD NATURAL EN LAS AGUAS DE CONSUMO

Uno de los principales objetivos propuestos en esta Tesis Doctoral ha sido la optimización de los métodos radiométricos utilizados como estrategia de control de la radiactividad en las aguas de consumo. La entrada en vigor de la nueva legislación europea (Directiva 51/2013/EURATOM) y su transposición en el marco regulatorio español (RD 314/2016) destacan la necesidad de que los métodos utilizados para tal fin deben garantizar resultados representativos. En consecuencia, en este trabajo se ha evaluado y, posteriormente, implementado el método de depósito delgado para la determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total (ISO 10704, 2019). Este método consiste, en términos generales, en la evaporación de un determinado volumen de muestra hasta sequedad y medida en contador proporcional. Se trata de un método sencillo que, sin embargo, presenta algunas cuestiones analíticas que, si no son bien abordadas, puede llevar a la obtención de resultados poco fiables y no reproducibles (Jobbagy *et al.*, 2014). La importancia de utilizar un método adecuado reside en que los índices de actividad suelen formar parte de las estrategias de control en los programas de vigilancia radiológica ambiental, por lo que las autoridades competentes y los gestores toman decisiones a partir de los resultados obtenidos.

Aunque los índices de actividad no permiten conocer a que radionucleidos específicos se debe el nivel de radiactividad en las muestras de agua, sino que proporcionan una estimación gruesa del contenido radiológico debido a los emisores α y β , su falta de representatividad y, por tanto, de capacidad predictiva hace que los índices sean fútiles como estrategia de control de la radiactividad. Los métodos utilizados deben, por tanto, garantizar que los índices sean representativos del contenido real de las muestras. Por un lado, una inadecuada valoración de los índices de actividad puede llevar a informar sobre un falso positivo, es decir, cuando se proporciona un valor del índice superior al nivel de cribado pero en realidad es inferior, lo que conduce a tener que realizar análisis específicos que, además de ser más complejos técnicamente, son más costosos. Por otro lado, la ausencia de representatividad puede llevar a informar sobre falsos negativos, es decir, comunicar que el valor del índice de actividad de la muestra es inferior al nivel de cribado cuando en realidad supera este nivel. Este caso, es más delicado que el anterior, ya que se estaría pasando por alto una muestra cuyo contenido radiactivo puede suponer un posible riesgo para la salud pública.

En este capítulo se ha demostrado que la fiabilidad del método de depósito delgado tiene una gran dependencia tanto de las características fisicoquímicas de la fuente como del rango de

energía de las partículas emitidas por los radionucleidos presentes en las muestras. En base a estas limitaciones, se ha establecido una masa de depósito (m_r) óptima, cuyo espesor produzca una pérdida lineal de energía del 15 y del 20%. Los resultados de espesor obtenidos mediante el uso de la herramienta SRIM-2013 corresponden a m_r de 28,9 y 38,5 mg, respectivamente. A partir de un ajuste experimental se ha obtenido una ecuación para el cálculo del volumen de alícuota en función de la m_r y de la conductividad eléctrica de cada muestra de agua. El objetivo de este procedimiento ha sido minimizar la variabilidad de los m_r depositados tras la evaporación cuando se consideran volúmenes fijos en muestras de agua con características fisicoquímicas muy heterogéneas. Para el cálculo de la eficiencia α y β (ε_α , ε_β) de cada muestra, se han preparado fuentes marcadas con radionucleidos naturales, ^{210}Pb y U-natural. Se ha descartado el uso de los radionucleidos artificiales, ^{241}Am y ^{90}Sr , que habitualmente se utilizan para la determinación de la ε_α y ε_β , respectivamente. Los resultados obtenidos de las diferentes implementaciones del método se han comparado con los valores de referencia de actividad total determinados durante la caracterización de los radionucleidos naturales de interés en las muestras de agua (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po y ^{40}K), observándose que en la tercera y definitiva versión las desviaciones relativas con respecto al contenido real de las muestras se reduce de manera importante.

Finalmente, los resultados del método propuesto se han validado tanto internamente, comparando con los resultados procedentes del método de centelleo líquido (ISO 11704, 2018) como externamente, a través de la participación en los diferentes ejercicios de intercomparación (IARMA 2018, CSN 2019 y EC-JRC 2019). Se ha demostrado que el uso de U-natural como disolución patrón para el cálculo de la eficiencia es adecuado debido a que los rangos de energía de emisión de partículas α y β coinciden con el de los principales radionucleidos presentes en las muestras analizadas. El método optimizado se ha probado en más de 300 muestras de agua de Castilla y León demostrando una mejora significativa en la representatividad de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total, reduciendo el número de falsos negativos y falsos positivos. Los resultados del índice de actividad alfa total detectaron el 98% de las muestras que presentaban una contribución radiactividad de emisores α ($\Sigma\alpha$) mayor que 0,1 Bq/L. En consecuencia, este método proporciona valores fiables de dichos índices que cumplen con los requerimientos establecidos en la legislación vigente.

REVISITING METHODS FOR THE ASSESSMENT OF NATURALLY- OCCURRING RADIOACTIVITY IN DRINKING WATER

Borrego-Alonso D. *, Quintana B., Lozano J.C.

*Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Departamento de Física Fundamental,
Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, Spain

Correspondance to: davidin@usal.es

Published in *Applied Radiation and Isotopes* (DOI: 10.1016/j.apradiso.2023.110667)

Abstract

A comprehensive radioactivity characterisation of Castilla y León (Spain) groundwater intakes intended for human consumption is addressed between 2017 and 2021. This study responds to the radiological requirements stated in the European Council Directive 51/2013/EURATOM concerning drinking water for public health. Given that the gross α - and gross β -activity determination is used as a screening strategy for water radioactivity monitoring, the reliability of the thin-source deposit method (ISO 10704, 2019) has been improved to achieve representative values of the total activity coming from α - and β -particle emitters in the samples. More than 400 groundwater samples have been considered for this purpose, analysing their $^{238,235,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb , and ^{210}Po activity concentrations, which are needed for the indicative dose assessment. These results, considered reference activity values, are compared with the gross α - and gross β -activities determined by the different procedure approaches. Ultimately, the results of the liquid scintillation counting method (ISO 11704, 2018) are also used to validate the optimised method.

Keywords: gross α activity, gross β activity, drinking water, naturally-occurring radioactivity, monitoring, ISO 10704:2019, ISO 11704:2018, 51/2013/EURATOM

Highlights

- The TSD-PC method is highly influenced by the source deposit properties and the emission energies of the standard solution chosen for efficiency calibration.
- According to the major radionuclide content of the studied groundwater samples, natural uranium is the most appropriate calibration source.
- The reliable and straightforward TSD-PC optimised method provides representative results and minimises significantly the reporting of false positive or false negative for the drinking water samples.
- This method has been validated through intercomparison exercises and LSC method (ISO 11704, 2018).

4.1 INTRODUCTION

Groundwater provides almost 50% of the drinking water supply worldwide, and in the case of the European Union meets the demand of 310 million people (WWDP, 2022). In Castilla y León, the largest region of southern Europe, more than 43% of inhabitants live in rural areas, where groundwater wells often constitute the main supply for domestic consumption and, in many cases, meet the demand for agriculture irrigation and livestock farming. The naturally-occurring radioactivity levels in groundwaters primarily come from ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th disintegration chains, as well as ^{40}K , and their concentrations are related to the mineralogical composition of bedrock as well as the physicochemical properties of the flowing water. It is therefore essential to ensure groundwater radioactivity content does not involve risks to human health.

The European Council Directive 51/2013/EURATOM, and their transposition into the Spanish regulatory framework (RD 314/2016), establishes the radiological quality requirements for drinking waters, including the recommendations about the parametric values and methods for monitoring radioactive substances. In this context, the specific determination of $^{238,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations is necessary for the indicative dose (*ID*) assessment. However, when the water supply has already been radiologically characterised, a screening strategy based on the gross α and gross β activities (hereinafter referred to as a_α and a_β) can be adopted for monitoring the water radioactivity, avoiding in this way a needless huge number of specific radionuclide analysis. When following this monitoring strategy, the screening levels recommended for a_α and a_β are 0.1 and 1.0 Bq/L, respectively. If both or one of two particular screening levels are exceeded, then the specific radionuclides analysis is required for the *ID* calculation. This fact highlights the key role of a_α and a_β measurements and, thus, it is critical that the methods used in these determinations provide reliable and representative results to ensure efficient decision-making by the authority. This screening strategy presents some important advantages: minimises the number of specific analyses and is more affordable in terms of budget and technical resources.

Nonetheless, the methods used for the a_α and a_β determinations are often not exempt from technical drawbacks that, when it is not properly approached and solved, yield non-representative results concerning the real naturally-occurring radioactivity levels of the drinking water samples. Therefore, this may lead authorities to take wrong decisions giving rise to unnecessary extra costs. The lack of reliability of these methods has been reported for instance in interlaboratory comparisons managed by the European Commission Joint Research Centre (Jobbágy *et al.*, 2015), emphasising the need to improve the methods already stated and followed in many routine laboratories. Two straightforward methods are mainly used. Due to its simplicity and rapid source preparation, the most extensively implemented in laboratories is the thin-source deposit method

(ISO 10704, 2019). From now on this method is referred to as TSD-PC. A water sample aliquot is evaporated to total dryness producing a residue mass on the planchet. After preparation, the source deposited is directly measured in a proportional counter. In this method for efficiency calculation, synthetic theoretical sources are frequently prepared to build theoretical efficiency versus residue mass curves, which are spiked with artificial radionuclide standards such as ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{90}Sr or ^{137}Cs (Ruano Sánchez *et al.*, 2013; Corbacho *et al.*, 2016). However, their emission energy range does not match the naturally-occurring ones. A remark to take into account when dealing with the TSD-PC method is the significant influence of the physicochemical properties of the source and the energy of the particles emitted by the radionuclides in the water samples. Therefore, the choice of standard and matrices for efficiency calibration become a key point. Another method available to obtain a_α and a_β is liquid scintillation counting (LSC), which allows for a rapid and easily determination (Todorovic *et al.*, 2012). The effortless source preparation is based on the mixing of a volume sample given in a vial containing a specific amount of the scintillation cocktail for direct measurement (ISO 11704, 2018). Although this method is less particle energy dependent than the TSD-PC, low-level measurements require an ultra-low background scintillator spectrometer which is only affordable for laboratories mainly devoted to low-level measurements with a wealth of experience.

On this basis, the main objective of this work is to improve the suitability of a_α and a_β determination methods to achieve reliable, comparable and representative results of the natural radioactivity content in waters intended for human consumption. From 2017 to the present, in the framework of the research project promoted by the General Directorate of Public Health of Junta de Castilla y León, we have determined the activity concentration of the $^{238,235,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{40}K as well as the a_α and a_β values of the analysed groundwater intakes from Castilla y León region (Spain). Besides the *ID* assessment, the specific radionuclide determination allowed us a precise knowledge of the total α - and β -emitter contributing to a_α and a_β in the samples analysed, which provides a reference value to compare the reliability of the a_α and a_β determinations by the TSD-PC and LSC methods. Especially, the TSD-PC has been fine-tuned, paying careful attention to the source preparation procedure and the efficiency calculation for each sample. In a previous contribution (Borrego *et al.*, 2019) the suitability of the most widely used artificial radionuclide standards, ^{241}Am and ^{90}Sr , was tested for the efficiency assessment. Then, a systematic efficiency overestimation was observed, amounting on average to $\bar{\delta}_\alpha = 34.9(55)\%$ and $\bar{\delta}_\beta = 38.2(45)\%$, providing non-representative a_α and a_β results for natural drinking waters. This fact leads us to discard the use of these standards, concluding that the efficiency assessment needs to be performed using radionuclide reference solutions whose energies are comprised in the particle energy range of the radionuclides mainly presented in the

groundwaters and needed for the *ID* determination. In this work, our efforts were also focused on the suitability of some natural radionuclides standards such as ^{210}Pb and natural uranium ($^{\text{nat}}\text{U}$).

The present manuscript is described in the following sections. First, in Section 2 materials and methods are detailed, the water samples are described as well as the techniques performed for the radiological characterisation and the determination method optimised used as a screening strategy. Results and discussion are given in Section 3, which includes the outcomes from the different TSD-PC procedure approach as well as the optimised TSD-PC method compared with the total α - and β -emitting radionuclides activity. Eventually, to a lesser extent, a set of samples were selected for evaluating the suitability of the LSC method in these types of samples and, in addition, for validating the reliability of the a_{α} and a_{β} from the TSD-PC method proposed.

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1. Study area and sampling

Castilla y León is located in the NW of the Iberian Peninsula, extending throughout 94,225 km² and with a population of more than 2.3 million inhabitants. The region bedrock is formed by a large variety of lithologies (granites, shales, limestones, sandstones, etc.) that define the hydrogeological properties controlling the mobilisation of radionuclides from mineral-bearing to groundwater.

A total of 430 water samples have been gathered by the Pharmaceutical official service of the General Directorate of Public Health of JCyL and then analysed in our laboratory between 2017 and 2021. The distribution of the georeferenced sampling points of the whole analysed samples is shown in Figure 4.1. Samples came from groundwater intakes intended for human consumption which are often placed in the vicinity of urban areas and countryside villages. At each sampling point, 30 L raw volumes were collected in polyethene vessels from the water supply. Once samples were received in our laboratory, previously to the acidification pretreatment, calibrated Hannah multiparameter equipment was used to measure their electrical conductivity (σ). Immediately after this measurement, 1 mL/L of analytical grade 70% HNO_3 is added for the proper conservation of the water samples.

Furthermore, drinking water samples corresponding to the PT exercises managed in 2018 by the International Atomic Reference Material Agency (IARMA-069, -070, -071, -072, -073, -074) and during 2019 by Consejo de Seguridad Nuclear (CSN-2019) and the European Commission Joint Research Centre (JRC-GAB1 and JRC-GAB2) were used to test the reliability of the TSD-PC method implemented in our laboratory.

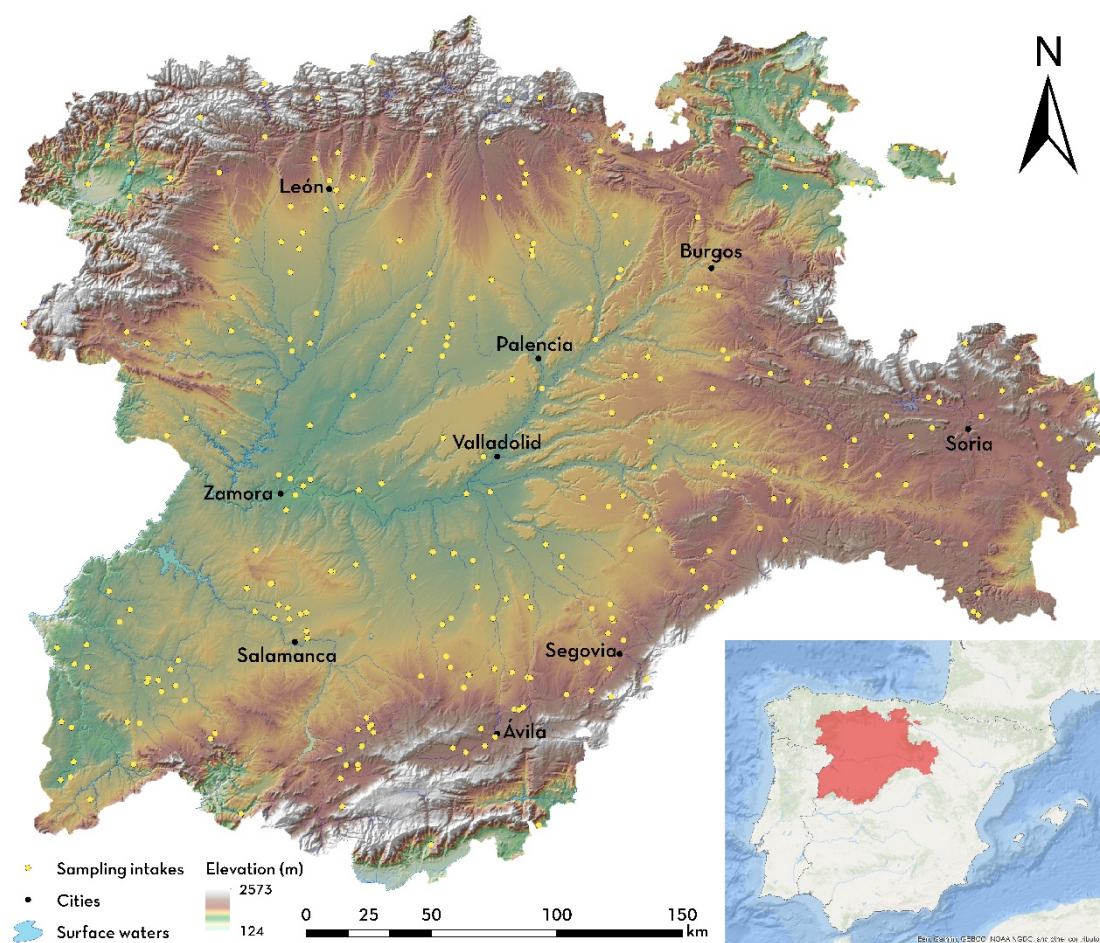


Figure 4.1. Location of the analysed groundwater intakes of Castilla y León (Spain).

4.2.2. Low-level γ -ray and α -particle spectrometries

The low-level background γ -ray spectrometry was chosen as the first step in the activity determination of the radionuclides present in the samples. For it, 25 L water aliquots were directly evaporated up to 50 mL and then transferred to a PTE baker. Measurements were performed with two low-level-background γ -ray spectrometers with high-purity Ge (HPGe), a Canberra BEGe and REGe detectors. BEGe is a coaxial p-type HPGe crystal of broad-energy range with an active volume of 117 cm³. Its relative energy peak efficiency at 1332 keV is 50% and nominal resolutions at 122 and 1332 keV are 0.75 and 2.20 keV respectively. REGe is an n-type HPGe crystal with an active volume of 59 cm³. Its relative peak efficiency at 1332 keV is 22.60% and nominal resolutions at 122 and 1332 keV are 0.842 and 1.79 keV, respectively. The data acquisition is done with coupled electronics consisting of an integrated module CANBERRA DSA1000 model including a 16 K multichannel analyser. The measurement times ranged between $2.5 \cdot 10^5$ and $4.5 \cdot 10^5$ s. For efficiency calibration, both Monte Carlo (MC) simulation (García-Talavera *et al.*, 2000) and experimental methods (Daza *et al.* 2001) were used. MC simulations were computed for the BEGe detector using the Geant4 toolkit, which friendly enabled the

implementation of the experimental conditions, including the specific source characteristics (water chemical composition, density and source volume). Experimental efficiency curves versus energy were performed for the REGe detector. Standard calibration sources were prepared from the water samples of interest using the same procedure as explained above. For every curve, at least two water sources with similar densities were selected to be spiked with 1 mL multigamma reference solution (CT/170133/17/0519, AREVA) and also with 1 mL ^{210}Pb reference solution (P4575/LMRI/RN/2952, CIEMAT), respectively.

The acquired γ -spectra analysis was performed using the Gamma-Line Expert Analyser, GALEA, developed in our laboratory mainly for the analysis of the spectra shaped by the natural radionuclide emissions (Quintana *et al.*, 2018). It included the algorithm COSPAJ for the full continuum spectra fitting (Quintana and Fernández, 1998). A genetic algorithm was also included that provided the best peak fit, even in multiplets with more than three peaks. The γ -ray emission energies and probabilities were taken from the Nuclide-Lara Library (LNHB, 2020). The activity of ^{210}Pb was calculated with its γ -ray emission at 46.539 keV. When evaluating ^{226}Ra , which emitted at an energy of 186.211 keV, the deconvolution made for ^{235}U at 185.72 keV is used. Secular equilibrium between ^{226}Ra and its descendants, ^{214}Pb and ^{214}Bi , which generally only occurs in low activity concentrations, its activity could be also calculated with the emissions of its daughters. For the ^{228}Ra activity assessment, the daughter emissions of ^{228}Ac at 911.196 and 968.96 keV were used. The MDA for ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{228}Ra ranges from 0.56 to 12.0 mBq/L for ^{210}Pb , from 0.06 to 14.7 mBq/L for ^{226}Ra , and from 0.05 to 9.8 mBq/L for ^{228}Ra .

Secular equilibrium among ^{238}U and their descendants is checked by using the 63.3, 92.38 and 92.8 keV full energy peaks for ^{234}Th , and $^{234\text{m}}\text{Pa}$ emission at 1001.03 keV analysed in the γ -spectra. Therefore, in sources with a high ^{238}U activity, the secular equilibrium between ^{238}U and ^{234}Th may also be checked directly by using the energy emission of ^{238}U at 49.55 keV. For ^{235}U activity determination, emissions at 185.72, 143.767 and 163.356 keV peaks were deconvoluted due to the interferences of ^{223}Ra and ^{226}Ra emissions. The activity of ^{235}U is frequently worse determined using α -spectrometry consequence of the overlapping of the ^{235}U peak with the ^{238}U peak tail, highly dependent on the α -sources quality. The low intensity of both ^{234}U direct emissions at 53.2 keV, which is highly overlapped with the ^{214}Pb emission at 53.23 keV, and at 120.9 keV often leads to non-quantitative activity determinations, which makes the α spectrometry technique necessary.

The $^{238,235,234}\text{U}$ activity concentrations were also measured using α -particle spectrometry when their activities were below the detection limit of the γ -ray spectrometry. For source preparation, the radiochemical separation procedure involves the sequential extraction using UTEVA resin (Triskem) of purified uranium eluate and the electrodeposition onto stainless steel

discs at 1.8 A for 1 h time duration (Hallstadius, 1984). Previously, 0.5 L aliquots taken from the water samples were filtered and spiked with ^{232}U standard solution (P4866/LMRI/RN/3050, CIEMAT). Before measurement, sources were covered with a thin VYNS film, a mixture of 85% polyvinyl-chloride (PVC) and polyvinyl-acetate (PVA), to protect the detector from contamination by back-scattered nuclei.

The method used for ^{210}Po determination is based on co-precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and auto-deposition onto a 25.4 mm diameter silver disc for 4 hours at 60°C (Flynn, 1968). Once 1 L aliquot taken from each sample was filtered, it spiked with a ^{209}Po standard solution (SRM-4326a, AREVA). Before measurement, sources were also covered with the thin VYNS film.

The α -particle spectrometry sources were measured using PIPS semiconductor detectors of 450 mm^2 active area housed in an Ensemble Spectrometer with Alpha-Duo Modules (Ortec). Spectra and hardware are managed by the MCA Maestro Emulator and the suite Alpha-Vision both by Ortec. Radiochemical yields, estimated from tracer assessment and the calibrated chamber efficiency, were in the range of 80 to 100%. Measurement times for the determination of radionuclide concentrations and background were $2.5 \cdot 10^5$ s. The background counting rates ranged from $2.4 \cdot 10^{-4}$ to $4.8 \cdot 10^{-4}$ cpm.

4.2.3. Determination of a_α and a_β by using the TSD-PC method

The TSD-PC method implemented was upgraded in several steps, but all of them share some common characteristics. Six sources are prepared from each water sample for simultaneous a_α and a_β analysis. Starting from suitable volumes, aliquots were softly evaporated below 85°C up to ~ 10 mL and then transferred to nine-ridge stainless steel planchets. The complete dryness was finished in an infrared-lamp exposure at $\sim 50^\circ\text{C}$ for two hours time duration, producing a thin and homogeneous residue directly on the rippled planchet. Sources were stored in a desiccator for 24 h and then measured for activity determination. To use matrix-matched sources for efficiency calibration, one of the replicas was spiked with the standard solution, avoiding the effect on the efficiency of sample composition changes between the standard source and the source of interest. The radionuclide standard solutions were chosen considering the similarity between its energy emission range with the one of α - and β -particle emitters considered for the *ID* determination. The main emission energies of the standard solutions used in this work for efficiency calibration are summarised in Table 4.1 and Table 4.2.

Table 4.1. Main emission energies (E) and intensities (I) of α -particle emitter of the standard solutions used in this work (IAEA, 2022).

Radionuclide	E (keV)	I (%)
^{210}Po	5304.33(7)	100
^{233}U	4824.2(12)	84.3(6)
	4783.5(12)	13.2(2)
^{234}U	4774.6(14)	71.38(16)
	4722.4(14)	28.42(9)
^{238}U	4198(3)	79(3)
	4151(5)	21(3)
^{241}Am	5485.56(12)	84.8(5)
	5442.80(12)	13.1(3)

Table 4.2. Maximum (E_{\max}) and averaged (E_{avg}) energies as well as intensities (I) of β -particle emitter of the standard solutions used in this work (IAEA, 2022).

Radionuclide	E_{\max} (keV)	E_{avg} (keV)	I (%)
^{90}Sr	545.9(14)	195.7(5)	100
^{90}Y	2278.7(16)	932.4(7)	99.9885(14)
^{210}Bi	1161.5(15)	389.0 (4)	100
^{210}Pb	17.0(5)	4.16(13)	84(3)
	63.5(5)	16.16(13)	16(3)
	198.5(15)	53.6(9)	78(2)
^{234}Th	106(10)	27.8(9)	14(2)
	105(10)	27.7(9)	6.4(9)
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	2290(20)	820.5(17)	97.57(4)

In the first approach referred to as TSD-PC₁, aliquot volumes were set to 100 mL from every sample to carry out the evaporation to dryness procedure described above. Four replicas were prepared for each sample: three of them were used for activity determination to test so the repeatability of the evaporation procedure. The fourth replica prepared was spiked with ^{210}Pb standard solution (P4575/LMRI/RN/2952, CIEMAT) for the efficiency assessment of the α - and β -particle counting.

Given the high sensibility of the TSD-PC method to the source thickness, in the second approach referred to as TSD-PC₂, aliquot volumes were adjusted according to the water σ with the purpose to obtain residue masses in a range that does not change significantly the range of the different α - and β -particles emitted by the radionuclides embedded in the sources. Therefore, the first step in calculating aliquot volumes is to state a targeted residue mass (m_r). For this, the ranges of α -particle were computed with the SRIM-2013 software (Ziegler *et al.*, 2010; Ziegler, 2019) for a Na_2CO_3 matrix with a density $\rho = 1.8 \text{ g/cm}^3$, source area $A = 26 \text{ cm}^2$ and α -particle energy, $E_\alpha = 4198(3) \text{ keV}$, which corresponds to the most probable ^{238}U α -particle emission, $I = 77.54(50) \%$. In order to perform the SRIM-2013 simulation of the particle transmission across the source, energy losses of 15% and 20% were considered. The obtained linear ranges varied between 6.17 and 8.23 μm , which corresponds to an m_r range from 28.9 to 38.5 mg, respectively. Then, the

second step is to calculate the aliquot volume of a given sample that generates a residue mass after evaporation to dryness corresponding to the targeted m_r . As shown in Figure 4.2, residue masses per unit volume obtained from the evaporation of 100 mL aliquots from 80 water samples behaves linearly versus their measured σ . Therefore a linear fit to data was performed by the least-squares method to obtain a quantitative relation between both magnitudes. The linear fit is given by the function, $\frac{m_r}{V} = a_r \cdot \sigma + b_r$, and the resulting parameters are $a_r = 10.54(34) \cdot 10^{-4}$ and $b_r = 1.15(26) \cdot 10^{-1}$. R^2 were 0.9224, which means that the results are not quantitative but fit to purpose. From this equation sample volumes of a given σ that produces $m_r \sim 30$ mg, can be calculated using the following equation:

$$V = \frac{m_r}{a_r \cdot \sigma + b_r}$$

where m_r is the targeted mass of 30 mg and a_r and b_r are the parameter obtained in the fit.

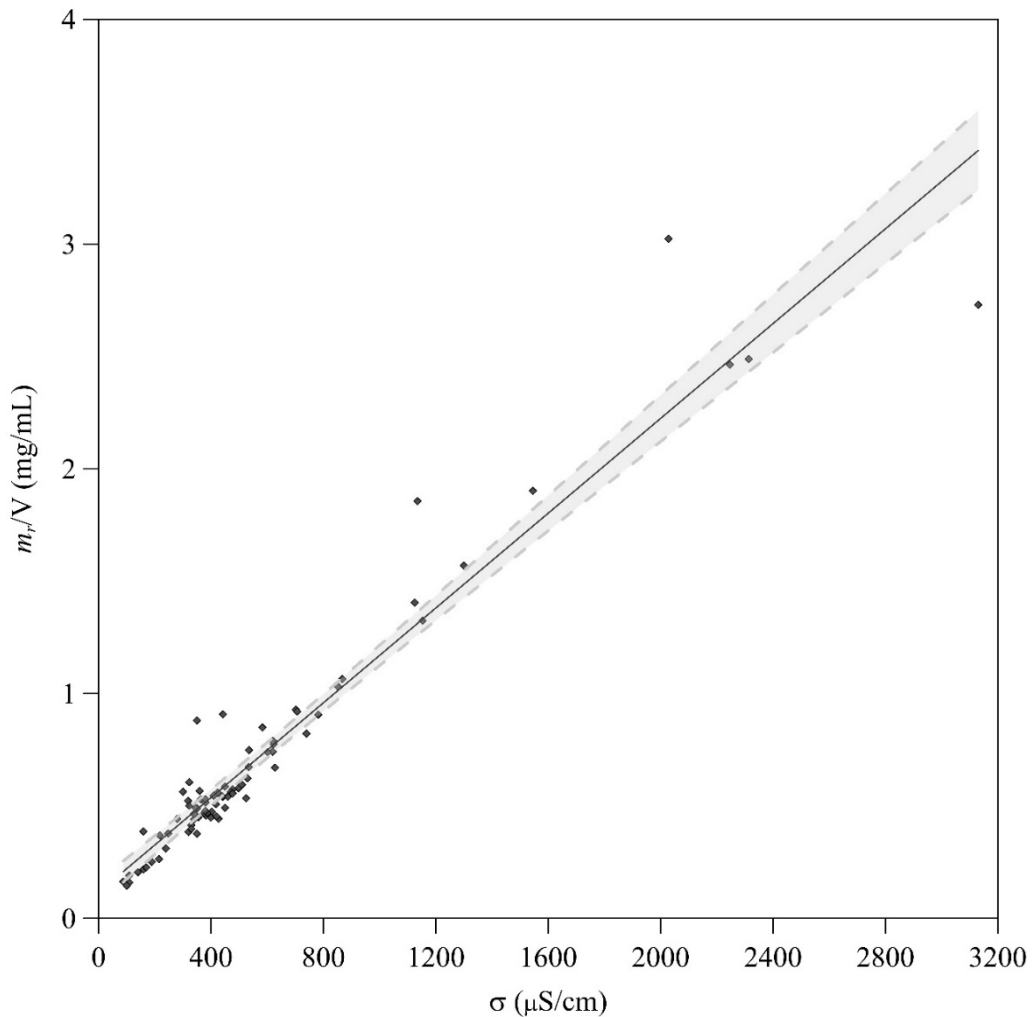


Figure 4.2. Linear correlation between the residue mass (m_r), obtained given a constant aliquot volume (V), in mg/mL, and the electrical conductivity (σ). The least-square regression fitting is used to calculate the proper V to obtain the m_r stated as the targeted source deposit. Shaded areas correspond to a 95% confidence interval.

From now on, this will be the followed protocol to select the proper aliquot volume for each water sample. The efficiency calibration in TSD-PC₂ was also performed by spiking with ²¹⁰Pb. At this point, for the third approach (TSD-PC₃), the ²¹⁰Pb standard solution was replaced by the ^{nat}U one (P560/LM/RN/3756, CIEMAT).

A set of sixteen samples were selected, referred to as DW001, DW002, ..., DW016, to compare the suitability of the three different approaches and to determine the most proper for these types of samples. In previous work, we have determined the influence of the β -to- α crosstalk ($ct_{\beta\alpha}$) and values lower than 1% was obtained which can be neglected. To evaluate the α -to- β crosstalk ($ct_{\alpha\beta}$), we did not use the ²⁴¹Am standard because its high α -particle energy led to an overestimated value, which was $\bar{ct}_{\alpha\beta} = 39.1(16)\%$. Even though α -radionuclide standard solutions such as ²³³U or ²³⁶U, with similar ²³⁴U and ²³⁸U α -particle emission energies, may be used for a proper $ct_{\alpha\beta}$ assessment in these water samples, a procedure which temporally provides an α -pure ^{nat}U standard solution was used. The rapid radiochemical separation is based on the precipitation of Th(IV) as fluoride with the addition of Nd³⁺ in excess and HF 48% while stirring in cold, once the oxidation state of U(VI) was ensured by adding H₂O₂. U(VI) remains dissolved in these conditions. The resulting solution was filtered to retain ²³⁴Th on the 0.1 μm PP Resolve Filter (Eichrom, USA), preconditioned with 80% ethanol before use. ²³⁴Th and ²³⁴Pa grew in the separated uranium, but counting sources are measured in an elapsed time of only 8 hours after preparation, so the β -counting increase (<1% in the β window) may be considered negligible. Then, a fifth replica was prepared and spiked with this solution for crosstalk assessment for each sample. Following this procedure, the mean crosstalk correction applied was $\bar{ct}_{\alpha\beta} = 26.64(43)$.

Measurements were performed in a low-background gas-flow proportional counter model LB770, from Berthold Technologies. This equipment enables simultaneous discrimination of α - and β -particle pulses which are acquired in two different windows. Sources deposited in the rippled stainless-steel planchets were placed in the ten 2π -solid-angle ionisation chambers and fluxed with a 90% argon and 10% methane gas mixture (P-10). The sources of interest and the spiked ones were measured during $1.8 \cdot 10^5$ and $3.6 \cdot 10^3$ s, respectively. Measurement time for the monthly background determination was $6.0 \cdot 10^5$ s. The underground location of the counting setup, the anticoincidence guard detector and the passive shielding based on thick-lead blocks ensured a low background, which became 0.02 and 0.35 cpm for the α and β windows, respectively.

4.2.4. Determination of a_α and a_β by using the LSC method

Fifteen samples collected during the 2021 campaign, listed in Table 4.3 and Table 4.4, were selected to determine the a_α and a_β based on the LSC method according to the ISO 11704 (2018)

standard. The results enable us to test the reliability of the a_α and a_β values provided by the TSD-PC method implemented in our laboratory.

Table 4.3. Student statistic values t_1 , t_2 and t_3 were obtained by comparison between gross α -activity (a_α) results from the TSD-PC method and their reference values (Σ_α), between the LSC method and Σ_α , and the same but between the a_α values obtained by using the TSD-PC method and the LSC one, respectively, all corresponding to samples with the main content of natural uranium.

Sample	t_1	t_2	t_3	Σ_α mBq/L	a_α (TSD-PC) mBq/L	a_α (LSC) mBq/L
DW348	0.76	0.87	0.31	3481(84)	$3.59(20) \cdot 10^3$	$3.66(18) \cdot 10^3$
DW351	0.19	0.25	0.31	192.7(91)	196(15)	182(42)
DW358	0.42	0.47	0.66	645(20)	629(32)	678(67)
DW362	1.18	0.21	1.91	386(33)	340(21)	398(45)
DW363	0.47	0.78	1.11	283(26)	269(16)	327(50)
DW376	0.27	0.81	0.57	118.8(37)	114(17)	95(29)
DW379	1.71	1.82	1.01	477(14)	556(44)	$0.67(11) \cdot 10^3$
DW380	1.54	2.70	1.70	224(29)	279(21)	353(38)
DW385	0.12	0.01	0.07	160.4(52)	157(25)	160(28)
DW395	0.02	0.67	0.68	230(27)	229(29)	267(48)
DW396	0.25	0.79	0.24	330.7(83)	353(89)	378(59)
DW397	0.66	1.37	0.41	739(65)	817(98)	865(65)
DW408	0.86	0.58	0.17	234(33)	267(20)	261(32)
DW410	0.74	0.73	0.19	$2.10(11) \cdot 10^3$	$2.26(18) \cdot 10^3$	$2.22(12) \cdot 10^3$
DW428	0.15	1.16	1.19	102.0(80)	100(11)	138(30)

Table 4.4. Student statistic values t_1 , t_2 and t_3 were obtained by comparison between gross β -activity (a_β) results from the TSD-PC method and their reference values (Σ_β), between the LSC method and Σ_α , and the same but between the a_β values obtained by using the TSD-PC method and the LSC one, respectively, all corresponding to samples with the main content of natural uranium.

Sample	t_1	t_2	t_3	Σ_β mBq/L	a_β (TSD-PC) mBq/L	a_β (LSC) mBq/L
DW348	2.47	0.60	0.53	3007(68)	$3.32(11) \cdot 10^3$	$3.17(26) \cdot 10^3$
DW351	0.30	0.61	0.55	213.0(92)	218(14)	268(89)
DW358	0.10	0.63	0.48	151.8(44)	157(53)	205(85)
DW362	0.64	0.92	0.48	281.6(61)	226(87)	$0.38(10) \cdot 10^3$
DW363	1.45	1.31	0.66	212(17)	266(33)	327(86)
DW376	0.13	1.57	1.44	325(12)	329(28)	443(74)
DW379	0.28	1.05	0.70	752(20)	767(50)	826(68)
DW380	2.73	1.37	0.63	314(14)	385(22)	447(96)
DW385	0.61	0.52	0.74	157.8(49)	138(22)	191(64)
DW395	0.64	1.72	0.95	243(12)	288(69)	394(87)
DW396	0.36	1.61	1.43	344.6(90)	360(42)	$0.55(13) \cdot 10^3$
DW397	1.14	1.38	1.68	887(16)	839(39)	$1.08(14) \cdot 10^3$
DW408	1.32	0.11	0.65	183(24)	138(24)	192(80)
DW410	8.46	0.55	2.03	927(18)	596(35)	$1.05(22) \cdot 10^3$
DW428	0.46	0.75	0.57	101.0(40)	110(19)	146(60)

For source preparation, the pretreated samples were heated at 80°C while stirring for 30 min in a cover baker to remove ^{222}Rn . An 8 ml aliquot volume was transferred into 20 mL PTE vials and, then, mixed with 12 mL of water-miscible scintillation cocktail UltimaGold AB by PerkinElmer. Background checking was performed by preparing a vial with an 8:12 volume ratio

of scintillation cocktail and Milli-Q water from Elix® Advantage System (14.9 MΩ·cm at 22.8 °C and TOC <30 ng/mL), which was previously acidified with analytical grade HNO₃ 70% 1 mL/L to ensure the same pH conditions as the drinking water sources.

Scintillation vials were measured immediately after sources were prepared in an ultra-low background scintillation spectrometer, model Quantulus 1220™ (PerkinElmer). The α and β windows comprised channels 150 to 1024. The anticoincidence active shielding and underground location resulted in reduced background countings of 0.125 and 2.23 cpm for the α- and β-particle windows, respectively. Spiked samples were measured for 3600 s, while each source of interest was measured for 6·10⁴ s. Background counting times were 9·10⁴ s.

A pulse shape analysis, whose parameter is referred to as PSA, splits the full spectrum in two, one for the α-particles and the other for the β-ones, according to the different rise times of the pulses induced by both particles. PSA values were optimised by measuring two different scintillation vials, one of them spiked with reference solutions of ²³³U (P5460/LMRI/RN/3570, CIEMAT) and ⁹⁰Sr (P5804/LMRI/RN/3864, CIEMAT). The optimum PSA was found to be 60. Efficiencies were determined for each sample by measuring two vials prepared with the same sample matrix but spiked with ²³³U and ⁹⁰Sr standard radionuclide solutions. Furthermore, the scintillations counting from the interactions of α- and β-particles with the primary scintillator ²³³U- and ⁹⁰Sr-spiked sources provide $ct_{\alpha\beta}$ and $ct_{\beta\alpha}$, respectively, for each water sample. The quenching-indicating parameter SQP(E), which was measured by the external ¹⁵²Eu source, was kept constant for every set of sources prepared with the same water matrices, one of interest and the standard ones, thus quenching corrections were not required.

4.3. RESULTS

Activity concentrations of the natural radionuclides involved in the *ID* assessment were obtained for the whole set of drinking water samples. As a gaussian behaviour was not expected, the experimental dataset corresponding to each radionuclide was statistically characterised through its median and 25% and 75% percentile values, as shown in Figure 4.3. As can be seen in Figure 4.3, ²³⁴U and ²³⁸U are the radionuclides that contribute to a larger extent to the a_{α} . In all the analyses performed, the secular equilibrium between ²³⁸U and their long-lived progenies ²³⁴Th and ^{234m}Pa was fulfilled, becoming both radionuclides the main β emitters together with ⁴⁰K.

Total α- and β-particle activities, Σ_{α} and Σ_{β} , respectively, were calculated as the sum of all the radionuclide activity concentrations determined, so becoming the reference values for the a_{α} and a_{β} for each drinking water sample. The radionuclides considered were ²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra and ²¹⁰Po for Σ_{α} and ²³⁴Th, ^{234m}Pa, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi and ⁴⁰K for Σ_{β} .

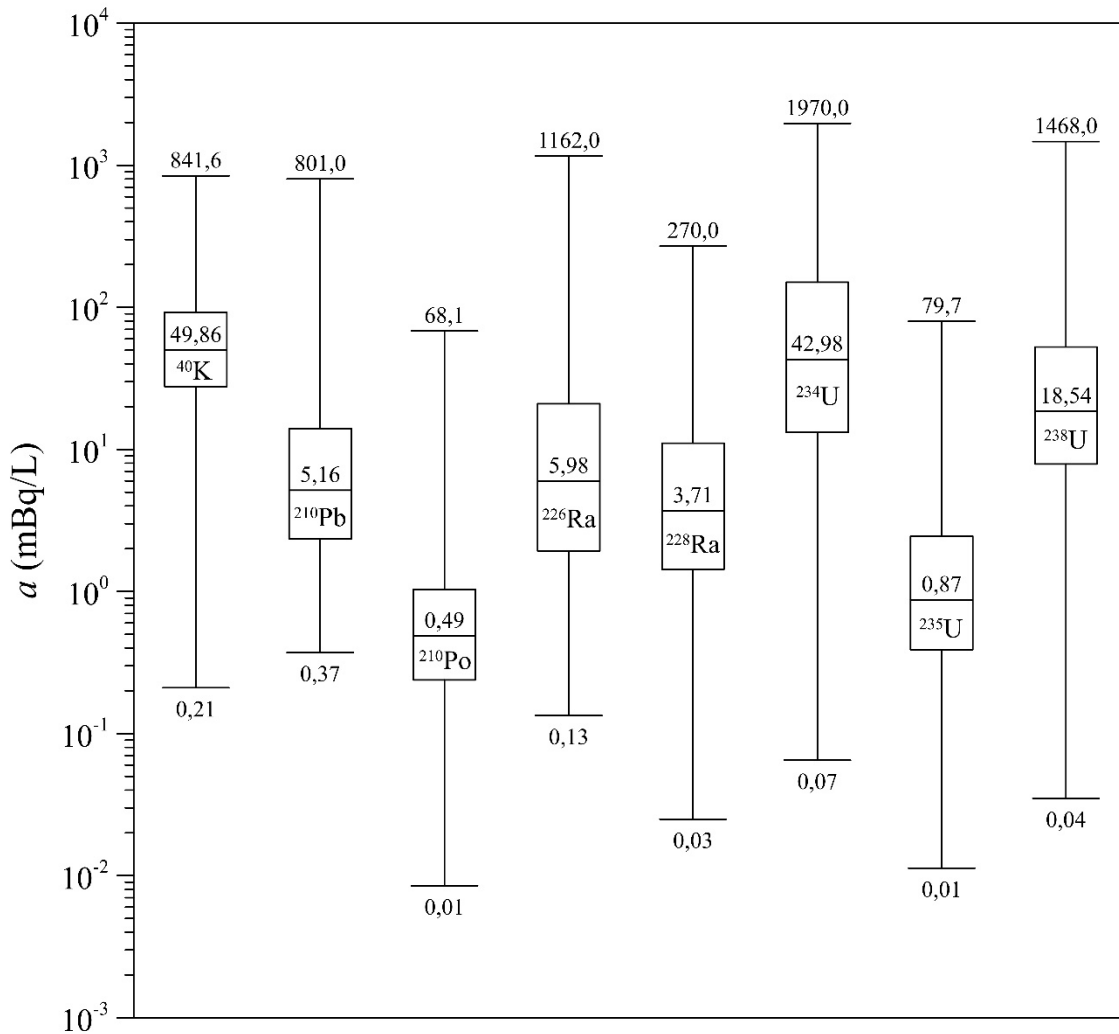


Figure 4.3. Activity concentration of the main natural radionuclides analysed. The lower and upper box edges represent the 25% and 75 % percentile, respectively. The central box line represents the median. Whiskers correspond to the minimum and maximum activity concentrations. The recommended a_α and a_β screening levels in the Spanish regulatory framework (RD 314/2016) are represented by the red and blue lines, respectively.

4.3.1. Optimisation of the TSD-PC method

The ranges of m_r , α -particle efficiency (ϵ_α) and β -particle efficiency (ϵ_β) resulting from the three TSD-PC approaches are given in Table 4.5, showing high variability in the m_r values for the TSD-PC₁ and, consequently, in ϵ_α and ϵ_β . This is due to the impact that m_r has on ϵ_α and ϵ_β reinforces the need to state in the preparation procedure a constant m_r instead of a constant aliquot volume as a starting point. Thus, in the TSD-PC₂ and TSD-PC₃ approaches, the step forward to improve the method was to state a targeted $m_r = 30$ mg. To achieve this m_r value, the linear relation between the drinking water σ and the m_r is used to obtain the aliquot volume that must be evaporated, given in Figure 4.2. The aliquot volumes ranged from 20 to 250 mL pointing out the wide variability in the physicochemical composition of the samples. As can be checked in Table

4.5, the thinner source deposit resulting from the lower m_r values, led to an increase in ε_α and ε_β in the TSD-PC₂. Despite that in both procedures the stated m_r was constant, in the TSD-PC₃ the ε_α values were lower than in the TSD-PC₂. This is largely due to the higher α -particle energy emission of ^{210}Po , which is in secular equilibrium with the ^{210}Pb and ^{210}Bi in the used standard solution, than the main natural uranium one, as shown in Table 4.1. However, the range of ε_β values from the TSD-PC₃ increased, varying from 26.33(68) % to 33.78(62)%, caused by the difference between the β -particle emission energies of the radionuclides contained in the ^{210}Pb and $^{\text{nat}}\text{U}$ standard solutions, given in Table 4.2. Given the residue characteristics influence such as the mass and the chemical composition have on the obtained efficiencies, is critical to ensure a thin and homogeneous source deposit, thus establishing a constant m_r constitutes appropriate implementation of the preparation procedure.

Table 4.5. Minimum and maximum residue masses (m_r), as well as the minimum and maximum α and β efficiency values (ε_α and ε_β , respectively) obtained from the three TSD-PC methodological approaches.

Approach	m_r (mg)		ε_α (%)		ε_β (%)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
TSD-PC ₁	37.4(10)	312.1(10)	2.13(12)	23.35(58)	13.62(54)	28.55(78)
TSD-PC ₂	27.5(10)	38.5(10)	14.13(39)	37.42(69)	20.09(38)	26.31(61)
TSD-PC ₃	27.5(10)	38.5(10)	6.04(21)	14.40(35)	26.33(68)	33.78(62)

Furthermore, to test the reliability of these different procedure approaches, a_α versus Σ_α and a_β versus Σ_β were plotted in Figure 4.4. The results from TSD-PC₁ provide a_α/Σ_α and a_β/Σ_β sets that are far to match with the line defined by $a = \Sigma$, being on average 0.586(55) and 0.742(37), respectively. This fact implies an important lack of reliability in the results provided from this approach for the whole dataset, especially in the case of a_α , where the mean deviation regarding their respective reference α activity, Σ_α , were $\bar{\delta}_\alpha = -63.24\%$. Although in the TSD-PC₂ procedure, the thinner source deposits provide a lower variability in the efficiency ranges, both mean activity ratios continue far from the ideal situation, 0.504(41) and 1.253(60), respectively, displaying inaccurate a_α and a_β results. It is noteworthy that even though TSD-PC₂ reduces the mean deviation for α activity $\bar{\delta}_\alpha = 47.39\%$, it kept being significant, while for the case of β activity, $\bar{\delta}_\beta$ increased from -3.34% obtained in the TSD-PC₁ to -25.85% corresponding to this second approach. This fact pointed out that the results provided are insufficiently representative of the real radioactivity content of the studied samples, which may call into question the suitability of the ^{210}Pb standard for the efficiency assessment. Finally, as can be seen in Table 4.6, the results from TSD-PC₃ showed a conspicuous improvement in the representativeness of both determinations given the mean α and β activity ratios, 1.021(23) and 1.008(22), respectively. The similarity between the energies of the standard solutions used for efficiency assessment and the main α - and β -particle emission energies of the radionuclides contributed to the ID calculation,

ensures to provide a_α and a_β results that are representative of the radioactivity content in the water samples, in comparison with the other ones as plotted in Figure 4.4, and reducing the deviation between both activity values, $\bar{\delta}_\alpha = -2.54\%$ and $\bar{\delta}_\beta = -1.05\%$.

Table 4.6. Gross α - and gross β -activity results (a_α , a_β) were obtained for samples DW001 to DW016 by using the ^{235}U standard solution for the direct efficiency calculation and the sum of the activity concentration of the α - and β -emitters analysed in the same samples (Σ_α and Σ_β) and ratios between both of them (a_α/Σ_α and a_β/Σ_β).

Sample	a_α mBq/L	Σ_α mBq/L	a_α/Σ_α	a_β mBq/L	Σ_β mBq/L	a_β/Σ_β
DW001	286(24)	282.2(38)	1.013(86)	625(45)	602(32)	1.038(93)
DW002	402(19)	452(43)	0.889(94)	313(20)	342(30)	0.92(10)
DW003	346(26)	392(22)	0.883(83)	411(25)	404.2(73)	1.017(65)
DW004	392(34)	403(17)	0.973(94)	475(60)	379.8(61)	1.25(16)
DW005	289(18)	265.5(66)	1.089(73)	148(23)	133.9(67)	1.11(18)
DW006	28(11)	15.2(12)	1.81(72)	53.7(96)	53.9(32)	1.00(19)
DW007	586(72)	505.1(88)	1.16(14)	599(90)	545.6(77)	1.10(17)
DW008	372(27)	371.3(46)	1.002(74)	482(28)	478.8(78)	1.007(61)
DW009	127(11)	115.5(48)	1.10(11)	472(38)	413(35)	1.14(13)
DW010	$3.56(12) \cdot 10^3$	$3.44(24) \cdot 10^3$	1.036(80)	$3.37(19) \cdot 10^3$	3678(94)	0.917(58)
DW011	138(13)	158.4(79)	0.871(93)	70(16)	57.2(13)	1.22(28)
DW012	1909(82)	1839(88)	1.038(67)	1113(47)	1161(28)	0.959(47)
DW013	576(37)	505.4(82)	1.140(76)	326(23)	316.2(64)	1.031(76)
DW014	231(18)	232(12)	0.996(93)	288(22)	242(11)	1.19(11)
DW015	711(68)	614(53)	1.16(15)	452(34)	432(58)	1.05(16)
DW016	229(26)	201(19)	1.14(17)	194(26)	152(16)	1.28(22)

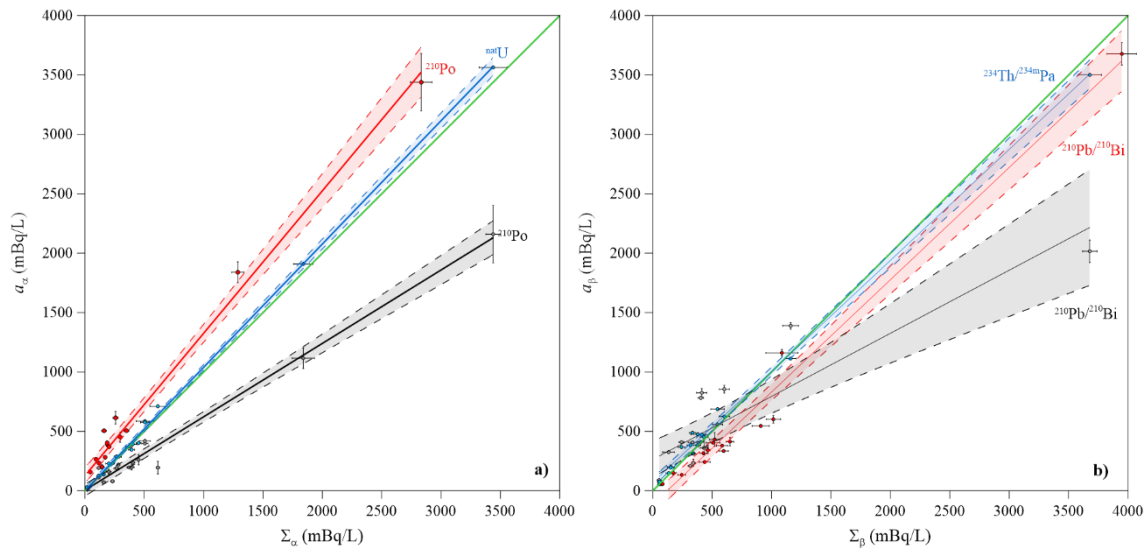


Figure 4.5. Comparison of the reliability of the TSD-PC approaches, a) for α activities and b) for β ones. Black, red and blue lines represent the activity results from the TSD-PC₁, TSD-PC₂ and TSD-PC₃, respectively, versus their reference values. Error bars of the experimental data are given for 1σ . Shaded areas correspond to a 95% confidence interval. The green $a = \Sigma$ line represents the ideal situation which corresponds to the perfect match a_α and a_β with their respective reference values, Σ_α and Σ_β .

Results from the different TSD-PC approaches pointed out that the reliability of the method is highly influenced by the physicochemical properties of the source deposit and the choice of the

standard solution for the efficiency assessment. It may suppose a decisive issue when a_α and a_β determinations are used as a screening strategy for radioactivity monitoring in drinking waters. When non-representative a_α and/or a_β are reported, certainly induced the authority to adopt two types of wrong decisions. From a conservative point of view, the most critical scenario is triggered when a “false negative” is reported, which occurs when α - and/or β -emitting radionuclide content is higher than their particular screening level and the gross activity, a_α and/or a_β , has been underestimated. This situation may lead to authorities obviating samples that may pose a risk to human health. On the other hand, when a “false positive” is reported the consequences of a non-reliable result may lead to performing more expertise as well as laborious and costly analysis to determine the radionuclide activity concentrations required for *ID* assessment.

In light of these results, the TSD-PC₃ approach has been performed in a massive set of samples for final internal validation. The results from the 339 drinking water samples analysed are represented in Figure 4.5 a) and b), to extensively test the reliability of the TSD-PC₃ approach by comparison of the a_α and a_β with their respective Σ_α and Σ_β . It can be observed that both point clouds largely behave as the ideal $a = \Sigma$ lines. In Figure 4.5, the false-negative area corresponds to the bottom-left quadrant, coloured in red, whereas the false-positive area is comprised of the upper-right quadrant, coloured in yellow. As shown in Figure 4.5. a), the scarce points in both areas represent only 2.58% and 5.31% of false positives and false negatives, respectively, which means that this method reduced significantly both the number of unnecessary specific radionuclide analyses and the most important from a health perspective, the likelihood to report false negatives. On the other hand, the reliability of a_β was also improved. The same is observed for the a_β values, in Figure 4.5. b), the β -emitting radionuclide content has been higher than 1.0 Bq/L in 4.13% of samples, while the 3.24% of samples showed an a_β which exceeds their screening level. It means that a_β provided by this method screened >78% of the samples which may pose a hazardous radioactivity level for human health.

This TSD-PC approach has been also applied and then validated with samples from the IARMA 2018 (International Atomic Reference Material Agency), CSN 2019 (Consejo de Seguridad Nuclear), and EC-JCR 2019 (European Commission Joint Research Centre) proficiency test exercises (PT). Based on the fitness for purpose, the laboratory performance in the PT was evaluated by using the z-score statistical parameter was calculated in accordance with ISO 13528: 2015, following the equation:

$$z_i = \frac{a_i - a_{ref}}{\sigma_{PT}}$$

where a_i is the laboratory-informed result, a_{ref} is the reference value and σ_{PT} is the reference standard deviation. Satisfactory results were obtained in all of them as can be checked in Table 4.7.

Table 4.7. Laboratory performance in the gross α - and gross β -activity (a_α , a_β) PT exercises. Reported results (a_i), reference values (a_{ref}) and standard deviation for the PT (σ_{PT}) are shown. Satisfactory (S) results correspond to $[z\text{-score}] \leq 2$.

PT Sample	Analysis	a_i Bq/L	a_{ref} Bq/L	σ_{PT} Bq/L	z-score	Performance
IARMA069	a_α	0.056(07)	<0.1	-	-	S
	a_β	0.030(19)	<0.1	-	-	S
IARMA070	a_α	0.78(03)	0.76(03)	0.076	0.26	S
	a_β	2.69(05)	2.81(11)	0.281	-0.43	S
IARMA071	a_α	1.52(05)	1.51(05)	0.151	-0.07	S
	a_β	5.67(08)	5.63(22)	0.563	0.07	S
IARMA072	a_α	5.53(17)	5.77(24)	0.577	-0.42	S
	a_β	6.17(09)	6.58(25)	0.658	-0.62	S
IARMA073	a_α	4.53(14)	4.28(16)	0.428	0.58	S
	a_β	19.06(16)	20.17(76)	2.17	-0.55	S
IARMA074	a_α	10.55(33)	10.32(40)	1.03	0.22	S
	a_β	11.51(13)	11.75(44)	1.18	-0.20	S
CSN2019	a_α	0.056(09)	0.069(07)	0.069	-1.88	S
	a_β	1.289(83)	1.090(58)	0.109	1.82	S
JRC-GAB1	a_α	0.345(25)	0.372(29)	0.112	-0.24	S
	a_β	0.425(37)	0.333(27)	0.100	0.92	S
JRC-GAB2	a_α	0.834(35)	0.731(34)	0.146	0.70	S
	a_β	1.757(54)	1.610(53)	0.322	0.46	S

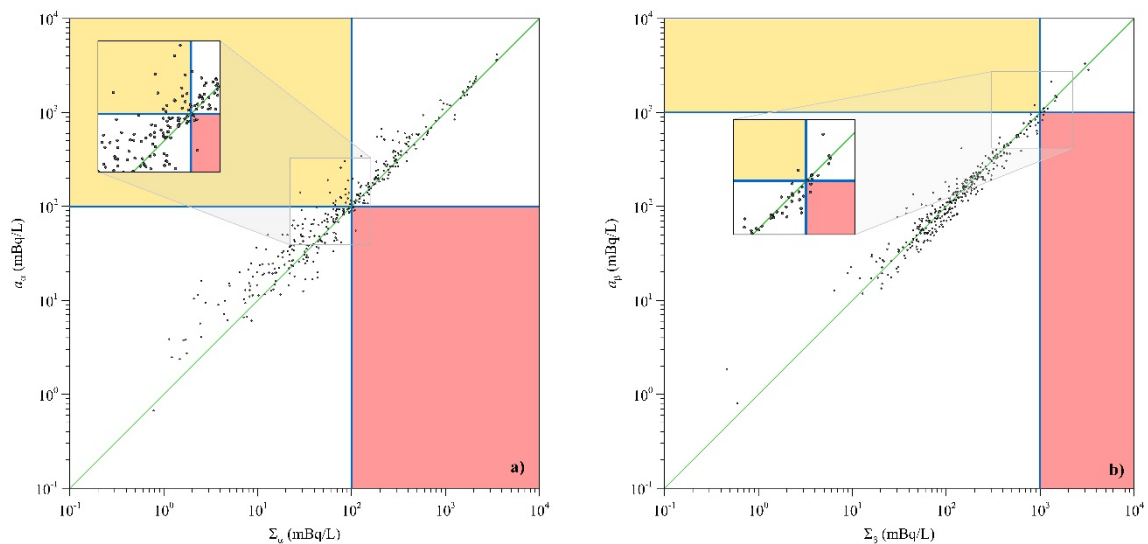


Figure 4.5. a) Comparison between the a_α values resulting from the TSD-PC₃ approach and their corresponding reference values Σ_α . b) The same as in a) but for β activity. The $a = \Sigma$ line is coloured green and the lines corresponding to the recommended screening levels for a_α and a_β , respectively, are in blue. Yellow- and red-shaded zoomed areas embrace the results corresponding to false positives and false negatives, respectively.

4.3.2. Comparison of the optimised TSD-PC with the LSC method

In the fifteen water samples analysed two conditions were fulfilled: Σ_{α} higher than the recommended screening level, $a_{\alpha} > 0.1$ Bq/L, and that mainly comes from the ^{234}U and ^{238}U activity concentrations. The a_{α} and a_{β} determinations were analysed by using the LSC and the optimised TSD-PC methods. The obtained results from both methods were statistically compared using the Student's test (Jerome et al., 1995) and also according to their respective activity reference values, which were calculated from the sum of the α - and β -emitting radionuclide activities. The t values referred to as t_1 and t_2 in Table 4.3, correspond to the comparison of the a_{α} values from the TSD-PC and LSC methods, respectively, with the Σ_{α} values. Furthermore, the results from both methods were also statistically compared with each other, which are referred to as t_3 and given in Table 4.3. The t_1 and t_2 values of these analysed samples reveal that a_{α} statistically did not differ from Σ_{α} when this determination is performed using either method. This means that the optimised TSD-PC method provides such reliable results as the LSC. The third statistic test, t_3 , verifies that both methods, whose results did not differ statistically either as seen in Table 4.3, provide representative values of the radioactivity drinking water content for the analysed set of samples. Table 4.4 reported the statistical comparison for the β -activity determinations and the results lead to drawing the same conclusions from the α -activity analysis.

4.4. CONCLUSIONS

Due to the key role of straightforward and affordable a_{α} and a_{β} determinations as a screening strategy for drinking water radioactivity monitoring, reliable methods must be used in laboratories to guarantee the representativeness of the results provided for the radiation protection of public health. The ISO standards provide methodological guidelines for routine and, often, non-expertise laboratories. However, the ISO methods are mainly geared toward monitoring the radioactivity levels in the surrounding areas of nuclear facilities and controlling artificial radionuclides releases rather than the naturally-occurring radioactivity as requested by the EURATOM 51/2013 Directive, which applies to waters intended for human consumption. The lack of specificity of the a_{α} and a_{β} determinations in many cases leads to inaccurate values which, when used as a screening strategy, leads to wrong decisions. As a consequence, the methods performed to determine these screening activity levels must be fine-tuned to obtain representative results. The widely used TSD-PC method is strongly influenced by two determining factors: the physicochemical properties of the residue mass and the emission energy range of the radionuclide standards used for efficiency assessment. In this work, the reliability of the TSD-PC method has been significantly enhanced by taking into account both driving factors. Regarding the first one, a protocol to ensure a constant m_r has been successfully implemented. Furthermore, a $^{\text{nat}}\text{U}$ reference solution has been demonstrated as a suitable choice for the efficiency calculation

because its α - and β -particle emission energy ranges match with the energy range of the main radionuclides embedded in the analysed samples. The reliability of the TSD-PC method has been tested with 339 samples from the Castilla y León region and, then, validated with the reference activity values obtained from their radiological characterisation, demonstrating a significant enhancement of representativeness of the a_α and a_β results. The improved TSD-PC method has been also validated through several PT exercises. It has also shown the reliability of the results from the less energy-dependent LSC method in which ^{233}U and ^{90}Sr reference solutions have been used for efficiency calibration. Nevertheless, the uncertainties resulting from the LSC method have been higher than the ones given by the TSD-PC method. Ultimately, however, both the optimised TSD-PC and the LSC methods for a_α and a_β determinations become a reliable monitoring strategy in the drinking water screening to comply with the radiation protection legislation and for more efficient management of financial resources.

Acknowledgements

The authors thank all the staff of the General Directorate of Public Health. This work was promoted and funded by the Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León (JCyL), in the framework of the research project “Radiological characterisation of groundwater intakes intended for human consumption”.

References

- Borrego, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C.; Pedrosa, M.C.; Marcos, T.M. 2019. Towards a suitable gross α - and β -activity determination in drinking water. *ICRM Technical Series on Radionuclide Metrology*, 2, 42-47.
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013. Laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption.
- Corbacho, J.A.; Zapata-García, D.; Montaña, M.; Fons, J.; Camacho, A.; Guillén, J.; Serrano, I.; Beaza, A.; Llauradó, M.; Vallés, I. 2016. Selection of the appropriate radionuclide source for the efficiency calibration in methods of determining gross alpha activity in water. *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 22-27.
- Daza, M.J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F. 2001. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54-2000 keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 470, 520-532.
- Flynn, W. W. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, 43, 221-227.

- García-Talavera, M.; Neder, H.; Daza, M.J.; Quintana, B. 2000. Towards proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 3, 777-783.
- Hallstadius, L. 1984. A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223, 2-3, 266-267.
- IAEA, 2022. Livechart – Table of Nuclides – Nuclear structure and decay data. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
- ISO, 2015. ISO 13528; Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland.
- ISO, 2018. ISO 11704; Water quality: Gross alpha and gross beta activity – test method using liquid scintillation counting. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland.
- ISO, 2019. ISO 10704; Water quality: Gross alpha and gross beta activity – test method using thin source deposit. *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland.
- Jerome, S.M.; Allen, D.R.; Dean J.C.J.; Keightley, J.D.; Perkin, E.M.E.; Woods, M.J. 1995. Environmental Radioactivity Intercomparison 1995. NPL Report RSA(EXT)60, National Physical Laboratory, United Kingdom.
- Jobbágy, V.; Merešová, J.; Dupuis, E.; Kwakman, P.; Altitzoglou, T.; Rožkov, A.; Hult, M.; Emteborg, H.; Wätjen, U. 2015. Results of a European interlaboratory comparison on gross alpha/beta activity determination in drinking water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 306-325, 331.
- LNHB, 2020. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. <http://www.nucleide.org/Laraweb>
- Quintana, B.; Fernández, F. 1998. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. *Applied Radiation and Isotopes*, 49, 9-11.
- Quintana, B.; Pedrosa, M.C.; Vázquez-Canelas, L.; Santamaría, R.; Sanjuán, M.A.; Puertas, F.; 2018. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes*, 134, 470-476.
- RD 314/2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de

manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. Boletín Oficial del Estado, 30 de julio de 2016, 183, 53106-53126.

Ruano Sánchez, A.B.; Martín Sánchez, A.; De la Torre Pérez, J. 2013. Gross alpha and beta indices in water samples revisited. *Applied Radiation and Isotopes*, 81, 136-139.

Todorovic, N.; Nikolov, J.; Tenjović, B.; Bikit, I.; Veskovic, M. 2012. Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from the Vojvodina region. *Radiation Measurements*, 47, 1053-1059.

United Nations, 2022. The United Nations World Water Development Report 2022: *Making the invisible visible*. UNESCO, París, France.

Ziegler, F.; Ziegler, M.D.; Biersack, J.P. 2010. SRIM—the stopping and range of ions in matter, *Nuclear Instruments and Methods Physics Research Section B* 268, 1818–1823.

Ziegler, J.F. 2019. SRIM.EXE, © 1984-2013. <http://www.srim.org>

CAPÍTULO 5. DE LA CARACTERIZACIÓN ESPACIAL A LOS MAPAS DE PREDICCIÓN DE LA RADIATIVIDAD DE ORIGEN NATURAL PRESENTE EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DESTINADAS AL CONSUMO HUMANO DE LA CUENCA DEL DUERO.

Según la Directiva 51/2013 EURATOM del Consejo Europeo, el contenido de radionucleidos naturales presente en las aguas destinadas al consumo humano debe cumplir con los requerimientos y recomendaciones sanitarias para garantizar la protección de la salud pública. En el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca se ha llevado a cabo una precisa y exhaustiva caracterización radiológica en más de 400 muestras de agua procedentes de captaciones subterráneas que están destinadas al consumo humano, y están distribuidas en la comunidad de Castilla y León (España). Este meticuloso y amplio estudio ha proporcionado valiosos datos que han permitido evaluar la distribución espacial del contenido de radiactividad teniendo en cuenta las captaciones ubicadas dentro de los límites de la cuenca del Duero. Para alcanzar este objetivo, se realizó la exploración geoestadística y el análisis de interpolación, mediante el uso del método de ponderación de distancia inversa (IDW).

Los mapas de predicción elaborados a partir de la interpolación IDW mostraron una mayor presencia de los niveles de radiactividad asociados a las zonas occidentales y meridionales de la cuenca del Duero, los cuales están relacionados, principalmente, con la influencia mineralógica que tienen los afloramientos ígneos y metamórficos del macizo Hercínico sobre la composición de los materiales detríticos del Cenozoico en los que se desarrollan los acuíferos porosos en los límites de la cuenca. Además, debido a las características hidráulicas que presentan estas litologías, las cuales condicionan el carácter semiconfinado y/o no confinado de estos acuíferos, se favorece la intrusión de altos niveles de radiactividad, como consecuencia del flujo gravitacional desde las zonas de más elevadas situadas, tanto en el Sistema Central como en los límites de la cuenca, hacia el centro de la misma. Los mapas de predicción que se han elaborado constituyen una valiosa herramienta que puede ser utilizada en aras de mejorar la planificación y gestión de las masas de agua para abastecimiento de la población. Además, puede ser fácilmente implementada en el diseño de estrategias de control eficientes que optimicen los recursos económicos y técnicos en la implantación de los programas de control de la radiactividad en las aguas subterráneas destinadas al consumo humano.

**FROM SPATIAL CHARACTERISATION TO PREDICTION MAPS OF THE
NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVITY IN GROUNDWATERS
INTENDED FOR HUMAN CONSUMPTION OF DUERO BASIN, CASTILLA Y
LEÓN (SPAIN)**

Borrego-Alonso D.^{1*}, Martínez-Graña, A.M.², Quintana B.¹, Lozano J.C.¹

¹Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Departamento de Física Fundamental, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, Spain

²Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, Salamanca, 37008, Spain

Correspondance to: davidin@usal.es

Abstract

According to the European Council Directive 51/2013 EURATOM, the radionuclide content in human consumption waters must comply with the stated recommendations to ensure the protection of public health. The radiological characterisation assessed in Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación of Universidad de Salamanca, in more than 400 groundwater samples gathered from intakes intended for human consumption from the Castilla y León region (Spain), has provided worthwhile data for evaluating the spatial distribution of the radioactivity content in the Duero basin. For this purpose, geostatistical exploration and interpolation analysis, using the inverse distance weighting (IDW) method, was performed. The IDW prediction maps showed higher radioactivity occurrence in western and southern areas of the study region, mainly related to the mineralogical influence of the igneous and metamorphosed outcroppings in the Cenozoic sediments that formed the porous detritic aquifers of the Duero basin edges. The hydraulic characteristics promote the distribution of these radioactivity levels towards the centre of the basin as a consequence of the unconfined nature of the aquifers. Prediction maps provide a worthwhile tool that can be used for better planning and managing of groundwater monitoring programmes.

Keywords: natural radioactivity; spatial distribution; IDW; prediction maps; groundwater; drinking water

5.1. INTRODUCTION

It is widely known that the quality assessment of groundwater arouses great interest in environmental management for planning the use of water. Groundwater is not only a strategic resource for drinking water supply for human consumption, but also to satisfies irrigation demand, especially in arid and semi-arid regions, where intensive agriculture is one of the main economical driving forces and the seasonal variability in the precipitation regimes frequently lead to drought periods. In Spain, groundwater withdrawal is estimated at 22% of the total (De Stefano *et al.*, 2013). However, there exists a wide variability range among the different administrative authorities commissioned for hydrographical planning. In Castilla y León the primary groundwater abstraction comes from the Duero Hydrographical Confederation (DHC), which extends through 82.2% of their territory, and is approximately 1,220 hm³/yr, mainly intended for agriculture and livestock farming (78%) and domestic human consumption (16%). Their use becomes especially significant in regions where the superficial supply can no longer provide enough water, due to the absence of reservoirs or during the aforementioned seasonal droughts. Hence, it is essential to accomplish exhaustive characterization assessments that ensure the quality levels of the groundwater resources intended for human consumption are in compliance with public health recommendations.

Given their critical impact on human health, the determination and spatial distribution of heavy metal concentrations have been addressed in different environments (Santos-Francés *et al.*, 2018; Luque-Espinar *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021; Santos-Francés *et al.*, 2022). The naturally occurring concentration of these elements in groundwater depends on the involved processes in the transference from rock and soil minerals to aquifers. Apart from the chemical toxicity associated with the ingestion of heavy metals through the food chain and drinking water, some of them, such as uranium, radium, lead or polonium, are also radiotoxic due to the ionising radiation emitted as a consequence of their radioisotope disintegration. Consequently, regulatory frameworks developed during recent years, have increasingly focused on the radioactivity content in groundwaters intended for human consumption to protect public health from radionuclide substances.

The naturally occurring radionuclides present in groundwaters come from the three natural decay chains that form part of the crystalline structure of the bedrock minerals. Taking into account their relevance as a key resource for water availability in many worldwide regions, several works (Godoy and Godoy, 2006; Labidi *et al.*, 2010; Akweetelela *et al.*, 2020; Rojas *et al.*, 2020; Pérez-Moreno *et al.*, 2020) have focused on the hydrogeochemical processes involved in the radionuclide mobilisation from mineral-bearing to the groundwater environment. Background radioactivity levels on groundwaters are often innocuous, and it is also a fact that there are regions prone to lithological features with specific hydrogeochemical settings where the

radionuclide presence is enhanced (Shabana and Kinsara, 2014; Sherif *et al.*, 2018; Stackeñberg *et al.*, 2018; Ulrich *et al.*, 2019; Ratia *et al.*, 2021), highlighting the need for quantifying and monitoring of their content. Prolonged radiation exposure due to the ingestion of drinking water containing certain radionuclide levels is likely to lead to an increase in the risk of stochastic effects on the development of severe diseases (WHO, 2018), related to the radiological toxicity and the chemical behaviour of uranium, radium, polonium and lead. Hence, an accurate radiological characterisation of the groundwater bodies is an important challenge to guaranteeing safe human water consumption. The current legal framework for the protection of public health regarding the radioactivity parameters was laid down in the European Council Directive 51/2013/EURATOM. Spain, as a Member State of the EU, also incorporates the European Directive requirements in its legislation to ensure compliance with the quality radioactivity standards (RD 314/2016). According to the safety guidelines of radioactivity in drinking water, the control of the indicative dose (*ID*) must be addressed by determining the activity concentrations of $^{226,228}\text{Ra}$, $^{234,238}\text{U}$, ^{210}Pb and ^{210}Po , as established in Annexe X of the Royal Decree (RD) 314/2016. Once the water has been radiologically characterised, the gross α - and gross β -activity determinations can be used as a screening strategy for monitoring the radioactivity levels. If gross α - and gross β -activity values are kept below their screening levels, 0.1 and 1.0 Bq/L, respectively, it may be assumed that the *ID* does not exceed the parametric value of 0.1 mSv, and no further costly and expertise-specific radiological determinations are necessary. Between 2017 and 2021, in the framework of the project promoted by the General Directorate of Public Health of Castilla y León, our laboratory carried out a comprehensive radioactivity characterisation of the groundwater intakes placed throughout the whole region, which comprised an analysis of the $^{238,234,235}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations for the *ID* assessment. Furthermore, their respective gross α - and gross β -activities, hereinafter referred to as a_α and a_β , respectively, were also determined, due to their wide use in water radioactivity monitoring.

In the last decade, geostatistic and geospatial analysis has become a highly useful and versatile tool for understanding environmental variability and the spatial distribution of groundwater quality (Paul *et al.*, 2019; Panneerselvam *et al.*, 2020; Kesharvazi *et al.*, 2021). Some publications have reported that high radioactivity levels on groundwaters are severely associated with the bedrock type and the hydrogeochemical variables (Asikainen and Kahlos, 1979; Banks *et al.*, 1995; Siegel and Bryan, 2014; Szabo *et al.*, 2020). Geographic Information System (GIS) and geostatistical tools implemented in the software enable the assessment of spatial potential relationships between the groundwater radionuclide content and the environmental setting (Hu *et al.*, 2005; Skeppstöm and Olofsson, 2006). Despite the existence of data-driven methods used for environmental studies, such as artificial neural networks (Valencia-Ortiz and Martínez-Graña, 2018), we performed the inverse distance weighted (IDW) interpolation method, which allows

the estimation of the unmonitored area based on the quantitative measurements carried out in neighbourhood sampled locations, to assess the spatial distribution of the radioactivity content in the aquifers of Castilla y León. The IDW interpolation method is widely used in geospatial studies related to groundwater pollution and quality assessment (Gong *et al.*, 2014). Despite the different interpolation methods, the most appropriate depends on the type of data parameters and their predictability is determined by multiple factors related to the distribution of the sampling points (Kumar and Sabgeetha, 2020). Some publications have addressed the monitoring, geospatial analysis and projecting of prediction maps of the environmental radioactivity in waters, such as ^{222}Rn in southern Belgium (Zhu *et al.*, 2001) or a_α and a_β in Turkey (Kobyas *et al.*, 2015). Our study presents a radioactivity assessment in a region where different main lithologies and permeabilities define the aquifers of Castilla y León. Given that the prediction maps of the radioactivity parameters in the study region constitute an important milestone, not only for a better understanding of the groundwater radionuclide distribution, but also because they provide a powerful tool from a management perspective for compliance with the current law. Thus, the current study was conducted to assess the spatial distribution of the main naturally occurring radionuclides using the IDW method, by considering analysed samples from hydraulically interconnected aquifers belonging to the DHC, and to provide groundwater prediction maps that can be used as a tool in the groundwater planning.

5.2 MATERIALS AND METHODS

5.2.1 Study Area

Castilla y León (CyL) is situated in the NW of the Iberian Peninsula and occupies approximately 94,225 km², thus, constituting the largest region of Spain and the third largest of the European Union.

Geologically, regarding the lithostratigraphic and structural features, different domains can be distinguished, as can be observed in Figure 5.1. The Hercynian basement is comprised mainly of igneous and metamorphic outcroppings, originating during Precambrian and Paleozoic, and constitutes the Central System (CS). Throughout the westernmost areas of the provinces of Zamora and Salamanca and the southern areas of Salamanca, Ávila, Segovia and León, acidic plutonic outcroppings and Precambrian-Cambrian metasediments, which mainly consist of slates, greywackes and sandstones, and small occurrences of quartzites, conglomerates and black-carbonaceous slates, mainly comprise the basement, which constitutes the Schist-Greywacke Complex (SGC). Igneous intrusive bodies are broadly formed by two-mica granites and other biotitic granitoids. Throughout the western Asturian-Leonese zone, and in small outcrops located in the Iberian System, located in the eastern region of CyL, Cambrian-Ordovician-Silurian sediments, with some interlaced levels of carbonates, overlying in discordance with the

Precambrian metasediments, such as slates, shales, quartzites and Ollo de Sapo gneiss rocks predominate. The Cantabrian zone, which occupies the northernmost areas of the provinces of León and Palencia, is comprised of Precambrian and Paleozoic sediments deposited in shallow marine environments, originating in limestones and sandstones. Terrigenous and carbonated Mesozoic materials mainly constitute the basement of the Basque-Cantabrian Basin, which extends throughout the north of Palencia and Burgos provinces, and the Castillian part of the Iberian Range, represented mainly by the Cameros Basin between SE of Burgos and the north of Soria. The sedimentary sequence of the different sectors of the Cenozoic Duero Basin (DB) is influenced by the bedrock composition that surrounds the Spanish Northern Plateau. It is worth pointing out the significant impact on the composition of the siliciclastic rocks that fill the southern and western sectors of the DB, of acidic intrusive rock debris and metamorphic sediments belonging to the CS. Finally, fine to coarse detrital grains (sands, clays, limes and conglomerates), associated with the current riverine systems, constitute the Quaternary deposits, which originated from the drainage of the DB materials and the continuous denudation of Mesozoic mountain edges (JCyL, 1997).

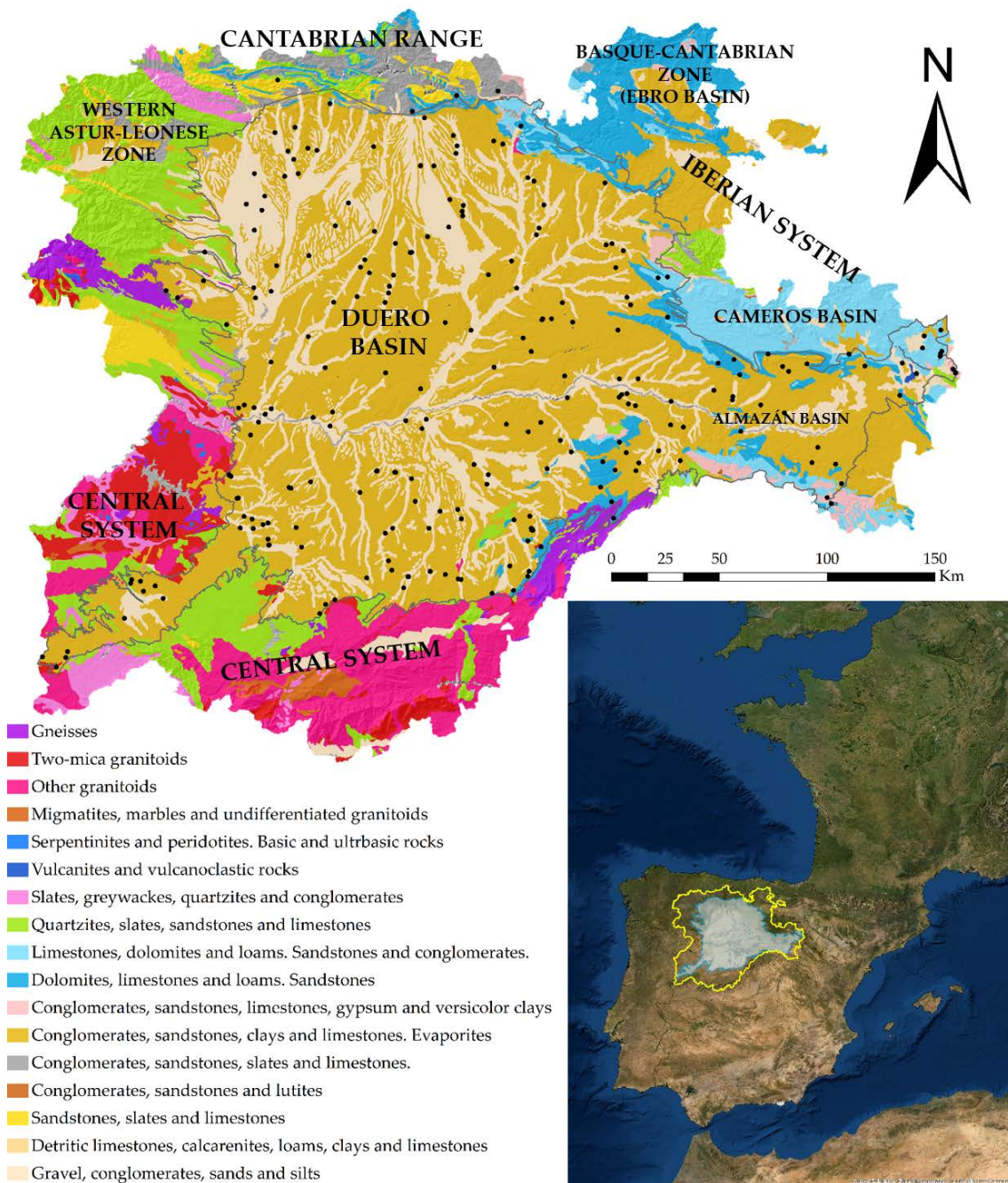


Figure 5.1. Map of the main lithologies and sampling sites (in black dots) of the studied groundwaters of Castilla y León (Spain), belonging to the centre of DHC.

Regarding permeability, there are broadly two types of productive aquifer systems associated with the rock type and permeability characteristics. On the one hand, the intergranular porous aquifers are formed in detritic materials, such as sands, gravels and conglomerates, and extend throughout the Cenozoic sediments of the DB and tectonic depressions of Ciudad Rodrigo or Amblés. These aquifers are included in the following hydrogeological unities: Obrigo, Esla-Cea and Cea-Carrión “Rañas”, Esla-Valderaduey Region, Páramo de Torozos, Duero Central Region, Burgos-Aranda, Alluvials of Duero River, Almazán Depression, Arenales, Ciudad Rodrigo-Salamanca, Valdecorneja and Amblés Valley. They represent 85% of the territory and

70% of the total groundwater volume of the most important hydric resources. The Cenozoic aquifer systems are formed by a wide sands lens with a semipermeable lime-clayish matrix surrounding them. These aquifers behave as a great anisotropic interconnected aquifer complex, which presents a variable thickness of up to 2,000 m depth in the basin centre. Infiltration and sideways flow are the main recharge mechanisms. Generally, the groundwater flows towards the basin centre through the current riverine drainage system. Productivity and transmissivity are highly variable, 10-40 L/s and 5-100 m²/d, respectively. The superficial (5-15 m), low-transmissive and low-productive porous aquifers formed in the Quaternary sediments, such as rañas, alluvials and sandbanks, are, likewise, variable. On the other hand, the fissured carbonated aquifers, formed in the Mesozoic and Cenozoic limestones and dolomites, present a permeability related to fissures due to dissolution and structural processes. Mesozoic formations, which comprise the northern and western peripheral areas of the DB, constitute broadly unconfined karst aquifers recharged by freshwater runoff and interconnected groundwater lateral flow with other units, and their transmissivity and productivity range between 20-1500 m²/d and 5-140 L/s, respectively. In the centre of the DB, limestone formations extend, giving rise to the Páramos (Cúellar, Duratón and Torozos) that constitute unconfined aquifers with a subhorizontal tabular structure, 5-50 m depth, radial flow and recharge–discharge through several springs, as well as infiltration. It can be considered that to a greater or lesser extent, all these aquifers are interconnected. It must be noted that the igneous and metasedimentary outcroppings, which extend throughout the Central System and the North-Cantabrian zone, give rise to limited and fractured regionally insignificant aquifers, hydraulically confined, and characterised by very low permeability. In the Ebro Basin, which occupies the Basque-Cantabrian zone, Cenozoic basin sediments exist with clayey interlaced levels that limit the hydraulic relation but give rise to some confined aquifers or locally significant aquifers.

5.2.2. Groundwater samples

Between January 2017 and November 2021, two hundred and forty-four drinking water samples were gathered from groundwater intakes situated within the hydraulically interconnected DHC. The georeferenced location of the sampling points is shown in Figure 5.1. The selection of the sampling points responded to strategic goals stated by the Dirección General de Salud Pública (DGSP) of Junta de Castilla y León to comply with the guidelines for the radiological characterisation of the groundwater masses intended for human consumption.

The water samples were mainly collected by the Pharmaceutical official service of the DGSP in three 10-L PTE vessels and then transported to Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación of Universidad de Salamanca for measurement and analysis to determine the

radionuclide content. Immediately after this measurement, water samples were acidified with 1 mL/L of analytical grade 65% HNO₃ for proper preservation.

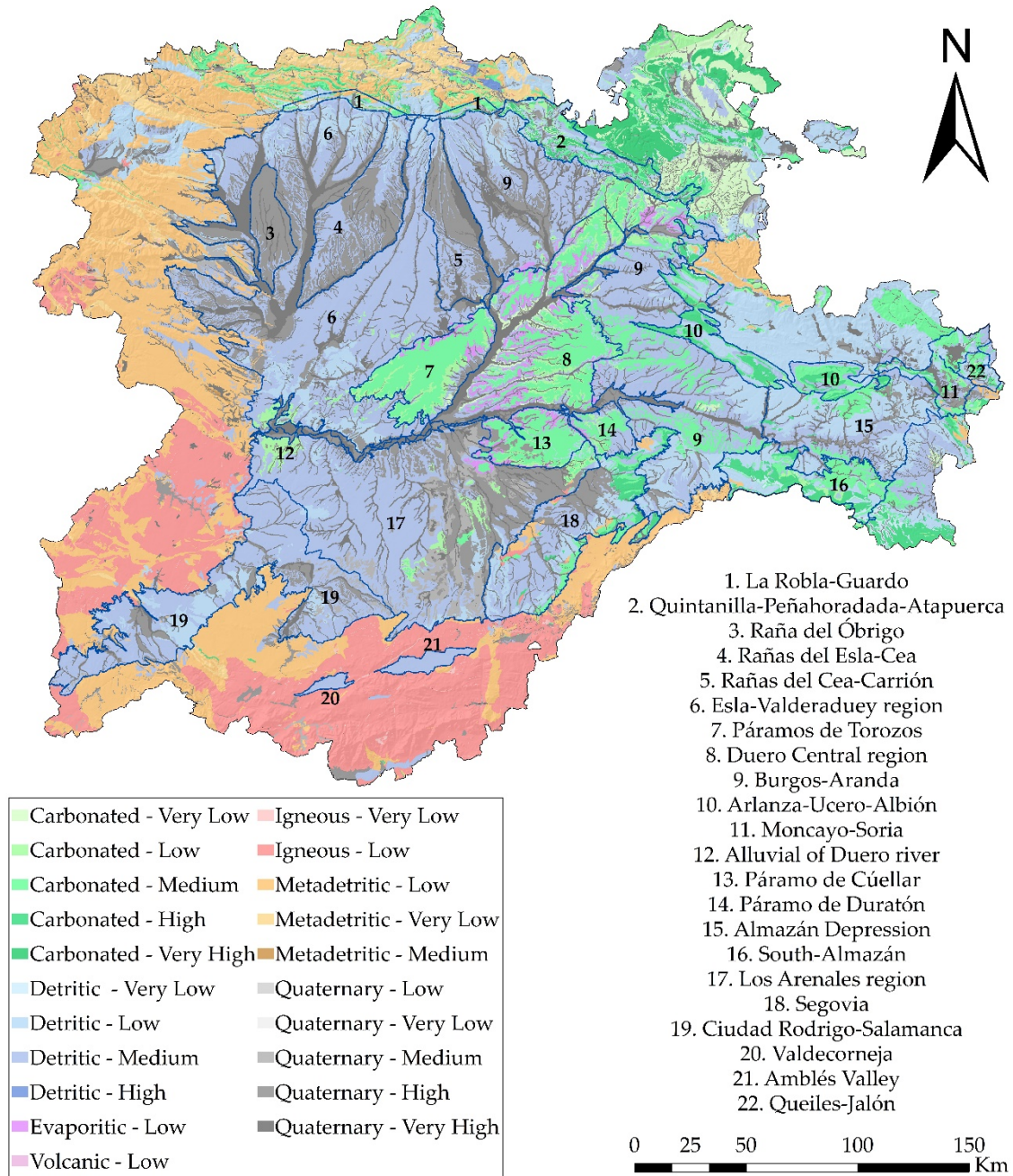


Figure 5.2. Permeability map of the Castilla y León region according to the main lithologies. Black lines limit the 20 hydrogeological units of the DHC studied.

5.2.3. Radioactivity measurements

The activity concentration of $^{238,235,234}\text{U}$, $^{228,226,224}\text{Ra}$, ^{210}Pb and ^{210}Po were determined using γ -ray and α -particle spectrometry techniques. The a_α and a_β values were determined using the optimised thin source deposit and proportional counting (TSD-PC) method (Borrego-Alonso *et al.*, 2023).

The γ -ray sources were prepared by the thermal concentration of a twenty-five-litre aliquot up to 50 mL final volume. The concentrated samples were then transferred to cylindrical 52 mm diameter and 48 mm height PTE beakers. Two low-level background HPGe detectors, manufactured by Canberra, BE5030 and GR2520 models, hereinafter referred to as BEGe and REGe, respectively, were used for the γ -ray spectrometry measurements. Both detectors were continuously ventilated with N_2 . The BEGe detector was made of a p-type high-purity Ge crystal of broad-energy range with an active volume of 117 cm³. Its relative energy peak efficiency at 1332 keV was 50% and its nominal resolution at 122 and 1332 keV were 0.75 and 2.20 keV, respectively. The detector was surrounded by a passive shielding consisting of 10 cm thick iron melted and 5 cm thick old lead, which was internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The REGe detector was made of an n-type high-purity Ge crystal with an active volume of 59 cm³. Its relative peak efficiency at 1332 keV was 22.60% and nominal resolution at 122 and 1332 keV were 0.842 and 1.79 keV, respectively. The detector was surrounded by a passive shielding made of 27.5 cm thick iron melted, internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The data acquisition was done with coupled electronics consisting of an integrated module Canberra DSA1000 model, including a 16 K multichannel analyser. The γ -ray sources were measured for times ranging between 250,000 to 450,000 seconds. For efficiency calibration, both Monte Carlo (MC) simulation and experimental methods were used (García-Talavera *et al.*, 2000; Daza *et al.*, 2001).

The acquired γ -ray spectra were analysed using the Gamma-Live Expert Analyser, GALEA, developed in our laboratory mainly for the analysis of spectra shaped by the natural radionuclide emissions (Quintana *et al.*, 2018). It included the algorithm COSPAJ for the full continuum spectra fitting (Quintana and Fernández, 1998). A genetic algorithm was also included that provided the best peak fit, even in multiplets with more than three peaks. The γ -ray emission energies and probabilities were taken from the Nuclide-Lara Library (LHNB, 2020).

The ^{238,235,234}U activity concentrations were also determined using α -particle spectrometry. Sources were prepared through the radiochemical separation procedure which involves sequential extraction using UTEVA resin (Triskem) of purified uranium eluate and electrodeposition onto stainless steel discs at 1.8 A for 1 hour (Hallstadius, 1984; Horwitz *et al.*, 1998). The method used for ²¹⁰Po determination was based on co-precipitated with Fe(OH)₃ and auto-deposition onto silver discs for 4 hours (Flynn, 1968; Fernández *et al.*, 2012). The activity concentration of ²¹⁰Po corresponded to the ²¹⁰Po in excess, thus, the activity concentration measured from α -particle spectrometry was corrected with the γ -ray spectrometry ²¹⁰Pb activity. Measurements were performed using a PIPS semiconductor detector of 450 mm² active area, Ortec BR-SNA-450-100 models, housed in an Ensemble Spectrometer with Alpha-Duo Modules (Ortec) for uranium

sources and Canberra A450-18 AM model, coupled to low-noise preamplifiers and amplifiers, all of them housed in width NIM spectrometers Canberra 7401VR model, coupled to a multichannel analyzer Ortec 920E EtherNIM 16-Input Multichannel Buffer model, was used for polonium. Spectra and hardware were managed by the MCA Maestro Emulator and the suite Alpha-Vision both by Ortec.

According to the European framework, the water quality intended for human consumption should ensure safe radioactivity exposure for public health. Thus, the indicative dose (*ID*) was determined in all groundwater samples, following equation 5.1:

$$ID = \sum_{i=1}^n \frac{c_i(cal)}{c_i(der)} \leq 0.1 \text{ mSv} , \quad (\text{Equation 5.1})$$

$c_i(cal)$ is the activity concentration determined by a radionuclide (*i*) present in the sample, $c_i(der)$ is the derived concentration of a radionuclide (*i*) listed in RD 314/2016, and *n* is the number of radionuclides with concentration activities higher than the minimum detectable activity (MDA). The contribution of ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U and ^{234}U were considered for the *ID* assessment. The value of the derived concentration is based on the radiotoxicological properties of the radionuclides (WHO, 2017).

The a_α and a_β values were ascertained by following the optimised TSD-PC method developed in our laboratory for drinking water (Borrego-Alonso et al., 2023). For each sample, efficiencies were directly calculated by spiking with natural uranium standard solution. Measurements were performed in a low-background gas-proportional counter (model LB770, Berthold Technologies). This equipment enables the simultaneous measurement of the α and β emissions. Underground location, the anticoincidence guard detector and the passive shielding based on thick lead blocks ensured low background.

5.2.4. Statistical analysis of the samples

The spatial and geostatistical analysis was performed using ArcGIS software (v 10.9) which included the 3D Analyst Toolkit for applying the interpolation methods and the semivariogram analysis. The inverse distance weighted (IDW) interpolation technique determined the unsampled locations from a linear weighted function based on the inverse distance between the sampled locations, in which values were known. This interpolation method takes into account that the nearest measured values have more weight in the prediction than those further away. The predicted surface area was computed using the Equation 5.2:

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(S_i) , \quad (\text{Equation 5.2})$$

where $Z(S_i)$ is the measured value in the sample point i ; λ_i is the unknown weighting for the measured value in the sample point i ; (S_0) is the location of the prediction; and N is the number of measured values (ESRI, 2014).

The weight of the set of measured points in the prediction model diminishes with the distance. Despite other non-deterministic interpolation techniques, such as geostatistical techniques like Kriging, often being applied, the current work considered the IDW technique to be most proper interpolation technique to also consider the spatial distribution of the sampled locations and build prediction surface maps with some measure of certainty and predictive accuracy (Li and Heap, 2011). The absence of a higher density of the grid sampled points in such an extensive territory led to discarding of Kriging interpolation.

The IDW interpolation method was conducted within the boundaries of the hydraulically connected aquifers. It was adjusted to 12 site points with a variable search radius, and with a grid size of 50 m. The power parameter, which determines the significance of the model, was defined with a value of 2. The break values were established to represent in red colour the interpolated areas where the activity concentration of the specific radionuclide exceeded their contribution to the *ID* parametric value stated. Despite ^{210}Po also being considered for *ID* calculation, we did not apply IDW interpolation to it because there were a lot of water samples having ^{210}Po activity concentration below MDA. Moreover, only 9 samples exceeded 10 mBq/L, which is a magnitude order lower than the activity concentration that leads to presenting an *ID* higher than the stated parametric value, Table 5.1. In the case of the a_α and a_β , classification shown in the map legends was performed regarding whether values exceeded the screening value or not, established at 0.1 Bq/L and 1.0 Bq/L, respectively (CD 2013/51/EURATOM; RD 314/2016).

Table 5.1. Derived concentrations corresponding to the main natural radionuclides present in the studied samples for *ID* calculation according to Annexe X of RD 314/2016.

Radionuclide	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{234}U	^{238}U
Derived concentration (Bq/L)	0.2	0.5	0.2	2.8	3.0

5.3. RESULTS

Exploration data analysis was performed to gain a better understanding of the spatial distribution, as well as to identify outliers and trends. For each radionuclide and parameter studied, the histogram provided all the statistics and the frequency distribution shape. The right tail shown in Figure 5.3a indicated a relative lack of large activity concentration values, evidencing that they were not normally distributed. All of them followed a log-normal decreasing continuous probability distribution as can be seen in Figure 5.3b, where the QQ plot for a_α is

shown, in which normality was then demonstrated, given that most of the data were close to the 45-degree line.

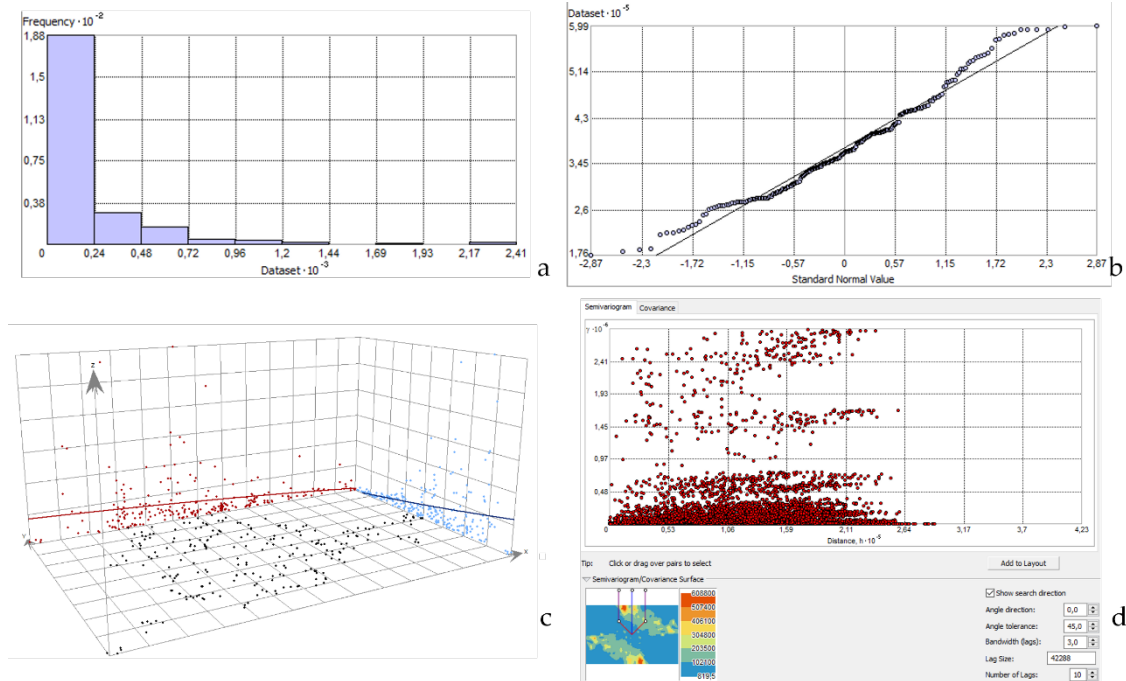


Figure 5.3. Geoestatistical exploration corresponding to the a_{α} analysis; (a) histogram; (b) log-transformed QQ normal plot; (c) trend analysis; (d) semivariogram.

In Table 5.2, where non-log-normal transformed statistic values are summarised, the skewness values, as well as the differences observed between the mean and median, indicated high asymmetry of the data distribution and the interpolation method improved the modelisation of the dataset. A three-dimensional view of the data was given by the trend analysis tool which allowed us to identify global spatial trends in the dataset. According to the distribution pattern observed in Figure 5.3c, the spatial autocorrelation of high values increased longitudinally from east to west and latitudinally southward, but the latitudinal component had greater weight than the longitudinal one. The variability of the spatial autocorrelation of the sampling points was analysed through the semivariogram cloud (Figure 5.3d). The theoretical base was the first Tobler's law, which states that the nearest points are more similar than those that are outermost and are then more predictable and less variable. On the x -axis the distance separating each pair of points was plotted, while the y -axis refers to the relative semivariogram values, which corresponded to the squared difference between each pair of sampling points. As the distance between the pair of sampling points increased, the semivariogram value also increased. The semivariogram cloud shown in Figure 5.3d indicated that most of the data were spatially autocorrelated.

Table 2. Statistical analysis of activity concentration of the main natural radionuclides and radioactivity parameters in the interconnected groundwaters of Castilla y León.

	²³⁴ U	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb	ID	<i>a_α</i>	<i>a_β</i>
Mean (\bar{x})	131	58.2	24.04	9.62	16.1	20.8	215	228
Median (Me)	51.4	21.8	5.30	4.10	4.84	11.6	108.0	132
Minimum (min)	0.07	0.04	0.13	0.03	0.37	0.33	0.67	1.83
Maximum (max)	1616	705	1162	196	512	318	2407	1547
Standard deviation (S)	208	91.1	86.80	18.9	47.4	28.5	323.3	254
Kurtosis	20.0	16.8	101.08	58.4	64.7	53.1	20.184	9.45
Skewness	3.57	3.25	9.16	6.59	7.14	5.72	3.64	2.35

5.3.1. Radionuclide analysis and their relationship with the lithological context and permeability

IDW provided the prediction maps for the main natural radionuclides as well as the a_{α} , a_{β} and ID, which are represented in Figure 5.4a–f. The spatial distribution pattern predicted for uranium radionuclides, ²³⁴U and ²³⁸U, showed a similar defined area, as can be seen in Figure 5.4a,b, but with a greater occurrence of ²³⁴U. Although in the mineral grains, both radionuclides were frequently in secular equilibrium, the presence of ²³⁴U in groundwater was often much higher than the ²³⁸U concentration because of the different physicochemical processes involved in their mobilisation. Given that uranium solubility is enhanced under oxidising conditions at near-neutral pH, typical in shallow aquifers, the weathering of mineral-bearing host rock releases the uranium nuclides to groundwater, which is the only mechanism controlling ²³⁸U release from crystal lattice to the water phase. However, when ²³⁸U decays by alpha emission the recoil process may eject ²³⁴Th into the mineral lattices close to the water-rock interaction boundary, producing recoil damage tracks where is located. The rapid decay of ²³⁴U from ²³⁴Th (half-life 24.1 d), promotes the ²³⁴U preferential leaching (Osmond and Cowart, 2000).

As seen in Figure 5.4a, ²³⁸U activity concentrations were higher than 100 mBq/L, which corresponded to the recommended screening level for a_{α} , and had been predicted in the southern and central aquifers of the DB region. The concentrations of ²³⁸U extended mainly throughout the hydrogeological units of Los Arenales and Segovia, from the southern edges towards the centre of the DB, reaching values up to and exceeding 700 mBq/L in some points (Table 5.3). Furthermore, in the surrounding areas of the Duero river, the presence of ²³⁸U was predicted in significantly high concentrations, mainly in the south of the carbonate aquifers of Páramo de Torozos and Duero Central region, as well as in the detritic hydrogeological units of Alluvial of the Duero and Esla-Valderaduey.

Similarly to ²³⁸U, the spatial distribution of high ²³⁴U concentrations was found in the southcentral aquifers of the DB, mainly belonging to Los Arenales, Esla Valderaduey, Ciudad Rodrigo-Salamanca and throughout the course of the Duero river, as illustrated in Figure 5.4b. ²³⁴U concentrations exceeding 100 mBq/L were mainly associated with detritic aquifers, but also

some groundwaters hosted in the carbonate rocks developed in the Páramo de Torozos, Páramo de Duratón and Páramo de Cúellar, and the outcroppings in the central-north area of Duero Central region.

Table 5.3. Minimum, maximum and median radioactivity values of the analysed samples according to their respective hydrogeological unit (HU). Results from HU n° 14 are not included because samples were not gathered from there.

HU		^{238}U	^{234}U	^{228}Ra	^{226}Ra	^{210}Pb	<i>ID</i>	a_α	a_β
		mBq/L	mBq/L	mBq/L	mBq/L	mBq/L	μSv	mBq/L	mBq/L
1	Min–Max	0.91–36.8	1.53–66.8	0.36–11.2	0.18–11.6	0.84–5.9	0.48–12.9	11.1–91.6	17.5–241
	Median	12.4	49.4	6.5	5.5	2.8	5.5	51.6	57.0
2	Min–Max	3.69–7.89	3.94–6.61	0.39–0.43	0.25–0.31	0.84–2.16	1.03–1.92	14.3–19.5	21.7–35.0
	Median	5.79	5.28	0.41	0.28	1.50	1.47	16.9	28.4
3	Min–Max	0.72–37.0	1.48–91.7	2.10–6.26	0.92–5.96	3.88–8.60	4.88–11.12	7.12–115	30.1–150
	Median	12.5	28.3	3.82	2.95	4.39	7.39	43.1	96.7
4	Min–Max	0.3–42.2	0.86–81.3	0.49–9.28	0.66–24.8	1.52–6.56	5.03–13.6	28.9–117	50.4–175
	Median	24.4	33.9	4.57	3.86	4.08	12.3	112	134
5	Min–Max	0.92–37.5	1.99–53.1	0.42–3.90	1.40–3.36	1.12–9.76	2.04–10.6	8.95–107	46.0–136.0
	Median	18.6	20.7	1.2	1.95	5.3	6.57	42.7	74.4
6	Min–Max	0.04–169.8	0.07–247	0.17–196	0.41–251	1.16–166	2.46–172	6.68–817	20.0–1.547
	Median	21.6	44.6	5.2	11.8	4.52	12.1	127	134
7	Min–Max	15.5–400	19.9–786	2.10–27.2	2.41–73.0	2.90–15.6	6.32–72.3	71.8–1.174	82–1.425
	Median	66.2	79.4	9.92	45.2	6.36	28.5	157	492
8	Min–Max	5.60–321	7.94–434	0.46–33.1	1.32–32.0	0.96–10.1	3.01–29.4	17.3–481	20.9–909
	Median	29.1	49.7	3.42	7.20	2.44	6.93	93.7	160
9	Min–Max	0.13–146	0.46–251	0.31–18.8	0.17–25.2	0.88–24.1	2.05–74.5	19.8–436	29.1–792
	Median	16.7	25.3	3.14	3.96	3.98	10.16	70.8	100
10	Min–Max	1.20–31.3	1.05–124	0.40–48.1	0.54–122	0.85–51.8	0.89–76.7	24.7–672	28.0–956
	Median	13.0	27.3	6.76	6.29	6.01	6.54	41.2	80.3
11	Min–Max	4.97–50.3	22.1–372	1.61–13.1	1.48–39.6	0.78–11.6	5.17–27.1	38.5–452	52.0–1.191
	Median	16.9	31.8	2.18	1.86	3.27	7.96	81.95	160
12	Min–Max	17.6–170	108–487	3.10–53.0	4.58–77.2	1.20–15.0	13.1–63.4	174–681	312–819
	Median	152	296	9.75	6.48	8.56	30.8	482	600
13	Min–Max	12.1–18.4	14.9–72.3	1.85–2.92	4.36–7.13	1.44–10.7	5.95–12.2	28.8–65.0	37.0–141
	Median	16.6	15.8	2.09	4.86	1.72	10.4	60.5	77.0
15	Min–Max	9.62–22.6	40.3–66.8	2.42–11.2	3.10–11.6	1.20–4.80	8.17–12.9	51.6–91.7	57.6–241
	Median	13.9	50.7	7.05	8.58	2.58	9.37	74.0	129
16	Min–Max	9.76–48.6	13.2–106	0.88–27.1	0.48–16.9	1.45–24.0	2.39–23.1	26.5–128	37.7–198
	Median	15.9	47.0	1.61	3.29	2.43	4.89	92.6	100
17	Min–Max	5.84–705	7.52–1616	0.03–34.4	1.76–61.2	1.08–122	6.73–94.9	70.8–2.407	59.5–1.325
	Median	94.3	237	6.28	15.1	6.32	32.4	300	310
18	Min–Max	8.24–485	11.0–1.100	0.51–29.7	0.70–62.4	0.72–23.1	1.86–69.0	12.5–1847	49–781
	Median	18.5	45.4	3.84	2.32	3.68	8.86	74.0	112
19	Min–Max	1.76–199	2.07–891	0.37–164	0.16–738	1.76–156	8.74–318	6.07–1.223	51.4–1.015
	Median	43.6	136	11.7	16.2	7.12	23.2	254	189
20	Min–Max	0.21–48.2	0.48–69.4	0.26–4.45	0.13–17.5	1.92–6.08	0.33–10.6	0.67–158	1.83–179
	Median	5.56	5.97	1.66	0.72	2.32	2.34	4.10	25.8

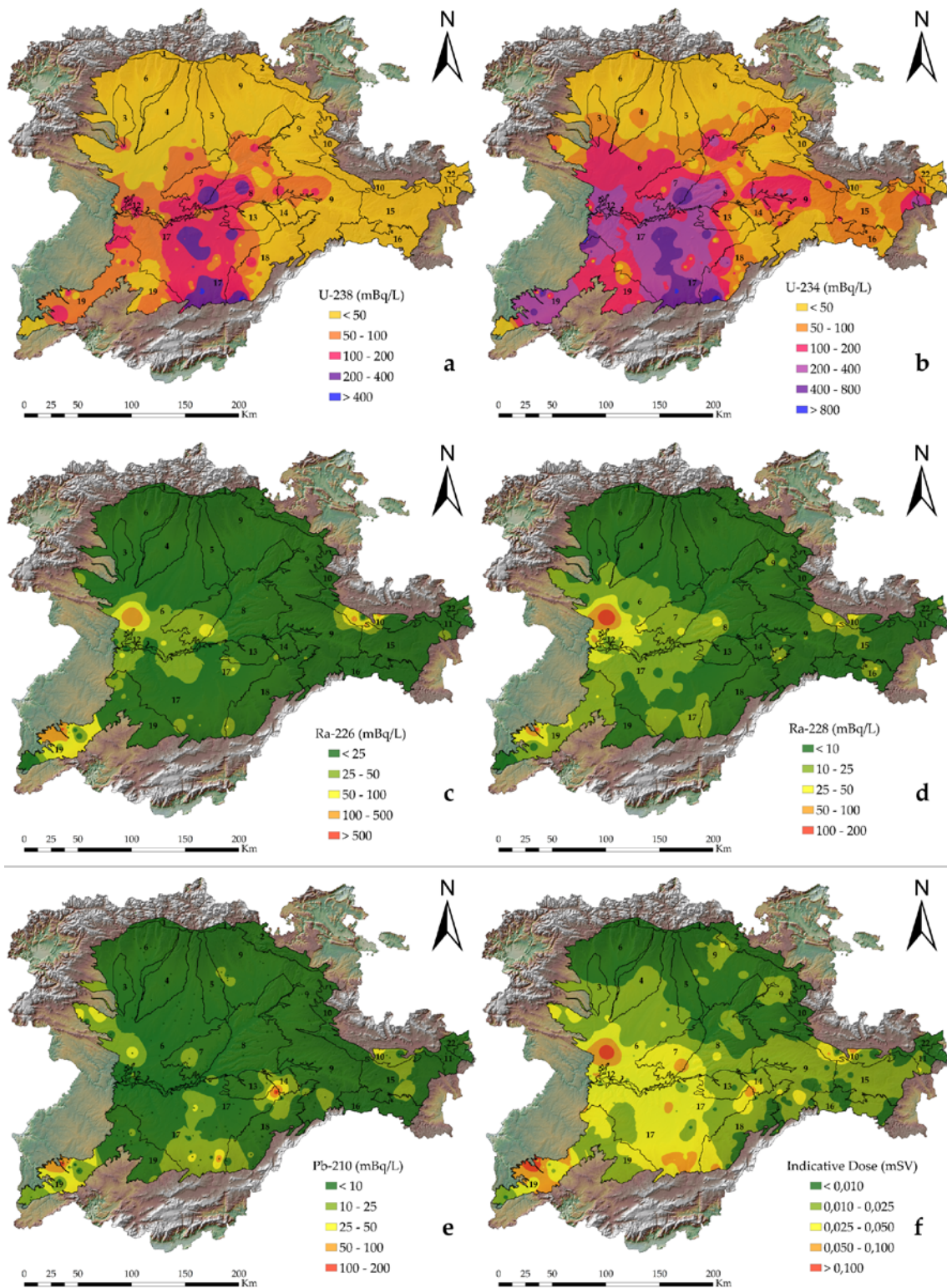


Figure 5.4. Spatial distribution of the main natural radionuclides in groundwater and the *ID*. IDW interpolation technique was applied: (a) ^{238}U activity concentration; (b) ^{234}U activity concentration; (c) ^{226}Ra activity concentration; (d) ^{228}Ra activity concentration; (e) ^{210}Pb activity concentration; (f) *ID*. The hydrogeological unit names corresponding to the numbers illustrated are referred to in **Figure 5.2**.

The outcropping of U-rich granitoid and other intrusive igneous rocks, as well as metamorphosed Hercynian rocks throughout the CS, gave rise to limited and confined fractured

aquifers with ^{238}U and ^{234}U concentrations that could even exceed 1300 and 1900 mBq/L, respectively, in some points of these confined aquifers, from previous analysis performed in our laboratory. High naturally-occurring uranium concentrations in soils developed on the Hercynian basement have been reported in the west of Salamanca province (Santos-Francés *et al.*, 2018). The freshwater infiltration through the fractured basement, runoff in the mountain system of S^a de Ávila and Gredos, and streamflow infiltration from surface bodies recharge the local confined aquifers, where oxic conditions promote the uranium leaching from mineral-bearing to groundwater, leading to an increase in the uranium concentration. The uranium spatial distribution predicted throughout these aquifers could indicate that the Cenozoic detritic deposits comprising the southern part of the DB are influenced by the U-rich mineral composition characteristic of the CS. Porous and moderate to highly productive, predominantly oxic aquifers (Giménez-Forcada and Smedley, 2014), Cenozoic and Quaternary aquifers of the DB, and the Mesozoic fissured and moderately productive carbonate ones, are recharged through surface infiltration of runoff freshwater, which easily promotes the leaching and dissolution of U-minerals. Furthermore, the general groundwater flux from recharge mountain areas towards the Duero River, as well as the streamflow of fluvial drainage across the Quaternary deposits, may also positively affect uranium mobilisation to groundwater. According to these hydrogeological settings, the IDW method provided a reliable prediction map of the uranium concentrations in the DB aquifers.

Despite ^{226}Ra (half-life 1.6×10^3 y) and ^{228}Ra (half-life 5.75 y) having the same chemical behaviour, they come from different disintegration chains, ^{238}U and ^{232}Th decay series, respectively. Thus, the head chain radionuclide concentrations in aquifer rocks and their widely varying half-lives can affect the different occurrences of ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater (Sturchio *et al.*, 2001; Vengosh *et al.*, 2022). As seen in Figure 5.4c, the interpolation map of ^{226}Ra occurrence predicted groundwater concentrations between 100 to 500 mBq/L, values which correspond to a_α screening level and the maximum reference concentration (MRC) in drinking waters, respectively, extending through three main locations:

- In the central to the west of the Zamora province, and in the western area of the Esla-Valderaduey unit, ^{226}Ra content in groundwaters from the marginal area of Tierra de Campos facies was formed by low to medium permeable detritic rocks, and varied from 100 to 250 mBq/L.
- Extending through the southern areas of the Ciudad Rodrigo-Salamanca medium and low permeable detritic aquifers there was up to, or exceeding, 500 mBq/L in Gallegos de Argañan (Salamanca).

- In carbonate aquifers of the Arlanza-Ucero-Albi3n unit, in the Cameros Basin, throughout the Lobos river canyon and the surrounding area of Cabrejas de Pinar, the ^{226}Ra concentration values ranged between 100 and 120 mBq/L.

According to the mechanism that may control the presence of ^{226}Ra in groundwater, the IDW method provided a consistent spatial distribution. The diverse lithological context and the occurrence of high ^{226}Ra concentration may be mainly due to both mineralogical bedrock composition and the chemical properties that govern the water–rock interaction. On the one hand, the elevated uranium content observed in felsic rock and shale groundwater masses enhances the entry of ^{226}Ra into the water by the decay of dissolved parent radionuclides, alpha recoil effect, and desorption from mineral grains. On the other hand, the analogue chemical behaviour of radium with other crustal cations, such as Ca or Ba, may lead to it being included in the carbonate complexes and then mobilised to water through dissolution, adsorption or ion exchange with the reactive surface of other colloids present in groundwater. It can be observed in Figure 4c that in the moderately productive carbonate aquifers, in particular, which extended through the Duero Central region, P3ramo de C3uellar and P3ramo de Durat3n, the ^{226}Ra concentration predicted was <25 mBq/L.

Regarding the ^{228}Ra concentration, given that it decays from ^{232}Th , which in most aquifer conditions tends to precipitate as insoluble hydroxides, high values exceeding MRC (200 mBq/L), were not expected in the study area. As shown in Figure 5.4d, the prediction map showed a co-occurrence of significant ^{228}Ra concentration in the same areas where ^{226}Ra -rich was found, corresponding to the southwest of the Esla-Valderaduey region aquifers and in the western of the Ciudad Rodrigo-Salamanca unit, with maximum concentrations of 196 and 164 mBq/L, respectively, as reported in Table 5.3. Nevertheless, in the IDW map, there was no high ^{228}Ra content predicted in the easternmost areas of the Ciudad Rodrigo-Salamanca hydrogeological unit, thus groundwaters of this area must be affected by other local conditions (i.e., groundwater chemical composition and/or ^{232}Th concentration in the rock mineral-bearing) that led to minimizing the presence of ^{228}Ra .

According to the IDW method (Figure 5.4e), and the concentration values from the analysed groundwater intakes, $^{210}\text{Pb} > 200$ mBq/L (MRC) was not found in the DB. Significant high concentrations, between 100 and 200 mBq/L, were predicted only in the Ciudad Rodrigo-Salamanca and Los Arenales hydrogeological units, with maximum values exceeding 150 mBq/L at some sampling points, where groundwaters are stored in the Cenozoic and Quaternary medium permeability detritic lithologies. The ^{210}Pb presence in near-neutral pH groundwaters is mainly related to the alpha recoil of ^{214}Pb and its solubility enhancement under reducing conditions (Szabo *et al.*, 2020; Jurgens *et al.*, 2019). Moreover, as ^{210}Pb is a progeny of ^{226}Ra , its presence

may be associated with a high ^{226}Ra presence in groundwater. The similarities observed between the spatial distribution of ^{226}Ra and ^{210}Pb in the Ciudad Rodrigo-Salamanca unit, as illustrated in Figure 5.4c,e, suggest that the same hydrogeological settings are the controlling processes involved in the water–rock interaction and are also the same.

5.3.2. Radioactivity parameters used for drinking water monitoring

As has been discussed in the previous section, the spatial distribution of the uranium isotopes, ^{238}U and ^{234}U , had relatively high concentrations, exceeding 100 mBq/L, in wide areas comprising several hydrogeological units of the DB. Both radioisotopes disintegrate by α emission, so, consequently, their occurrence in groundwater contributes to the a_α value. This relation between uranium concentration and a_α spatial distribution gave rise to a similar prediction map, as illustrated in Figures 5.4a,b and 5.5a. Prediction areas with values higher than 100 mBq/L occupied a wide extension of the Castilla y León territory, and, in the southern boundaries of the Los Arenales, Segovia and Ciudad Rodrigo-Salamanca hydrogeological units, even exceeded by one magnitude order, with a maximum of 2.407, 1.847 1.223 mBq/L, respectively (Table 5.3). As can be observed in Figure 5.5a, in the southern areas of the Los Arenales region and the Segovia HU, the high concentration seemed to follow the groundwater flow pattern towards the centre of the DB, which suggests transference of α emitters, mainly uranium radionuclides, through the unconfined DB aquifers of high concentrations, from the highly influenced mineralogical detritic aquifers to the Duero River. The shape of the interpolated a_α matched with the predicted areas of high uranium concentration, as illustrated in Figure 5.4a,b. In the shallow and well-oxygenated aquifers, formed in alluvial and terraces deposits of the current riverine system occupying the central areas of the DB, a_α values were found. Regarding a_α prediction in the central carbonate aquifers, especially significant was the concentration in Paramo de Torozos HU, which was higher than 1100 mBq/L, due to the dissolution of the limestones leading to an increase in the concentration of uranium isotopes in groundwater. This correlation between uranium occurrence in the Spanish carbonate aquifers has been previously demonstrated (Pérez-Moreno *et al.*, 2020; Ratia *et al.*, 2021).

Regarding the a_β prediction map, the occurrence of higher values than their respective screening level, 1000 mBq/L, was limited to small regions within the DB, as seen in Figure 5.5b. The long-lived ^{238}U -daughters, ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$, that decay from β -emission, were in secular equilibrium with their parent in the analysed samples. Both β -emitting radionuclides were the main contributors to a_β , especially in the sandy aquifers of the Esla-Valderaduey region and the Páramo de Torozos HU, with maximum values of 1547 and 1425 mBq/L, respectively. It should be noted that a_β hot spots were also influenced by the contribution of the highest ^{228}Ra and ^{210}Pb

concentrations, such as those occurring in groundwaters from the southwestern of the Ciudad Rodrigo-Salamanca HU.

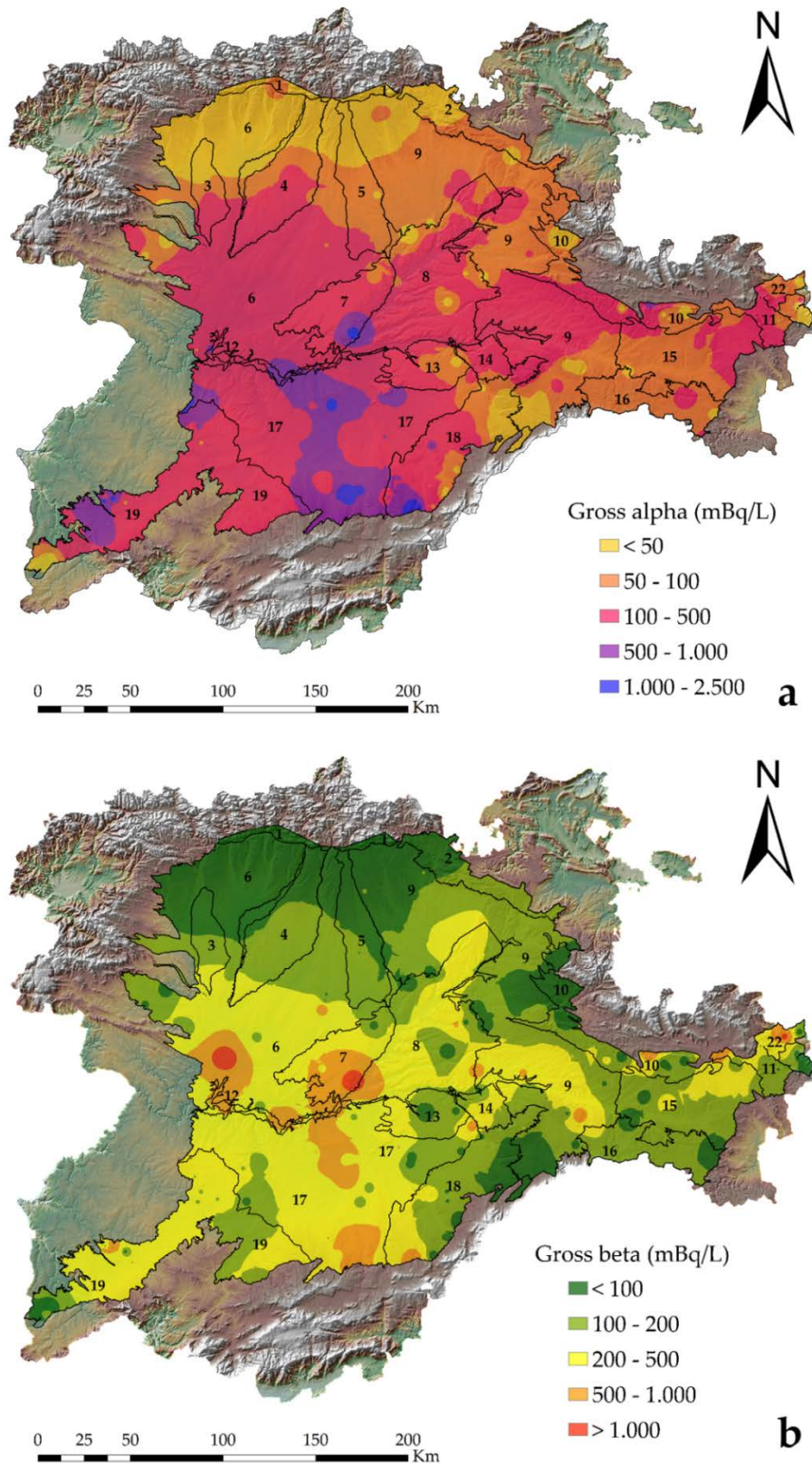


Figure 5.5. Spatial distribution of the gross alpha activity (a) and gross beta activity (b) screening levels for the hydraulically unconfined aquifer system of the Duero Basin. The hydrogeological unit names corresponding to the numbers illustrated are referred to in Figure 5.2.

According to the *ID* prediction map shown in Figure 5.4f, the radioactivity content in groundwaters from the southwestern areas of Ciudad Rodrigo-Salamanca HU, as well as the aquifers placed in the southwestern of the Esla-Valderaduey region, predicted *ID* that exceeded their corresponding parametric value. The maximum *ID* values of 0.32 and 0.17 mSv corresponded to both hydrogeological units, respectively, as reported in Table 5.3. This meant that the consumption of these groundwaters may pose a risk to public health. The suitability of the screening levels as a monitoring strategy is out of the scope of this research, and, due to the low selectivity of screening levels, especially the a_α not really appropriate. The interpolation maps do, however, provide evidence that performing specific radionuclide analysis to properly evaluate the radioactivity quality of the groundwaters for human consumption, is necessary.

5.4. CONCLUSIONS

As part of more extensive research concerning the groundwater radiological characterisation of CyL, this paper addressed the use of a proper interpolation method, IDW, for elaborating radioactivity prediction maps to provide an overview concerning radioactive spatial distribution in the hydraulically interconnected aquifers of the DHC. The major occurrence of ^{234}U and ^{238}U activity concentrations were found in the southern area of the DB, mainly promoted by the groundwater flux toward the Duero River, leaching the minerals of the detritic materials, which form a moderate to highly productive aquifer system, the composition of which is influenced by the igneous and metamorphosed rocks of the CS. Despite the presence of the radionuclides from the natural U- and Th-decay series in groundwater being controlled by several interconnected hydrogeochemical and physical parameters, such as redox, pH, adsorption/desorption rates, water composition, alpha recoil, etc., and water-rock interaction, the geostatistical analysis performed showed that the radioactivity content in DHC groundwaters is related to the hydrogeological context.

It should be underlined that further hydrogeological evaluation is necessary for a better understanding of the behaviour of radionuclides in groundwaters, which was out of the scope of this study. The prediction maps generated a worthwhile qualitative overview concerning the spatial distribution of radionuclides in the studied area. Maps can contribute towards improving radioactivity quality control planning, and in identifying hazardous-prone areas, in which the consumption of groundwaters may pose a potential risk to human health. According to the current drinking water framework, and given the radionuclide spatial distribution content in the DB, the use of the prediction maps of a_α and a_β may not be suitable as a radioactivity screening strategy for cost-effective management in groundwater quality control.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the staff of the Dirección General de Salud Pública of Junta de Castilla y León for the planning, sampling and discussion of the results during the course of the project. This work was promoted and funded by the Dirección General de Salud Pública (Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León), in the framework of the research project “Radiological characterisation of groundwater intakes intended for human consumption”.

References

- Akweetelela, A.; Kgabi, N.; Zivuku, M.; Mashauri, D. 2020. Environmental radioactivity of groundwater and sediments in the Kuiseb and Okavango-Omatako basin in Namibia. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C*, 120, 102911.
- Asikainen, M.; Kahlos, H. 1979. Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1681–1686.
- Banks, D.; Royset, O.; Strand, T.; Skarphagen, H. 1995. Radioelement (U, Th, Rn) concentrations in Norwegian bedrock groundwaters. *Environmental Geology*, 25, 165–180.
- Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2023. Revisiting methods for the naturally-occurring radioactivity assessment in drinking waters. *Applied Radiation and Isotopes* 193, 110667.
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 Laying down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption.
- Daza, M.J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F. 2001. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54–2000 keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 470, 520–532.
- De Stefano, L.; Martínez-Santos, P.; Villarroya, F.; Chico, D.; Martínez-Cortina, L. 2013. Easier said than done? The establishment of baseline groundwater conditions for the implementation of the water framework directive in Spain. *Water Resource Management*, 27, 2691–2707.
- del Pozo Gómez, M. 2009. *Mapa Litoestratigráfico, de Permeabilidad e Hidrogeológico de España Continuo digital a Escala 1:200.000*. Convenio de Colaboración Entre el Ministerio de Medio Ambiente y el Instituto Geológico y Minero de España para la

Realización de Trabajos Técnicos en Relación con la Aplicación de la Directiva Marco del Agua en Materia de Agua Subterránea; IGME. Madrid, Spain.

- ESRI. 2014. Creating, Editing and Managing Geodatabases for ArcGis Desktop, Virtual Campus, ESRI Educational Service, Environmental Systems Research Institute, Inc.: Redlands, CA, USA.
- Fernández, P.L.; Gómez, J.; Ródenas, C. 2012. Evaluation of uncertainty and detection limits in ^{210}Pb and ^{210}Po measurement in water by alpha spectrometry using ^{210}Po spontaneous deposition onto silver disk. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 758–764.
- Flynn, W.W. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytical Chimica Acta*, 43, 221–227.
- García-Talavera, M.; Neder, H.; Daza, M.J.; Quintana, B. 2000. Towards a proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 777–783.
- Giménez-Forcada, E.; Smedley, P.L. 2014. Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain. *Environmental Geochemistry and Health* 36, 1029–1047.
- Godoy, J.M.; Godoy, M.L. 2006. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, 85, 71–83.
- Gong, G.; Mattevada, S.; O'Bryant, S.E. 2014. Comparison of the accuracy of Kriging and IDW interpolations in estimating groundwater arsenic concentrations in Texas. *Environmental Resources*, 130, 59–69.
- Hallstadius, L. A method for the electrodeposition of actinides. 1984. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, 266–267
- Horwitz, E.P.; Dietz, M.L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A.M.; Graczyk, D. 1998. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytical Chimica Acta* 266, 25–37.
- Hu, K.; Huang, Y.; Li, H.; Baoguo, L.; Chen, D.; White, R.E. 2005. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. *Environment International*, 31, 896–903.
- IGME. 1995. *Mapa Geológico de la Península Ibérica, Baleares y Canarias a escala 1:1.000.000*, IGME: Madrid, Spain.

- Junta de Castilla y León. 1997. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000*; SIEMCALSA: Valladolid, Spain.
- Jurgens, B.C.; Parkhurst, D.L.; Belitz, K. 2019. Assessing the lead solubility potential of untreated groundwater of the United States. *Environmental Science & Technology*, 53, 3095–3103.
- Keshavarzi, A.; Tuffour, H.O.; Brevik, E.C.; Ertunc, G. 2021. Spatial variability of soil mineral fractions and bulk density in Northern Ireland: Assessing the influence of topography using different interpolation methods and fractal analysis. *Catena*, 207, 105646.
- Koby, Y.; Taşkin, H.; Yeşilkanat, C.M.; Çevik, U.; Karahan, G.; Çakir, B. 2015. Radioactivity survey and risk assessment study for drinking water in the Artvin province, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 49.
- Kumar, S.; Sangeetha, B. 2020. Assessment of groundwater quality in Madurai city by using geospatial techniques. *Groundwater for Sustainable Development*, 10, 100297.
- Labidi, S.; Mahjoubi, H.; Essafi, F.; Ben Salah, R. 2010. Natural radioactivity levels in mineral, therapeutic and spring waters in Tunisia. *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 1196–1202.
- Li, J.; Heap, A.D. 2011. A review of comparative studies of spatial interpolation methods in environmental sciences: Performances and impact factors. *Ecological Informatics*, 6, 228–241.
- LNHB. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. 2020. Available online: <http://www.nucleide.org/Laraweb/>
- Luque-Espinar, J.A.; Pardo-Igúzquiza, E.; Grima-Olmedo, J.; Grima-Olmedo, C. 2018. Multiscale analysis of the spatial variability of heavy metals and organic matter in soils and groundwater in Spain. *Journal of Hydrology*, 561, 348–371.
- Osmond, J.K.; Cowart, J.B. 2000. U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*; Cook, P.G.; Herczeg, A.L.; Eds.; Springer: Boston, MA, USA. 145–173.
- Panneerselvam, B.; Paramasivam, S.K.; Karuppanan, S.; Ravichandran, N.; Selvaraj, P. 2020. A GIS-based evaluation of hydrochemical characterisation of groundwater in hard rock region, South Tamil Nadu, India. *Arabian Journal of Geoscience*, 13, 837.
- Pérez-Moreno, S.M.; Guerrero, J.M.; Mosqueda, F.; Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P. 2020. Hydrochemical behaviour of long-lived natural radionuclides in Spanish groundwaters. *Catena* 191, 104558.

- Paul, R.; Brindha, K.; Gowrisankar, G.; Tan, M.L.; Singh, M.K. 2019. Identification of hydrogeochemical processes controlling groundwater quality in Tripura, Northeast India using evaluation indices, GIS, and multivariate statistical methods. *Environmental Earth Science*, 78, 470.
- Quintana, B.; Fernández, F. 1998. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 9–11.
- Quintana, B.; Pedrosa, M.C.; Vázquez-Canelas, L.; Santamaría, R.; Sanjuán, M.A.; Puertas, F. 2018. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes* 134, 470–476.
- Ratia, J.M.; Hernando, A.P.; Aguilar, C.; Ballarín, F.B. 2021. Role of lithology in the presence of natural radioactivity in drinking water samples from Tarragona province. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 39333–39344.
- RD 314/2016. 2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 183, 53106–53126.
- Rojas, L.V.; Santos Junior, J.A.; Corcho-Alvarado, J.A.; Amaral, R.S.; Rölin, S.; Milan, M.O.; Herrero, Z.; Francis, K.; Cavalcanti, M.; Santos, J.M.N. 2020. Quality and management status of the drinking water supplies in a semiarid region of Northeastern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 55, 1247–1256.
- Santos-Francés, F.; Gil-Pacheco, E.; Martínez-Graña, A.; Alonso-Rojo, P.; Ávila-Zarza, C.; García-Sánchez, A. 2018. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environmental Pollution* 236, 1–11
- Santos-Francés, F.; Martínez-Graña, A.; Ávila-Zarza, C.; Criado, M.; Sánchez-Sánchez, Y. 2022. Soil quality and evaluation of spatial variability in a semi-arid ecosystem in a region of the southeastern Iberian Peninsula. *Land* 11 (5).
- Shabana, E.I.; Kinsara, A.A. 2014. Radioactivity in the groundwater of a high background radiation area. *Journal of Environmental Radioactivity* 137, 181–189.

- Sherif, M.I.; Lin, J.; Poghosyan, A.; Abouelmagd, A.; Sultan, M.I.; Sturchio, N.C. 2018. Geological and hydrogeochemical controls on radium isotopes in groundwater of the Sinai Peninsula, Egypt. *Science of Total Environment*, 613, 877–885.
- Siegel, M.D.; Bryan, C.R. 2014. *Radioactivity, Geochemistry, and Health*. In *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed; Henrich, D.H.; Turekian, K.T.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 11, 191–256.
- Skeppström, K.; Olofsson, B. 2006. A prediction method for radon in groundwater using GIS and multivariate statistics. *Science of Total Environment*, 367, 666–680.
- Stackelberg, P.; Szabo, Z.; Jurgens, B.C. 2018. Radium mobility and the age of groundwater in public-drinking-water supplies from the Cambrian-Ordovician aquifer system, north-central USA. *Applied Geochemistry* 89, 34–48.
- Sturchio, N.C.; Banner, J.L.; Binz, C.M.; Heraty, L.B.; Musgrove, M. 2001. Radium geochemistry of groundwaters in Palaeozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Applied Geochemistry* 16, 109–122.
- Szabo, Z.; Stackelberg, P.E.; Cravotta III, C.A. 2020. Occurrence and geochemistry of lead-210 and polonium-210 radionuclides in public-drinking-water supplies from principal aquifers of the United States. *Environmental Science and Technology* 54, 7236–7249.
- Ulrich, S.; Gillow, J.; Roberts, S.; Byer, G.; Sueker, J.; Farris, K. 2019. Hydrogeochemical and mineralogical factors influencing uranium in background area groundwater wells: Grants, New Mexico. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 26, 100636.
- Valencia-Ortiz, J.A.; Martínez-Graña, A.M. 2018. A neural network model applied to landslide susceptibility analysis. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, 9, 1106–1028.
- Vengosh, A.; Coyte, R.M.; Podgorski, J.; Johnson, T.M. 2022. A critical review on the occurrence and distribution of the uranium- and thorium-decay nuclides and their effects on the quality of groundwater. *Science of Total Environment* 808, 151914.
- Wang, Z.; Su, Q.; Wang, S.; Gao, Z.; Liu, J. 2021. Spatial distribution and health risk assessment of dissolved heavy metals in groundwater of eastern China coastal zone. *Environmental Pollution*, 290, 118016.
- World Organization of Health. 2017. *Guidelines for Drinking Water Quality*: 4th ed Incorporating the First Addendum; World Organization of Health: Geneva, Switzerland.

Zhu, H.C.; Charlet, J.M.; Poffijn, A. 2001. Radon risk mapping in southern Belgium: An application of geostatistical and GIS techniques. *Science of Total Environment*, 272, 203–210.

CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN EFICIENTE DEL CONTENIDO DE RADIONUCLEIDOS NATURALES EN LOS ACUÍFEROS DE CASTILLA Y LEÓN. ¿SUPONE UN RIESGO PARA LA SALUD PÚBLICA EL CONSUMO DE AGUA DE ORIGEN SUBTERRÁNEO?

Desde la entrada en vigor de la Directiva 51/2013 EURATOM del Consejo Europeo y su transposición a la legislación española, la presencia de sustancias radiactivas en las aguas de consumo debe mantenerse bajo vigilancia para garantizar el cumplimiento de los requisitos de protección de la salud. Impulsados por este marco normativo, en aras de tener un mejor conocimiento de la concentración y distribución de los niveles de radiactividad debidos a la contribución de los radionucleidos de origen natural en las masas de agua subterráneas de Castilla y León se ha realizado su caracterización. De este modo, determinar si el consumo de agua potable procedente de estas captaciones puede entrañar riesgos para la población. Para medida y determinación de la actividad correspondiente a los radionúclidos naturales específicos se han empleado tanto la espectrometría de rayos γ de bajo fondo como la espectrometría α . En arreglo a la normativa, se precisan para el cálculo de la dosis indicativa. Esta investigación pionera y exhaustiva ha comprendido la caracterización de más de 500 muestras de agua potable procedentes de una de las regiones más extensas de la Unión Europea. Además, se han analizado los índices de actividad α y β , que se utilizan como nivel de cribado en el control de la radiactividad en las aguas potables.

Los resultados mostraron una gran variabilidad geográfica que puede relacionarse con las formaciones hidrogeológicas de las que proceden las aguas subterráneas. Los isótopos de uranio son los principales radionucleidos presentes en las aguas potables analizadas y llegan a alcanzar grandes concentraciones de actividad, de hasta 2000 mBq/L, en algunas captaciones situadas en el suroeste y en el oeste de Castilla y León, donde los minerales que constituyen las principales formaciones presentan cantidades significativas de U en su composición. Además, por su impacto en la estimación de la dosis indicativa consecuencia de su mayor radiotoxicidad, se debe destacar que, en las captaciones que se ubican sobre la formaciones hidrogeológicas ígneas y metasedimentarias de baja o muy baja permeabilidad que se extienden en la provincia de Salamanca se han determinado los mayores valores concentración de actividad de ^{210}Pb y $^{226,228}\text{Ra}$ de Castilla y León. Desde el punto de vista de la protección de la salud pública, a pesar de la elevada radiactividad natural medida en estas áreas “calientes”, un porcentaje menor al 5% del total de las muestras de agua potable superaron el valor paramétrico de dosis indicativa, establecido en el RD 314/2016 en 0,1 mSv/año.

La relación observada entre la naturaleza de las formaciones hidrogeológicas y el contenido radiactivo, y el impacto que esto tiene sobre los valores de los niveles de cribado, llevan a plantear

la posibilidad de establecer umbrales alternativos. En las muchas captaciones del área de estudio, se han determinado concentraciones de actividad debida a los isótopos de uranio suficientemente alta como para que los resultados de los índices de actividad alfa total superasen fácilmente el umbral de 0,1 Bq/L, pero, en cambio la dosis indicativa no excediese, salvo en casos muy concretos, su correspondiente valor paramétrico.

**CHARACTERISATION OF THE NATURAL RADIONUCLIDE BUDGET IN
DRINKING WATERS FROM AQUIFERS OF CASTILLA Y LEÓN (SPAIN):
DOES IT POSE RISKS FOR PUBLIC HEALTH?**

Borrego-Alonso D. *, Quintana B.; Lozano J.C.

¹Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Departamento de Física Fundamental,
Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, Spain

Correspondance to: davidin@usal.es

Under review in *Water Research*

Abstract

Since the coming into force of the European Council Directive 51/2013 EURATOM and its transposition into the Spanish legislation, the presence of radioactive substances in drinking waters must be kept under surveillance to ensure that the health protection requirements are met. Driven by this regulatory framework, in an attempt to know the starting point from which to design surveillance plans, the groundwaters intended for human consumption of Castilla y León (Spain) have been radiologically characterised by using both low-level γ -ray and α -particle spectrometry to determine the activity concentration of the natural radionuclides needed to account for the indicative dose estimation. This pioneering and extensive research has comprised the radiological characterisation of more than 500 drinking water samples from one of the European Union's largest regions. Furthermore, the gross α and gross β activities have been analysed. Results showed a high geographical variability that can be related to the hydrogeological formations where the groundwaters come from. Uranium isotopes are the main radionuclides present in the analysed drinking waters that reach the greatest values, up to 2000 mBq/L, in the southwestern and western of Castilla y León, where U-rich minerals are part of the host rock. High ^{210}Pb and $^{226,228}\text{Ra}$ occurrences are found in the low permeability igneous and metasedimentary hydrogeological formations of Salamanca province. From a public health protection point of view, despite the high naturally occurring radioactivity measured, less than 5% of the total drinking water samples exceeded the Indicative Dose parametric value of 0.1 mSv/year, being very likely related to granitic and metamorphosed host rock under specific local conditions.

Keywords: natural radioactivity; public health; drinking water; radiological characterisation; environmental monitoring

Highlights

- U-isotopes are the main contributors to the radioactivity in CyL drinking waters.
- Higher radioactivity content has been measured in samples from the CyL southwestern.
- Radionuclide spatial distribution is related to the CyL hydrogeological formations.
- >95% of the analysed samples did not pose a risk to human health ($ID < 0.1$ mSv/yr).
- Alternative screening levels could be assessed to improve their predictive power.

6.1 INTRODUCTION

Groundwater is a long-term resource that provides a strategic freshwater supply to meet the increasing needs of an in-grow population. Therefore, it plays a critical role, particularly in the mid-latitude and semiarid regions where surface water availability is limited. The groundwater European demand accounts for 65% of drinking water and 25% of agricultural irrigation (EEA, 2022). As the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) highlights, the shift in the precipitation regime as well as the increased severity and the likelihood of the drought events impose higher pressure on groundwater withdrawal (Wu *et al.*, 2020; Gómez-Gómez *et al.*, 2022; Qiu *et al.*, 2022). It is therefore crucial to assess and monitor their quality status to ensure healthy and sustainable human consumption.

Radionuclides from the ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th natural decay series are embedded in the mineral-bearing of the Earth's crust and transferred to water environments through dissolution. Its concentrations in water are largely controlled by the hydrogeological and physicochemical properties of the aquifer (Chau *et al.*, 2011; El Mezayen *et al.*, 2022). Even though human beings are continuously and unavoidably exposed to natural ionising radiation, the received dose from drinking water needs to be controlled to keep it as low as reasonably possible, following the radiation safety ALARA principle. According to their radiotoxicity, through water ingestion, the main natural radionuclides that can pose potential health hazards are ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{228}Ra (Ansoborlo *et al.*, 2012; Brugge *et al.*, 2012). The radiotoxic effects of U isotopes, mainly ^{238}U and ^{234}U , are considered low. However, this element is nephrotoxic given its chemical behaviour in the body (Brugge *et al.*, 2005).

In the last decades, with the development of the comprehensive European regulatory framework on radiation protection (Council Directive 98/83/EC; Council Directive 2013/51/EURATOM), the Member States have incorporated in their legislation the safety standards and quality requirements regarding radioactive substances to apply to drinking water with the aim to protect general public health, as in the case of Spain (RD 314/2016). The Royal Decree (RD) 314/2016, the Spanish transposition of the European directive, in their annexes establishes that drinking water must be radiologically characterised to determine the indicative dose (*ID*) that is defined as the committed effective dose for one-year consumption due to all radionuclides whose presence has been detected in drinking water. Its parametric value, which is not defined as a threshold but rather as a value that cannot be overcome, is set at 0.1 mSv/year. For monitoring *ID*, gross- α and gross- β activities are adopted as a screening strategy. If the gross- α and gross- β activities are below the screening levels of 100 and 1000 mBq/L, respectively, it can be assumed that the *ID* is less than its parametric value. If either of the screening levels is exceeded, analysis for all the specific radionuclides contributing to the *ID* must be performed.

Once tested that the *ID* exceeded 0.1 mSv/yr, it must be considered what remedial measures are then required.

Even though the contribution to the annual dose received through the ingestion of natural radionuclides from drinking water and food is barely 10% of the total one. This percentage becomes approximately 0.3 mSv/yr, which is low compared with other natural radiation sources, such as the one coming from indoor ^{222}Rn inhalation (UNEP, 2016). However, it must be pointed out that continental waters can contain relatively high concentrations of natural radionuclides in prone geological regions (Quindós *et al.*, 2004; García-Talavera *et al.*, 2013; Tollefsen *et al.*, 2014; Adabandija *et al.*, 2020). The presence of natural radionuclides in groundwater is primarily determined by the mineralogical composition and structural features of the aquifer host rocks. Under certain environmental conditions, the natural radioactivity occurrence in groundwaters becomes enhanced due to the particular chemical properties of the natural radionuclides. Regarding those contributing to the *ID*, their different chemical behaviour leads to a wide variety of scenarios.

The highest activity concentrations of U and Th are generally found in acidic-felsic rocks, such as granitoids and other plutonic rocks, but they also can be found in other lithologies because metamorphic and sedimentary rocks can be derived from these U-rich crystalline rocks (Pérez del Villar *et al.*, 2002; Chi *et al.*, 2019; Papageorgiu *et al.*, 2022). Therefore, the migration of hydrothermal fluids and groundwaters can give rise to secondary mineralizations through fractures and faults, which locally increase the radionuclide concentration. High radioactivity groundwaters are generally related to granitic regions (Langumir, 1978; Smedley *et al.*, 2006; Siegel and Bryan, 2014) but also significant U-enriched groundwater can be found in moderate to high permeability aquifers occurring in either siliciclastic or carbonate hydrogeological formations. Under oxidation conditions, the U-concentration in groundwater increases due to the oxidised state U(VI) which tends to form soluble and stable uranyl complexes (Osmond and Cowart, 1976; Szabo *et al.*, 2012; Stackelberg *et al.*, 2018).

Regarding ^{226}Ra and ^{228}Ra , the most abundant Ra isotopes in continental waters, their concentration in groundwater mainly depends on the presence of their parents in the bedrock minerals, ^{230}Th and ^{232}Th , which used to be there in secular equilibrium with. However, Thorium ions are highly insoluble, while Ra ions under certain conditions are transferred from the rock to the surrounding water and kept dissolved. As Ba, Ca and Sr, are the more abundant divalent alkaline Earth's crust cations, Ra isotopes show a high affinity to be adsorbed onto clay minerals and insoluble hydroxides. The capacity of Ra adsorption onto hydroxides and clays diminishes under anoxic conditions, which promotes the complexation of Ra^{2+} with dissolved carbonate in groundwater (Sturchio *et al.*, 2001; Schmidt and Cochran, 2010; IAEA, 2014). Despite different

hydrogeochemical processes controlling Ra and U mobilisation, a high Ra content has been reported in very high U-rich groundwater as well as in relatively deep limestone and/or dolomite aquifers (Vinson *et al.*, 2009; Bonotto and Thomazini, 2019; Sukanya *et al.*, 2021).

^{210}Pb and its daughter ^{210}Po decay from the short-lived ^{222}Rn progeny, and their concentration is strongly related to ^{222}Rn occurrence in groundwater. ^{222}Rn is an isotope of Rn, a noble gas, chemically inert. But, the ^{222}Rn presence in a given environment is also determined by its growing and decay into to ^{238}U disintegration chain. Due to its half-life, 3.8232(8) d, ^{222}Rn emanation has time enough to migrate from the crystalline structure of the host rock grains to the pores of the aquifer-saturated zone. High ^{222}Rn concentrations are found in groundwaters stored in poor permeability and low transmissivity materials with high U concentrations, such as granitoids, gneisses and slates, as well as in geothermal active regions (Vesterbacka *et al.*, 2005; Seiler, 2010; Porcelli, 2014; Szabo *et al.*, 2020). The diverse casuistry that affects the groundwater presence of ^{210}Pb and ^{210}Po is largely influenced by the local hydrogeochemical properties. Some authors have reported high ^{210}Pb concentrations related to the solubility enhancement found in alkaline and anaerobic groundwaters stored in felsic rocks and also under hydrogeochemical conditions that promote the complexation with dissolved carbonates (Porcelli, 2014; Szabo *et al.*, 2020). The groundwater presence of ^{210}Po is controlled by the high adsorption capacity onto the aquifer colloids and the redox conditions. In this sense, it must be underlined that in reducing and alkaline groundwaters the most common aqueous Po species are inefficiently adsorbed onto Mn oxides colloids, thus detecting significative high ^{210}Po concentrations in solution (Szabo *et al.*, 2020). Nevertheless, a significant ^{210}Po occurrence has been reported in oxic granitic groundwaters with extremely high ^{222}Rn concentrations (Vesterbacka *et al.*, 2005; Szabo *et al.*, 2020).

In this framework, during the last five years (2017-2022), the Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación (LRI-D) of the Universidad de Salamanca has performed a wide research that comprised the radiological characterisation of groundwaters from Castilla y León (Spain) for a pioneering project promoted and funded by the General Directorate of Public Health of Castilla y León (DGSP, the Spanish acronym of Dirección General de Salud Pública). Activity concentrations of the ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{40}K have been analysed in more than 400 different groundwater intakes intended for human consumption, which allows the prescriptive *ID* assessment. Furthermore, we have determined the gross- α and gross- β activities that are used as screening parameters in the radioactivity monitoring strategies. Given the geographical and hydrogeological features of Castilla y León, the scope of this study is not only to ensure public health protection but also to provide worthwhile radionuclide data to have a greater insight into the hydrogeological influence on the main natural radioactivity in groundwater. The results obtained in this work set the stages for the design of environmental

radioactivity monitoring programmes on groundwaters in the region, which enables an economically sustainable drinking water management guaranteeing at the same time safety consumption according to the health quality standards stated for drinking waters.

6.2 MATERIALS AND METHODS

6.2.1. Study area

Located in the NW of Spain, Castilla y León (CyL) extends throughout 94,225 km² and constitutes the third largest region of the European Union. Due to its lithostratigraphic and structural features, the study region presents a geological diversity, as shown in Figure 6.1, which makes it a testing ground for natural radionuclide occurrence on groundwaters. The Central Iberian Zone (CIZ), which mainly extends throughout the provinces of Segovia, Ávila, Salamanca and Zamora, is characterised by the predominance of leucogranites, granitoids, orthogneisses and other metamorphic rocks. These materials also make up the basement of the SW León and the outcrops located in the margins of the Iberian Range (IR), especially in the La Demanda Range and in small areas in the east of Soria province. Metasediments of detritic origin constitute predominantly the rock basement of the West Asturian-Leonese Zone (WALZ), which outcrops in the west of León province. The Cantabrian Zone (CZ), which occupies the northernmost areas of León and Palencia, is formed mainly by limestones and sandstones sedimented under continental and shallow marine environments. The Mesozoic-Cenozoic Zone materials are constituted mainly by detritic and carbonated materials coming from the basement of, on one hand, the Basque-Cantabrian Basin, which extends throughout the north of Palencia and Burgos provinces, and, on the other hand, the Castilian part of the Iberian Range, represented mainly by the Cameros Basin. The sedimentary sequence of the different sectors of the Cenozoic Duero Basin (CDB), which occupies the central area of the study region, is influenced by the surrounding bedrock composition. It is worth pointing out the significant impact of the intrusive-acid rock debris from the Hercynian basement on the composition of the siliciclastic rocks that fill CDB's southern and western sectors. CIZ's metamorphic sequence also impacts largely this composition. Finally, fine-to-coarse detrital grains (sands, clays, limes and conglomerates) associated with the current riverine systems constitute the Quaternary deposits, which originated from the drainage of the Cenozoic basin materials and the weathering of the Mesozoic mountain edges (Junta de Castilla y León, 1997).

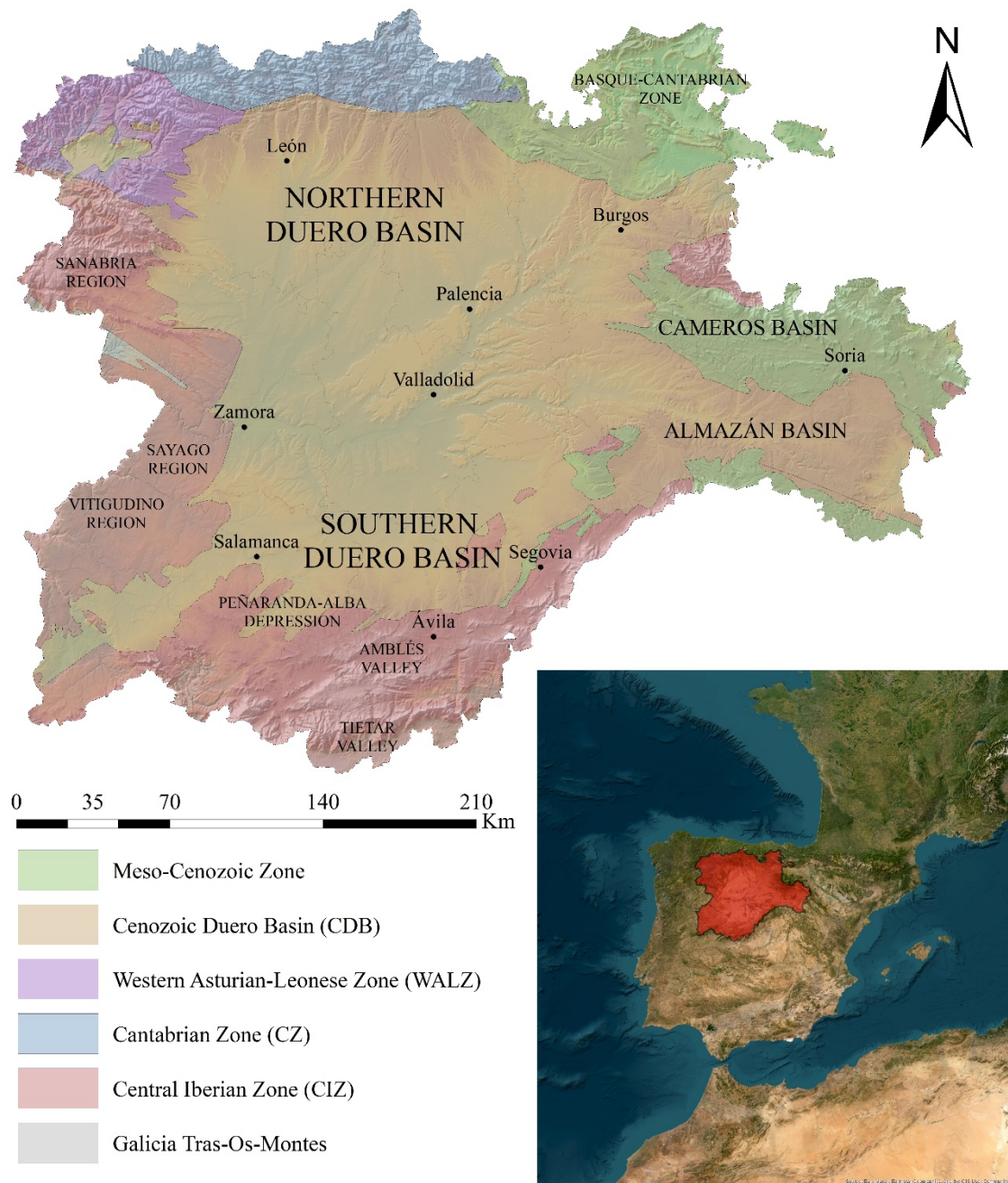


Figure 6.1. Map of the study region.

Bedrock nature and structural characteristics highly determine groundwater permeability, porosity and transmissivity and, thus, the radionuclide mobilization from the host rock mineral-bearing to water. According to the hydrogeological map of Spain 1:200,000 (del Pozo Gómez, 2009), CyL presents differentiated hydrogeological formations regarding the permeability ranges of their associated lithologies. As illustrated in Figure 6.2, these formations are classified according to their lithologies into three main groups: carbonated rocks (I), detritic and Quaternary deposits (II) and, igneous and metasedimentary rocks (III).

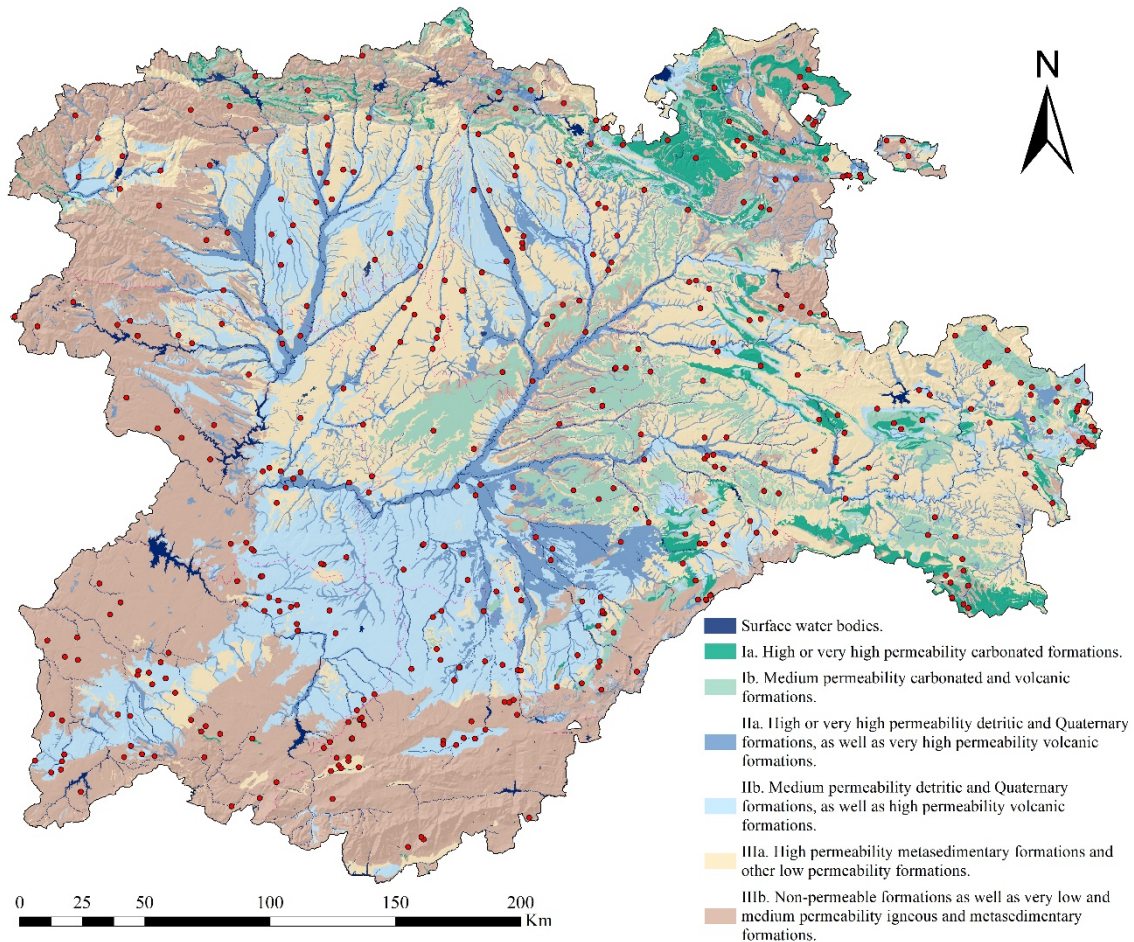


Figure 6.2. Hydrogeological map of the Castilla y León region according to the main lithologies and permeabilities. The georeferenced sampling points are represented using red dots.

The carbonated formations (I) are well located in CyL’s northeastern and eastern areas, throughout the CIZ Mesozoic sedimentary sequences as well as the Paleozoic carbonated materials in the Cantabrian Range outcrop. Furthermore, the permeable fissured limestones of the Páramos region were classified into I-type formations as they present non-permeable clayey loams levels at 50 m depth that give rise to significant semiconfined aquifers throughout the central and eastern areas of CDB, which are limited by the cities of Valladolid, Palencia and Burgos. According to permeability, the main categories I, II and III are split into subgroups, which become the specific hydrogeological formations. The groundwaters hosted on fissured or karstified carbonated rocks corresponding to type I were classified into Ia when materials have very high to high permeability. Moderately permeable formations, which also include medium permeable volcanic rocks, are referred to as Ib. The generally non-consolidated detritic and Quaternary formations that constitute the intergranular porous aquifers, which became II-type formations, were also classified into type IIa, corresponding to very high to high permeable formations associated with alluvial deposits, low fluvial terraces and valley bottoms, and into type IIb, corresponding to medium permeable formations constituted by the more clayey medium and high fluvial terrace deposits, footliths, glacis, as well as rocky and hillside deposits. The IIb

detritic formations show large areas with thick layers of up to 2500 m in CDB's central and southern zones. The Quaternary deposits (IIa) are located overlying these detritic formations (IIb). Therefore, the latter ones became hydraulically linked with the former ones, which constitute the alluvial fans, the lower fluvial plains and the *rañas*. Locally, these recent formations have enough hydrological significance for their aquifers to be considered independently, such as occur in the *rañas* extended through the northern Palencia and León provinces, as well as the alluvial formations of the Duero and its main tributaries. The metasedimentary formations of high permeability and other sedimentary formations of low permeability are comprised in the IIIa type, while confined aquifers formed in igneous and metamorphic rocks that are generally non-permeable formations are classified in the IIIb one, whose ability to store and transmit groundwater is related to structural properties, such as fractures and faults.

6.2.2. Sampling

Since January 2017 a total of 429 drinking water samples coming from wells and springs have been collected for their radiological characterization. The georeferenced location of the groundwater intakes analysed is represented in Figure 6.2. The selection of the sampling points for the radioactivity assessment responded to strategic goals stated by the DGSP to comply with the guidelines for the radiological characterisation of the groundwater bodies intended for human consumption. Priority was given first to intakes placed into prone geological regions because of their expected high radioactivity levels and secondly to cover a CyL territory as large as possible. In keeping with these two criteria, the sampling points were placed, generally, in the vicinity of the main cities and the countryside villages, where agriculture and farming mainly comprised the economic force and intakes met the population needs. Groundwater samples were mainly collected by DGSP's pharmaceutical official service in three 10-L polyethene (PTE) vessels and then carried to our laboratory (LRI-D) for analysis. On arrival at the lab facilities, before the proper sample pretreatment, the electrical conductivity and pH were measured by using a calibrated multiparameter equipment, model HI991300, from Hannah Instruments. Immediately after, water samples were acidified with 1 mL/L of analytical grade 70% HNO₃ for proper preservation.

6.2.3. Radioactivity analysis

The activity concentrations of ^{238,234,235}U, ^{228,226}Ra, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po and ⁴⁰K were determined using two techniques: γ -ray and α -particle spectrometries. Except for ²¹⁰Po analysis, which is a pure α emitter and, therefore, can only be measured by α -particle spectrometry, the other natural radionuclides emit at least a γ -ray when disintegrating. Therefore, γ -ray spectrometry was performed for these radionuclides in all the water samples. The nuclear data needed for the analysis of the radionuclides of interest were taken from the Nuclide-Lara Library (LNHB, 2020).

Table 6.1 shows the emission probability (p_γ) and energy (E_γ) of the main emissions used in the γ -ray spectral analysis. The low probabilities of both ^{234}U emissions at 53.20(2) keV, highly overlapped with the ^{214}Pb γ -ray emission at the same energy, and 120.90(4) keV, often led either to non-quantitative analysis due to relative uncertainties greater than 30%, or to the non-statistical presence of the corresponding peaks in the spectra on the background. Therefore, the use of α -particle spectrometry was compulsory to determine most of the activities because of the specific significance of ^{234}U activity in *ID* surveillance.

Table 6.1. Main γ -ray energies (E_γ) and emission probabilities (p_γ) of the natural radionuclides analysed in the groundwater samples (LHNB, 2020).

Radionuclide	E_γ (keV)	p_γ (%)
^{40}K	1460.822(6)	10.55(11)
^{210}Pb	46.539(1)	4.252(40)
^{214}Pb	351.932(1)	35.60(7)
^{226}Ra	186.211(13)	3.555(19)
^{228}Ac	911.196(6)	26.2(8)
^{234}U	53.20(2)	0.1253(40)
	120.90(4)	0.0386(32)
^{234}Th	63.30(2)	3.75(8)
	92.38(1)	2.18(19)
	92.80(2)	2.15(19)
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001.026(18)	0.847(8)
	143.767(3)	10.94(6)
^{235}U	163.356(3)	5.08(3)
	185.720(4)	57.0(3)
	205.316(4)	5.02(3)
^{238}U	49.55(6)	0.0697(26)

For the γ -ray measurements two low-level background spectrometers with high-purity Ge detectors (HPGe) were used. The first one was equipped with a Canberra model BE5030 detector (BEGe) mounted in a free-impurity and U-style cryostat, model 7915-30-ULB. The *p*-type high-purity Ge crystal had an active volume of 117 cm³ and was manufactured to measure in a broad-energy range. Its relative peak efficiency at 1,332 keV is 50% and its nominal resolution at 122 and 1,332 keV were 0.75 and 2.20 keV, respectively. The detector was surrounded by a passive shielding consisting of 10 cm thick iron, melted before the II World War, and 5 cm thick very old lead, which was internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The front-end electronics were made of a Canberra 2002CP preamplifier, whose signals were read by a digital Canberra DSA1000 acquisition system, which provided also a high-voltage source. Spectra and hardware were managed from the Genie 2000 software. The second spectrometer was equipped with a Canberra model GR2520 detector (REGe) mounted in a free-impurity cryostat, model 7500-SL-LB, in a vertical dipstick configuration. The *n*-type high-purity Ge crystal had an active volume of 59 cm³. Its relative peak efficiency at 1,332 keV is 22.60% and its nominal resolution at 122 and 1,332 keV were 0.842 and 1.79 keV, respectively. The detector was surrounded by a

passive shielding made of 27.5 cm thick iron, melted before the II World War, internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The front-end electronics were made of a Canberra 2002CSL preamplifier, whose signals were read by a digital Canberra DSA-LX acquisition system, which provided also a high-voltage source. Spectra and hardware were managed from the Genie 2000 software. The shielding chamber of both detectors was vented with an N₂ steady stream to reduce the detector background from ²²²Rn's daughters. The different features of the two spectrometers made their minimum detectable activity (*MDA*) for the naturally occurring radionuclides to be different, as shown in Table 6.2.

Table 6.2. Average minimum detectable activities for the BEGe (*MDA_B*) and REGe (*MDA_R*) spectrometers obtained for the natural radionuclides of interest.

Radionuclide	<i>MDA_B</i> (x 10 ⁻³ Bq/L)	<i>MDA_R</i> (x 10 ⁻³ Bq/L)
⁴⁰ K	2.98	18.5
²¹⁰ Pb	2.41	5.28
²²⁶ Ra	0.98	2.06
²²⁸ Ra	1.05	3.26
²³⁴ U	62.6	156
²³⁵ U	1.77	5.80
²³⁸ U	2.14	5.84

For the α -particle spectrometry, Ortec BR-SNA-450-100 PIPS semiconductor detectors of 450 mm² active area were used. For the uranium isotopic analysis, detectors were housed in an Ortec Ensemble Spectrometer with Alpha-Duo Modules. However, for the ²¹⁰Po analysis, detectors were housed in a Canberra 7401VR NIM spectrometer, which included Canberra A450-18 AM analogic electronics with low-noise preamplifiers and amplifiers, which in turn were coupled to an Ortec 920E EtherNIM 16-Input multichannel analyzer. Spectra and hardware were managed by the MCA Maestro Emulator and the suite Alpha-Vision software, both by Ortec. Because the detector background in α -particle spectrometry was practically zero in the absence of contamination coming from measurement sources, detection limits were kept very low during the analysis. Specifically, *MDAs* ranged from 0.10 to 0.40 mBq/L for uranium isotopes, when processing 0.5-L volume samples, and from 0.11 to 6.2 mBq/L for ²¹⁰Po, when processing 1-L volume samples.

The gross- α and - β activities (a_α and a_β) were measured with a Berthold Technologies model LB770 low-background gas-proportional counter. This device enabled the simultaneous measurement of a_α and a_β . The underground location of the counting setup, the anticoincidence guard detector and the passive shielding based on thick-lead blocks ensured an average background of 0.02 and 0.35 cpm for the α and β windows, respectively.

6.2.3.1. Source preparation

The sample preparation process started as soon as the water samples were received in the lab. First, the ^{210}Po radiochemical separation was performed to reduce the effect of the ^{210}Po growth from the ^{210}Pb concentration present in the water on the detection capability of the unsupported ^{210}Po . Once the 1-L volume used for the ^{210}Po analysis was filtered, it was spiked with a ^{209}Po calibrated solution from AREVA, with reference SRM 4326a, for the radiochemical yield estimation. The method used for ^{210}Po activity determination is based on co-precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and auto-deposition onto silver discs for four hours (Flynn, 1968; Fernández *et al.*, 2012). Before measurement, sources were covered with a thin VYNS film, a mixture of 85% polyvinyl-chloride (PVC) and polyvinyl-acetate (PVA), to protect the detector from contamination by back-scattered nuclei.

Source preparation for a_α and a_β determination were accomplished in the first hours after receiving the sample. The optimised TSD-PC method developed in our lab for drinking water samples was followed (Borrego-Alonso *et al.*, 2023). Starting from a suitable volume, aliquots were softly evaporated below 85°C up to ~ 10 mL and, then, transferred to nine-ridge stainless-steel planchets. The complete dryness was finished at $\sim 50^\circ\text{C}$ for 2 hours by using a network of infrared lamps and producing a thin and homogeneous residue directly on the rippled planchet. To use matrix-matched sources for efficiency calibration, one of the replicas was spiked with a natural uranium standard solution calibrated by CIEMAT with reference P560/LM/RN/3756. This way of doing reduced the effect on the efficiency of any change in the chemical composition between the standard source and the source of interest. Furthermore, the α - and β -particle energy ranges of the standard solution used for efficiency determination matched with the energy range of the main radionuclides embedded in the analysed samples, which enhanced the reliability of the results.

Simultaneously, a γ -ray measurement source from each water sample was prepared by soft evaporation, starting from a 25 L volume up to reaching a 50 mL volume. The purpose was to achieve the minimum activity values detectable by our low-level background γ -ray spectrometers. Concentrated final volumes were transferred to 52 mm diameter and 48 mm height cylindrical PTE beakers with a blanking plug. Then, the filled beakers were sealed with silicone and packed in a plastic bag to avoid the potential contamination of the detector. Given the wide heterogeneity of the water samples received related to the geographical provenance, the concentration of 25 L to the final source volume caused the matrix density to vary widely, specifically between $0.812(20)$ and $1.743(67)$ g/cm^3 . Hence, efficiency calibration sources were prepared *ad hoc* covering the density ranges by spiking water matrices both with an AREVA multigamma standard

solution, reference CT/170133/17/0519, and a CIEMAT ^{210}Pb one, reference P4575/LMRI/RN/2952, to comprise the full energy range of interest.

Finally, α -particle sources were also prepared for the U-isotope determinations by using α -particle spectrometry. Before starting the radiochemical procedure, samples were filtered and spiked with a CIEMAT calibrated standard solution of ^{232}U , reference P4866/LMRI/RN/3050, for the yield assessment. The radiochemical separation procedure involved the coprecipitation of U isotopes with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and the sequential extraction using a Triskem UTEVA resin. The purified uranium eluate was electrodeposited onto stainless steel discs at a constant electrical intensity of 1.8 A for one hour (Hallstadius, 1984; Horwitz *et al.*, 1998). Before measurement, sources were covered with a thin VYNS film.

6.2.3.2. Measurement

Once the gross- α and - β sources were ready, planchets were stored in a desiccator for 24 h and, then, measured by proportional counting to obtain a_α and a_β values. Counting times ranged from 172,800 to 432,000 s to comply with the detection limits of 0.04 and 0.40 Bq/L for a_α and a_β determinations, respectively, stated by Spanish law. The mean MDA values obtained were 0.02 and 0.06 Bq/L for a_α and a_β , respectively. The detector background was controlled monthly with counting times of 604,800 s. Regarding α -particle spectrometry, counting times used in the measurement of the α -particle sources were always 250,000 s for both ^{210}Po and uranium isotopic determinations. The detector background corresponding to each α -particle detector chamber was measured weekly to keep track of potential contamination. Background counting rates were typically below $3.2 \cdot 10^{-5}$ cps.

One of the two available low-level background γ -ray spectrometers was chosen to measure the γ -ray source according to the a_α and a_β values obtained previously and taking into account that MDA values for the BEGe spectrometer were lower than the REGe ones, as shown in Table 6.2. For efficiency calibration, both Monte Carlo (MC) simulation and experimental methods were used (García-Talavera *et al.*, 2000; Daza *et al.*, 2001). MC simulations were carried out using the Geant-4 toolkit, which easily allowed for the implementation of specific source characteristics. Efficiency calibrations obtained by the MC method were available for the BEGe detector and applied when the specific source matrix densities and chemical compositions of the γ -ray sources varied significantly for the ones of deionized water. The MC method provided even proper efficiency values when different phases were formed in the source beaker due to the high saline content of the samples, once concentrated from 25 L to 50 mL. For the REGe detector, an experimental peak efficiency calibration was obtained for 1g/mL density sources. Therefore, sources with similar densities were mainly measured in this spectrometer.

6.2.3.3. Analysis

The acquired γ -ray spectra were analysed using GALEA, the Gamma-Line Expert Analyser, a computing programme developed in our laboratory specifically for the analysis of spectra shaped by the natural radionuclide emissions (Quintana *et al.*, 2018). It included the algorithm COSPAJ for the full spectral continuum fitting (Quintana and Fernández, 1998). Furthermore, it used a genetic algorithm that provided the best peak fit, even in multiplets with more than three emissions involved. In the spectral analysis corresponding to the studied water samples, ^{210}Pb , ^{228}Ra and ^{40}K activities were obtained a straightforward way from their respective full-energy peaks at 46.539(1), 911.196(6) and 1460.822(6) keV. For the ^{238}U activity determination by γ -ray spectrometry, most of the analysis was done by using the ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$ γ -ray emissions at 63.30(2), 92.38(1), 92.80(2) and 1001.026(18) keV, assuming, therefore, secular equilibrium between all of them. This fact is very often fulfilled because the ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$ *half-lives* are 24.10(3) d and 1.159(11) min, respectively. Anyway, sample by sample, the secular equilibrium was lately checked by α -particle spectrometry. ^{238}U full energy peak at 49.55 keV was used when sources contained high ^{238}U activities, which also allowed us to check the equilibrium of the longest-lived ^{238}U daughter with their parent. When this happened we could also detect the ^{234}U γ -ray emissions at 53.20(2) and 120.90(4) keV, enabling ^{234}U activity estimation. ^{226}Ra was obtained through its direct emission at 186.211(13) keV, which was usually overlapped with the 185.720(4) keV ^{235}U emission. Several strategies were applied to obtain the best ^{226}Ra determination. The first one was to use the ^{235}U emissions at 143.767(3), 163.356(3) and 205.316(4) keV, when their corresponding peaks were shaped in the spectrum, to check the ^{226}Ra - ^{235}U multiplet deconvolution made by GALEA. Given that the γ -ray sources were stored for more than 21 d, the second one was based on the assumption of the secular equilibrium between ^{226}Ra and ^{222}Rn . Although secular equilibrium is difficult to be fulfilled when ^{222}Rn activity was high in the source, it could be applied at low activities to check the ^{226}Ra contribution to the convoluted multiplet. Lastly, the third strategy applied to the ^{226}Ra analysis was to use the fact that the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio is constant in nature, and, therefore an estimation of the ^{235}U area at 185.720(4) keV could be obtained from the ^{238}U activity.

As explained above, α -particle spectrometry was performed to determine the ^{210}Po activity concentration. The ^{210}Po spectrum analysis by α -particle spectrometry used a homemade deconvolution code to evaluate the ^{210}Po and ^{209}Po peak areas. The final ^{210}Po activity concentration corresponded to the ^{210}Po in excess at the sampling date. This means that the activity concentration measured from α -particle spectrometry needed to be corrected with the ^{210}Pb activity obtained from the γ -ray spectrometry analysis. ^{234}U activity was also provided by α -particle spectrometry, whose *MDA* was much lower than the one corresponding to the γ -ray

spectrometry. $^{238,235}\text{U}$ were also measured in the U isotopic analysis performed by α -particle spectrometry. The ^{238}U activity was used to check the γ -ray value, being the best of both determinations the one reported, usually the one with the lowest associated uncertainty. Furthermore, the comparison between ^{238}U activities from both techniques allowed us to check the existence of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ secular equilibrium. When the ^{238}U activities reported by both techniques were statistically equal, then the equilibrium between ^{234}Th and ^{238}U was confirmed. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio, which kept a constant value of 0.046 in natural environments, was used to confirm both the equilibrium between ^{234}Th and ^{238}U as well as the proper radiochemical yield assessment in α -particle spectrometry. Regarding ^{235}U , the α -particle spectrometry values frequently showed lesser statistical quality than the γ -ray ones. Thus, in general terms, the ^{235}U activity result obtained from the γ -ray spectrometry was more reliable.

6.2.4. Indicative dose assessment

The activity concentrations of ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U and ^{234}U were considered for the indicative dose (*ID*) calculation, as stated in the European Directive, 51/2013 EURATOM and its transposition into the Spanish law, RD 314/2016. The *ID* values were determined for all the groundwater samples following Equation 6.1, where c_i (*cal*) is the activity concentration of the radionuclide identified by the index (*i*), c_i (*der*) is the derived concentration of the same radionuclide, and n is the total number of the radionuclides whose concentration activities are higher than the *MDA*. Derived concentrations were listed in RD 314/2016. Their values were based on the radiotoxicological properties of ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U and ^{238}U , their values being 0.2, 0.1, 0.5, 0.2, 3.0 and 2.8 Bq/L, respectively (RD 314/2016).

$$ID = \sum_{i=1}^n \frac{c_i(cal)}{c_i(der)} \quad (\text{Equation 6.1})$$

6.2.5. Spatial autocorrelation analysis

Due to the intake hydrogeological heterogeneity where drinking water samples were collected, spatial autocorrelation was analysed to identify if there were geographical patterns for radioactivity concentrations obtained for the whole dataset. Statistical methods, such as global and local Moran's I index or Getis's G index, were widely used for understanding the presence or lack of spatial autocorrelation of environmental parameters (Islam *et al.*, 2021). In this work, the global Moran's I index (M_I) (Ord and Getis, 1995), an inferential statistic tool implemented in ArcGIS Software v.10.9 (ESRI), was used for the whole radioactivity dataset. M_I was calculated according to Equation 6.2, where $z_i = (x_i - \mu)$ and $z_j = (x_j - \mu)$, x_i and x_j were the observations for locations *i* and *j* with mean μ , w_{ij} was the spatial weight between feature *i* and *j*, N was equal to the total number of features, and S_0 is the sum of all the spatial weights, calculated

following the Equation 6.3. Given a set of features and associated attributes, this index assessed whether the pattern observed was clustered, scattered or random of clusters. The spatial matrix from distances was row standardised ($S_0 = n$). This allowed a comparison of the spatial autocorrelation between neighbourhood intakes because the same importance was given to each of them independently of their number. In Equation 6.2, the numerator corresponded to the covariance between contiguous observations and it was standardised by the denominator, which was a measure of the variance of the observations. The M_I calculated ranged from -1 to 1: a value of 1 indicated perfect positive spatial autocorrelation (high or low values geographically clustered), and a value of -1 meant perfect negative one, suggesting the presence of a scattered pattern.

$$M_I = \frac{n \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{i,j} Z_i Z_j}{S_0 \sum_{i=1}^n Z_i^2} \quad (\text{Equation 6.2})$$

$$S_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{i,j} \quad (\text{Equation 6.3})$$

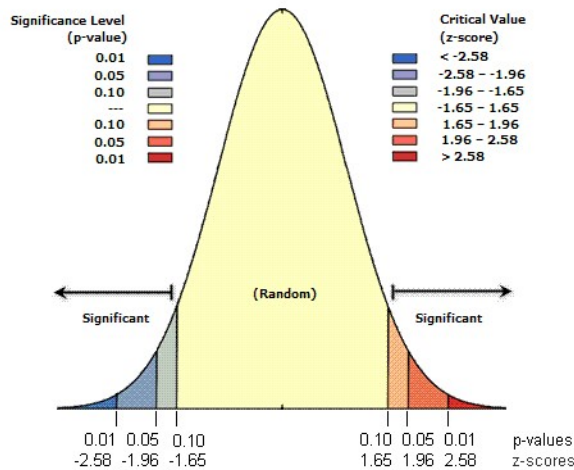


Figure 6.3. Standard normal distribution pattern of a given attribute and their corresponding p-values and z-scores for confidence levels of 90, 95 and 99%.

The results obtained from the analysis were interpreted within the context of its null hypothesis, which stated that the attribute being analysed was randomly distributed among the features in the study area. Additionally, given the dataset features number and the overall variance of data values, the p-value and z-score were computed to provide the statistical significance of the M_I value. As can be seen in Figure 6.3, for a stated confidence level, when the p-value obtained was low, the null hypothesis can be rejected and then statistically asserted that the dataset followed a casuistic distribution pattern. If the p-value was statistically significant, and the z-score was positive, the spatial distribution of high/low values in the dataset could be clustered. The z-score provided the critical value, which represented the standard deviation. Thus, if this value

takes very high or low values, associated with low p-values, then it indicated a higher statistical probability that the dataset distribution pattern was random. In other words, the further away from zero the z-score the higher the statistical significance of rejecting the null hypothesis.

6.3. RESULTS

6.3.1. ^{210}Pb , ^{210}Po , $^{226,228}\text{Ra}$ and $^{234,235,238}\text{U}$ activity concentrations for the *ID* assessment

As aforementioned, the CyL hydrogeological diversity could have a significant impact on the natural radioactivity occurrence in groundwaters. Hence correlating the radiological content analysed in this extensive study with the defined hydrogeological formations (del Pozo Gómez, 2009) could give insight into the potential risk to the public that was associated with human consumption of drinking water from the different CyL aquifers.

The results obtained of ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations obtained for this research were statistically summarised in Figure 6.4. The detailed activity values of the whole drinking water samples are given in Table S1 of the Supplementary Material. The obtained activity concentrations lower than the corresponding *MDA* were considered *MDA/2* for statistical analysis purposes (EPA, 2006). Anyway, the non-detectable activities percentage remained below 10%.

6.3.1.1. ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U

According to the analysis performed, the total uranium activity concentration (a_U), mainly determined by the ^{234}U and ^{238}U contributions, became the primary input to the radioactivity of CyL groundwaters, regardless of the hydrogeological origin of the samples. The maximum reference concentration (MCR) for ^{234}U and ^{238}U , corresponding to 2800 and 3000 mBq/L, did not exceed in any studied sample. The highest total uranium radionuclide activities, $a_U > 1500$ mBq/L, were measured in the samples whose results are given in Table 6.3. Sample IIIb.45, with $a_U = 3282(58)$ mBq/L, was collected in the Vitigudino region, which is located in the northwestern of Salamanca, as well as sample IIIb.66 from the Tietar valley in the southern Ávila province, with $a_U = 1844(81)$ mBq/L belonged to low-productivity aquifers formed in metasedimentary and granitic formations related to the Hercynian fractured basement. High naturally-occurring uranium concentrations in soils developed on the Hercynian basement were reported in the west of Salamanca province (Santos-Francés *et al.*, 2022). Thus, in both the U-rich bedrock and soil, the redox conditions could enhance the uranium leaching from host rock minerals, inducing a

higher uranium concentration in the groundwater from this study area. However, as shown in Table 6.3, very high uranium radionuclide activity concentrations, $a_U > 1500$ mBq/L, were also

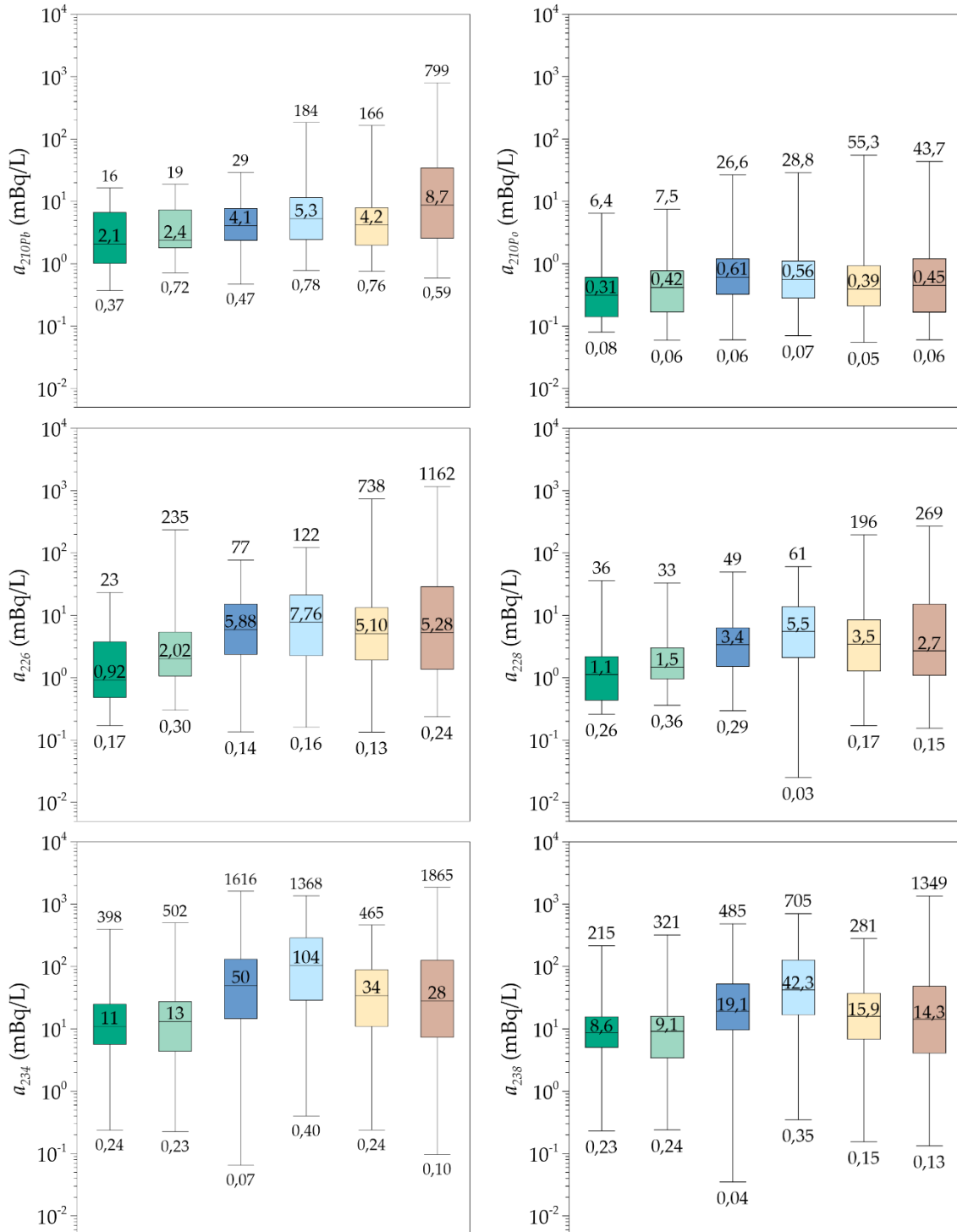


Figure 6.4. Box plot of the activity concentrations a_{210} , a_{210Po} , a_{226} , a_{228} , a_{234} and a_{238} corresponding to ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U and ^{238}U , respectively, obtained for the six hydrogeological formations. The lower and upper box edges correspond to the 25% and 75% percentile, respectively. The central box line is the median. Whiskers correspond to the minimum and maximum activity concentrations. Dark green, light green, dark blue, light blue, yellow and orange colours correspond to Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa and IIIb hydrogeological formations, respectively.

measured in drinking waters from other hydrogeological formations located in Ávila. Specifically, samples I Ib.09, I Ib.14 and I Ib.07 all from the Amblés Valley gave a_U values of 2107(87), 1688(121) and 1598(55) mBq/L, respectively. Otherwise, samples I Ia.85 and I Ia.44, belonging to Zamora and Segovia provinces, respectively, showed $a_U > 1500$ mBq/L.

Table 6.3. ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U and total uranium activity concentrations (a_{238} , a_{234} , a_{235} and a_U) from the intakes showing the highest values of the whole dataset. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Sample code	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_U mBq/L
IIIb.45	201,540	4,558,961	1349(25)	1865(52)	68.4(31)	3282(58)
IIIb.66	330,043	4,457,699	604(12)	1216(80)	24.16(68)	1844(81)
I Ib.09	345,426	4,525,457	705(15)	1368(86)	33.55(60)	2107(87)
I Ib.14	338,768	4,496,180	431(14)	1236(120)	21.12(88)	1688(121)
I Ib.07	355,616	4,500,619	500(33)	1075(43)	23.90(40)	1598(55)
I Ia.85	262,283	4,572,739	411.7(99)	1616(104)	18.16(68)	2046(104)
I Ia.44	384,147	4,572,739	485.2(75)	1100(25)	26.2(14)	1611(26)

Even though maximum uranium concentrations were found in samples located in IIIb and I Ib areas, only 35% of total drinking water analysed showed $a_U > 100$ mBq/L, which corresponds with a_{\square} screening level stated in the current Spanish regulatory framework. This relatively high uranium occurrence measured in samples distributed in the different hydrogeological formations could be related to the local aquifer properties that lead to enhanced uranium mobilization and the influence of U-rich crystalline acid rocks on the mineralogical composition of sedimentary and metasedimentary formations. As pointed out in literature (Blanco-Rodríguez *et al.*, 2008; Giménez-Forcada and Smedley, 2014), the influence of the CIZ U-rich bedrock on the mineralogical composition of the CDB edges together with the freshwater and streamflow infiltration from the metasedimentary and granitic confined groundwater bodies led to rising radioactivity levels higher than expected in detritic aquifers. As shown in Figure 6.4, the highest mean ^{234}U and ^{238}U activity concentrations, 203 and 85 mBq/L, respectively, were measured in drinking waters from I Ib-type hydrogeological formations. In addition, 57% of the drinking water from I Ib showed an $a_U > 100$ mBq/L (see Table S1). Regarding drinking waters sampled from IIIa and IIIb types, the freshwater infiltration through faults and the streamflow infiltration from surface water bodies promoted the oxidative status of groundwater, enhancing the U dissolution from the granitoid outcrops, filonian intrusions and metasedimentary materials (black schists, graywackes and slates), which form the Hercynian host rocks (Lozano *et al.*, 2002; Blanco-Rodríguez *et al.*, 2008) of the local and confined aquifers of the western areas of Salamanca and Zamora provinces as well as the southern of Ávila, where some drinking water samples such as IIIb.40, IIIb.15, IIIb.09, IIIb.31, IIIb.39, IIIb.85, IIIb.62, IIIb.65 or IIIb.60 (see Table S1 for details) showed uranium concentrations that ranged from 200 to 1250 mBq/L. Furthermore,

within the IIIb hydrogeological formations, other lithologies with poor permeability such as limestones (IIIb.57 and IIIb.67) and arkosic sandstones (IIIb.66 and IIIb.55) showed U-enriched groundwaters. In the drinking waters from carbonated formations, Ia and Ib, significantly high uranium concentrations were measured as can be seen in Table 6.3, where the a_U values ranged between 100 mBq/L to 817 mBq/L. It is well known that at near-neutral pH conditions, uranyl ions tended to form quite stable carbonate complexes in an aqueous solution (Bonotto, 2006; Shabana and Kinsara, 2014). Some authors reported higher uranium activity concentrations in samples of carbonated aquifers than from granitic and metamorphic ones in Spain (Pérez-Moreno et al., 2020). However, results derived from this work highlighted that high uranium content, $a_U > 100$ mBq/L, in drinking waters from carbonate formations represented less than 2% of total sampling. Indeed, as can be seen in Table 6.4, the minimum mean activity concentrations of ^{234}U and ^{238}U corresponded to samples from carbonate aquifers and the highest ones were related to groundwaters stored in acidic U-rich rocks, such as plutonic, schists or slates. According to the spatial autocorrelation analysis, the M_I and z-score results were the highest for a_U , with values of 0.354 and 10.7, respectively. These values indicated that the spatial distribution of uranium isotopes in CyL groundwaters was clustered. This outcome confirmed the relevance of the mineralogical and redox influence of groundwaters hosted through the Hercynian basement and CBD edges, where the a_U reached the highest values of the whole study area.

Table 6.4. ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U and total uranium activity concentrations (a_{238} , a_{234} , a_{235} and a_U) from the intakes showing the highest values found in the Ia- and Ib-type formations. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Sample code	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_U mBq/L
Ia.17	272,228	4,479,648	215.3(97)	398(17)	9.07(34)	622(20)
Ia.12	295,851	4,539,196	55(11)	156(31)	2.53(32)	214(33)
Ia.04	400,704	4,542,075	71.4(16)	109.2(22)	3.35(26)	184.0(27)
Ib.27	297,093	4,486,351	301(30)	502(50)	14.26(79)	817(58)
Ib.24	309,092	4,595,363	321.2(88)	434(36)	12.96(56)	768(37)
Ib.07	443,131	4,587,907	20.7(11)	123.3(48)	0.94(19)	144.9(49)

As shown in Table S1 annexed to the Supplementary Material, 64% of the analysed drinking water samples showed a_{234}/a_{238} ratio ranging from 1.497(56) and 21.15(20), which reflected the clear disequilibrium between both radionuclides in groundwaters. Two hundred two drinking water samples showed strong disequilibrium with $a_{234}/a_{238} > 2$, and 48 samples among them gave $a_{234}/a_{238} > 4$. Only 14% of the total set of samples showed a_{234}/a_{238} values that ranged from 0.91(20) to 1.20(20). These results indicated a stronger disequilibrium a_{234}/a_{238} in CyL groundwaters in comparison with the activity ratios reported in some radiological research carried out in other Spanish aquifers, which ranged from 0.81(09) to 3.1(13) (Guerrero et al., 2016; Pérez-Moreno et al., 2020; Milena-Pérez et al., 2021; Ratia et al., 2021). Both ^{234}U and ^{238}U are used to

be found in secular equilibrium in the mineral grains. It is widely known that a_{234} in groundwater is often much higher than a_{238} because of the different physicochemical processes involved in their mobilisation. Given the high uranium solubility under oxidising conditions at pH = 6-8 (Siegel and Bryan, 2014), typically found in shallow aquifers, the weathering of the uranium contained in the mineral lattice enhanced the release of U radionuclides to groundwater. While the redox condition constituted the only mechanism controlling the ^{238}U transference from the host rock to the water phase, the α -particle recoil process was involved in the ^{234}U activity in groundwater. ^{238}U decay ejected ^{234}Th into the mineral lattices. When this process occurs close to the water-rock interaction boundary, permanent recoil tracks are produced facilitating preferential ^{234}U leaching (Osmond and Cowart, 2000).

6.3.1.2. ^{228}Ra and ^{226}Ra

The lowest ^{226}Ra activity concentrations were measured in samples from carbonated formations, as can be seen in Figure 6.4, while the ^{226}Ra occurrence was higher for drinking waters from detritic and metasedimentary ones. Although the a_{226} median was similar for II-type detritic formations, on the one hand, and III-type metasedimentary and igneous formations, on the other hand, the maximum a_{226} values were only detected in III-type formations. Specifically, activity concentrations of samples IIIb.10, IIIb.02 and IIIb.40 rose up to 1162(27), 716(48) and 525(18) mBq/L, respectively. All of them came from aquifers formed by low-permeability materials such as arkosic sandstones, schists and clays. The ^{226}Ra activities measured in these samples were above the corresponding ^{226}Ra MCR, which is 500 mBq/L in drinking waters for safe human consumption. But they were not the only ones, a_{226} of sample IIIa.40 was 738(17) mBq/L, being sandstones and shales the main lithologies of the aquifer host rock. As can be seen in Table 6.5, ^{226}Ra activity concentrations, ranging from 500 to 100 mBq/L, were measured in five samples from hydrogeological formations related to the Hercynian plutonism and derived metamorphosed rocks (filonian intrusions, granitoids, migmatites and orthogneisses), but also related to i) arkoses with clayey interlaces such as IIIa.67, ii) low permeability detritic materials such as IIB.57, IIB.58 and IIB.59, and iii) limestone aquifers, Ib.01. The Ra presence in groundwater is mainly due to the distribution and differential chemical behaviour of U and Th parents isotopes under the aquifer conditions (Vinson *et al.*, 2013). Even though the primary ^{226}Ra source in groundwater became its release from host rock by α -particle recoil processes, the ionic strength effect of the groundwater on the adsorption/desorption capacity, the ion exchange with other divalent alkaline cations and the mobilisation mechanisms influenced by the water chemical composition could also impact the Ra presence in groundwater (Sturchio *et al.*, 2001; Vengosh *et al.*, 2022). The strong influence of the Hercynian materials on the mineralogical composition of derived metamorphic and sedimentary rocks comprised the III-type formations, as well as the elevated U concentrations on the analysed groundwaters, enhanced the ^{226}Ra release into solution. Moreover,

the M_I and z-score computed for a_{226} were 0.137 and 4.720, respectively, which indicated that the spatial distribution tended to be geographically clustered. The high ^{226}Ra activities measured from different hydrogeological formations were in agreement with results reported in other radiological characterisations made concerning groundwaters hosted into igneous and derived altered rocks (Bonotto, 2015; Sharma *et al.*, 2020; Sherif and Sturchio, 2021).

Table 6.5. ^{226}Ra activity concentration (a_{226}) from the intakes showing values ranging from 500 to 100 mBq/L for the whole dataset. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Sample code	UTM X m	UTM Y m	a_{226} mBq/L
IIIa.67	281,702	4,625,077	250.8(68)
Ib.01	505,179	4,722,303	234.8(37)
IIIb.44	192,626	4,505,395	201.2(58)
IIIb.09	294,584	4,472,919	200(11)
IIIb.14	300,878	4,504,256	185(41)
IIIb.43	192,961	4,472,919	165.2(48)
IIIb.65	216,829	4,503,661	120(17)
IIb.59	488,825	4,624,505	122.0(35)
IIb.57	511,948	4,628,815	116.3(73)
IIb.58	498,896	4,619,208	107.1(76)

Table 6.6. ^{228}Ra activity concentration (a_{228}) from the intakes that showed the highest values found in the whole dataset. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Sample code	UTM X m	UTM Y m	a_{228} mBq/L
IIIb.09	294,584	4,472,919	268.6(71)
IIIa.67	281,702	4,625,077	196.4(88)
IIIa.40	216,724	4,522,436	163.8(74)
IIIb.64	208,684	4,662,375	161.8(33)
IIIb.37	211,411	4,489,631	126.8(40)
IIIb.66	216,829	4,657,901	118.1(68)

Overall, the drinking waters analysed showed a low activity concentration of ^{228}Ra . Activity concentrations higher than 100 mBq/L were found in six samples only. 76% of the whole set was below 10 mBq/L. The samples with $a_{228} > 100$ mBq/L, shown in Table 6.6, belonged to hydrogeological formations characterised by the presence of U-rich minerals such as granitoids, black quartzites and schists, slates, migmatites, orthogneisses, shales and plutonic boulders from CIZ. The M_I and z-score computed for a_{228} were 0.146 and 4.6, respectively, which indicated that the spatial distribution tended to be geographically clustered. Sample IIIb.09, which came from a granitic aquifer, was the only one with $a_{228} > 200$ mBq/L, which corresponds to the MRC value for ^{228}Ra activity concentration in drinking water.

Given the complexity of Ra mobility in groundwater environments, the chemical characterisation of the analysed waters, beyond the scope of this research, needs to be known in order to achieve a better understanding concerning Ra occurrence in CyL groundwaters.

6.3.1.3. ^{210}Pb and ^{210}Po

The highest ^{210}Pb activity concentrations in the drinking water samples analysed were found in IIb- and III-type hydrogeological formations, as shown in Figure 6.4. However, only some of the samples that came from the IIIb type overcame the corresponding ^{210}Pb MRC value of 200 mBq/L. Specifically, in five samples from the western Salamanca province, a_{210} ranged from 376.4(88) mBq/L to 799(16) mBq/L, as shown in Table 6.7. Similar a_{210} values were reported in water samples from drilled wells located in Finland granitic areas (Vesterbacka *et al.*, 2005). The a_{210} values ranging from 100 to 200 mBq/L were found in eight samples also from IIIb-type groundwaters (see Table S1 for details). These samples were collected from groundwater intakes located within the CIZ areas that extended through the western Zamora and Salamanca provinces. Plutonic and acid metamorphic rocks were the main lithologies of the host rocks comprising the local confined aquifers. Outside of this region, samples IIIa.40, IIIa.71, IIb.68 showed a_{210} values in the same range, specifically, 155.6(56), 165.6(44) and 184(44) mBq/L, respectively. Sample IIIa.40 was taken from an aquifer formed by Cenozoic and Quaternary medium permeability detritic lithologies in the Peñaranda-Alba Depression. Sample IIIa.71 was collected from an intake located in a host rock aquifer mainly formed by orthogneisses and Prehercynian gneisses through the Tera basin, while sample IIb.68 came from an intake situated in the centre of Zamora province where Ordovician slates, sandstones and quartzites comprise the aquifer host rock. These three groundwater intakes were located at the western CDB's edge, whose sedimentary sequence was characterised by the presence of plutonic boulders. The high ^{210}Pb activities obtained in all these samples, $a_{210} > 100$ mBq/L, could be related to both the U-rich mineral host rock content and the reducing groundwater status (Seiler, 2016; Sharma *et al.*, 2020). In addition, drinking water samples IIIa.71 and IIIa.40 showed a strong a_{234}/a_{238} disequilibrium with values of 3.631(62) and 6.458(57), respectively, suggesting that reducing conditions were present in these groundwaters (Lozano *et al.*, 2002). Under this water redox status, the Pb desorption from suspended particle oxides and aquifer rocks was promoted enhancing the presence of higher a_{210} in the analysed samples. The lowest a_{210} median was obtained for high permeability carbonated formations, as shown in Figure 6.3, likely related to the aerobic groundwater conditions that enhanced the Pb adsorption onto the aquifer carbonated rocks. Despite this fact, high a_{210} could also be found in carbonate aquifers under reducing and alkaline to near-neutral pH groundwaters, as measured in sample Ib.29, with $a_{210} = 162.8(44)$ mBq/L (Szabo *et al.*, 2020). These assumptions were supported by the results from Moran's

Index: M_I and z-score obtained for a_{210} were 0.219 and 7.076, respectively, which indicated that the spatial distribution tended to be geographically clustered.

Table 6.7. ^{210}Pb activity concentration (a_{210}) from the intakes that showed the highest values found in the whole dataset. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Sample code	UTM X m	UTM Y m	a_{210} mBq/L
IIIb.10	306,335	4,505,395	799(16)
IIIb.02	305,542	4,504,419	594(39)
IIIb.37	211,411	4,489,631	512(12)
IIIb.45	192,626	4,537,445	489.2(55)
IIIb.41	186,624	4,504,326	376.4(88)

Given the contribution of ^{210}Po in the ID value calculation, their occurrence in groundwater even in concentrations < 100 mBq/L, could be critical for radiological protection given their radiotoxicity (WHO, 2017). Of the total amount of samples, 98% ^{210}Po activity concentration was below 10 mBq/L, with a mean value of 1.49 mBq/L, while in the other 2% of the samples were located in IIIa and IIIb hydrogeological formations the ^{210}Po activity concentration ranged between 10 to 50 mBq/L. Although samples with ^{210}Po activity concentrations above the corresponding MRC of 100 mBq/L were not found in this research (see Table S1 for more details), drinking water samples from IIIa and IIIb hydrogeological formations likely require radiological monitoring.

6.3.2. Indicative dose

As a result of the radiological characterisation performed, ID s associated with the analysed water samples were calculated from Equation 6.1. As shown in Table S1, ID s ranging from 0.54 to 49.3 $\mu\text{Sv/yr}$ were obtained for 88% of the samples. ID values higher than 100 $\mu\text{Sv/yr}$, the ID parametric value, were found for nineteen samples, all belonging to IIB, IIIa and IIIb hydrogeological formations, whose locations can be seen in Figure 6.5. These high ID values, mainly due to the ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{228}Ra activity concentrations, are in different proportions as shown in Figure 6.5, although on average their contributions were 49.4%, 17.2% and 16.5%, respectively. The corresponding groundwater intakes were distributed in the southwestern area of the CyL region, mainly in the outcropping Hercynian basement throughout the CIZ of Zamora, Salamanca and Ávila provinces, as can be seen in Figure 6.6. The highest ID values were determined in samples IIIb.45 and IIIb.41 from aquifers of the Vitigudino region, and in samples IIIb.2 and IIIb.10 located on the eastern edge of the Peñaranda-Alba Depression. The other groundwater intakes with an ID above the parametric value were placed close to the boundaries of IIIb formations: in the Amblés Valley (IIB.7), in the western Sayago region (IIB.68) and through the eastern Sanabria and Aliste regions (samples IIIa.71 and IIIa.67, respectively) both within the

CDB. A common key feature in most of these areas is the mineralogical composition of the aquifer fractured bedrock, and in this case, ^{210}Pb , ^{228}Ra and ^{226}Ra activity became the main contribution to ID . Furthermore, the presence of such radioactivity levels in samples coming from the margins of the IIIb-type hydrogeological formations suggested either that the confined local aquifers formed in competent rocks were hydraulically connected with the CDB porous aquifers or that CIZ mineralogical influence in the sedimentary host rocks that form the CDB southwestern boundaries (Borrego-Alonso et al., 2022). Regarding their spatial distribution, values of M_I and z-score were 0.253 and 7.958, respectively, which indicated that ID values tended to be clustered in the CyL region.

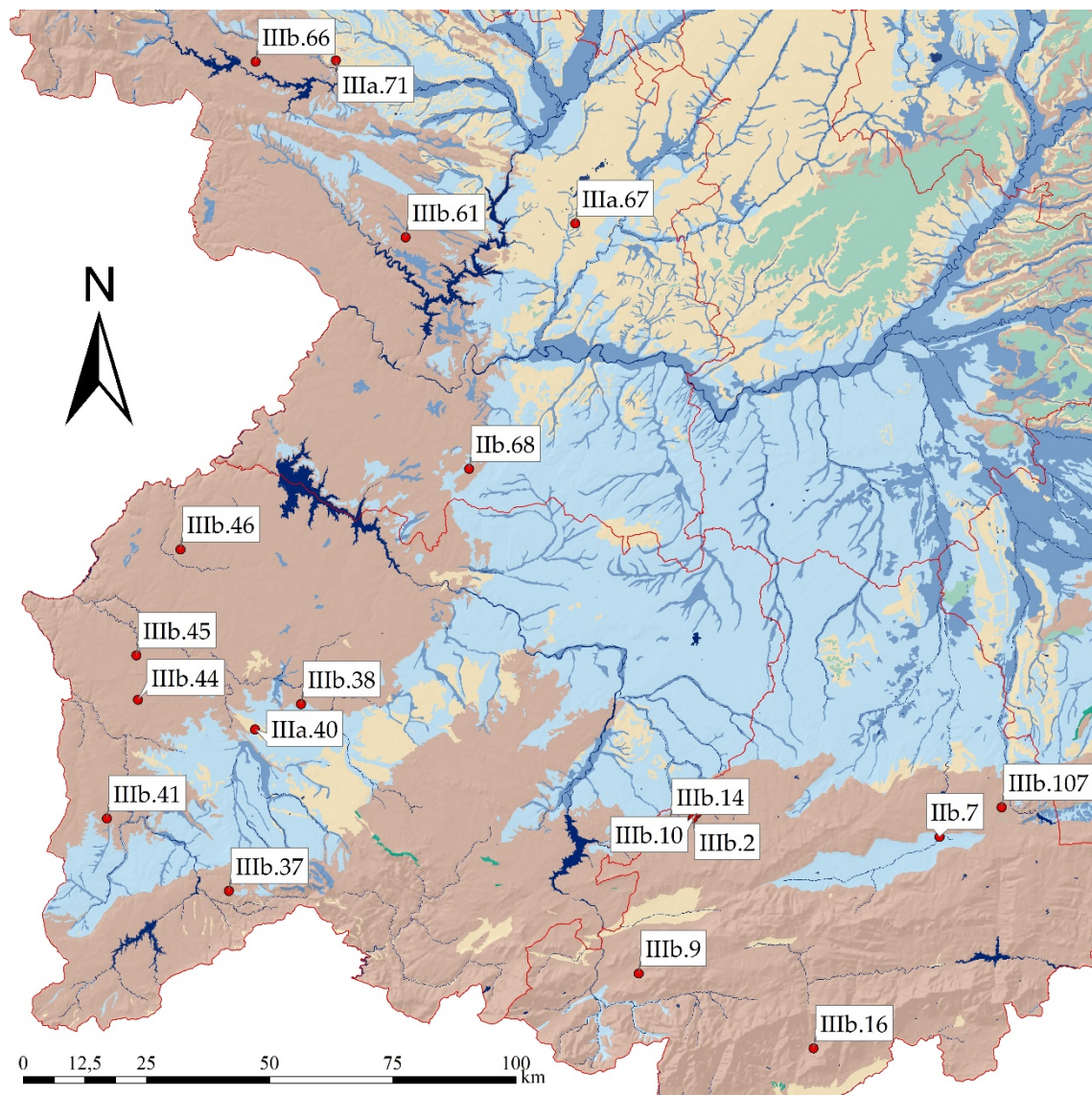


Figure 6.5. Location map of the drinking water samples that exceeded the ID parametric value. The georeferenced sampling points were represented using red dots. Light green, dark blue, light blue, yellow and orange colours correspond to Ib, IIa, IIb, IIIa and IIIb hydrogeological formations, respectively.

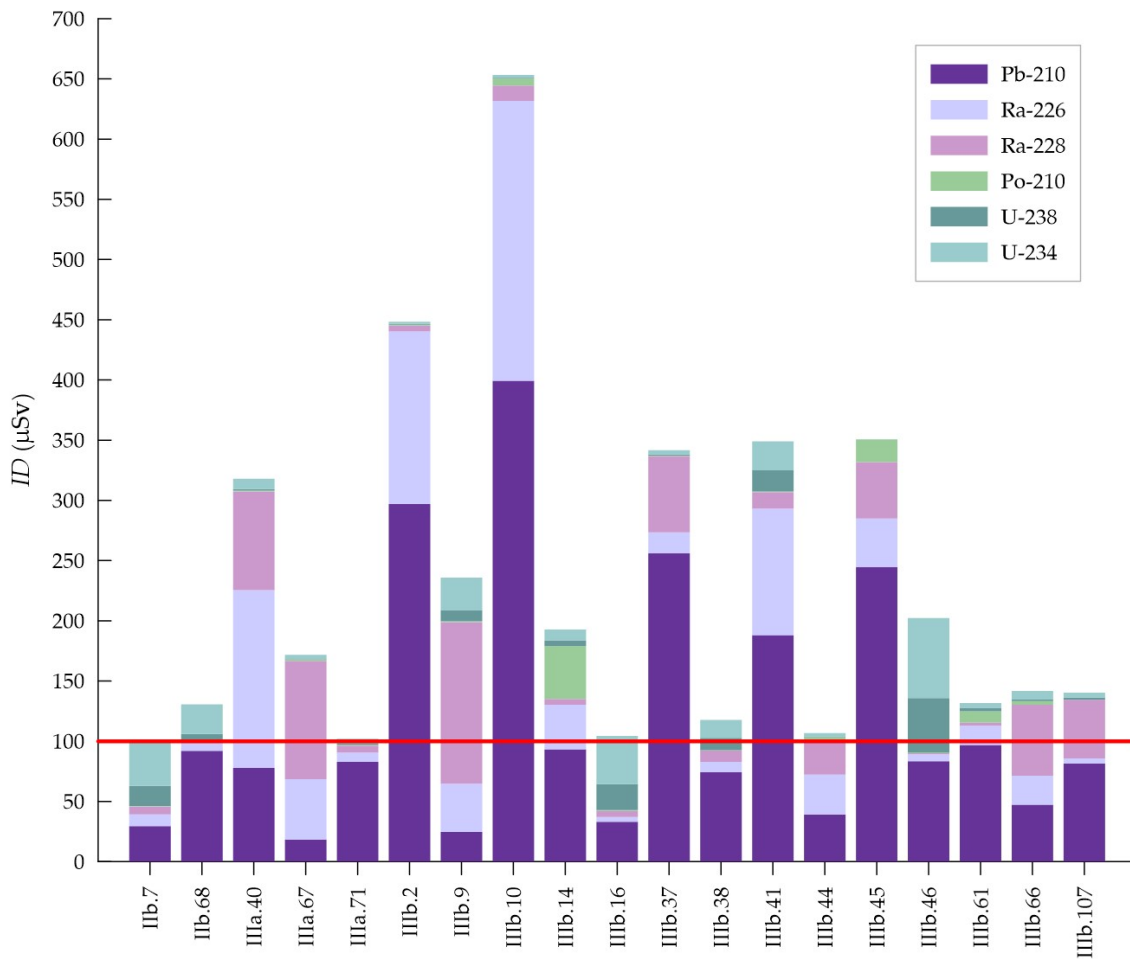


Figure 6.6. Radionuclide contribution to the indicative dose of the drinking water samples that exceeded the corresponding to *ID* parametric value of 100 μSv/yr. The red line represented the parametric value.

6.3.3. Monitoring screening levels: a_α and a_β determinations

The a_α and a_β activity concentrations are widely used by most of the European countries as screening levels, as stated in the European Directive (Council Directive 2013/51/EURATOM), to detect harmful drinking waters from the point of view of public health. However, the different impacts of U isotopes in the a_α and a_β , on one hand, and in the *ID*, on the other one, lead to a high amount of false positives when U activity concentrations are the main contribution to the radioactivity in drinking waters. For instance, in this study, from four hundred twenty-nine samples analysed, 45% of them showed $a_\alpha > 100$ mBq/L. However, only nineteen samples exceeded the *ID* parametric value. Therefore, being this the case in the CyL region, a_α and a_β values were statistically analysed for each hydrogeological formation with the main goal of characterising their levels and evaluating the possibility of establishing “ad-hoc” parameter values to improving their predictive capacity, and then avoiding having to invest more expertise as well as laborious and costly analysis to determine the radionuclide activity concentrations required for *ID* assessment.

The a_α range, mean, total number of samples and the number of samples with $a_\alpha > 100$ mBq/L for each hydrogeological formation are given in Table 6.8. The intakes location of the samples with a_α values higher than 100 mBq/L are shown in Figure 6.7. The a_α screening level was exceeded in almost 12% and 16% of the samples from Ia- and Ib-type formations, respectively. Nevertheless, for the other hydrogeological formations percentages of $a_\alpha > 100$ mBq/L were significantly higher, varying between 40% for IIIa-type to 66% for IIBb-type. As already discussed in sections 6.3.1.1 and 6.3.2, these hydrogeological formations were characterized by high a_{234} and a_{238} , which by themselves, lead to easily overcoming the 100 mBq/L screening level for a_α . These values are related, first, to the CIZ bedrock mineralogical composition, especially in several intakes from the Vitigudino region where samples reached $a_\alpha > 3800$ mBq/L, as in the case of sample IIBb.46 (more details in Table S1). And the second driver of these high activity concentrations is the uranium leaching of the detritic materials, such as sands, gravels and boulders, coming from the erosion of the CIZ bedrock, which formed the CDB porous and often well-oxygenated aquifers. This fact can be seen in drinking waters from the Duero Basin Cenozoic and Quaternary permeable formations that showed a_α values even above 2000 mBq/L, for example in samples IIBb.9 and IIAa.85 with a_α values of 2407(153) and 2257(184) mBq/L, respectively. Such behaviour is consistent with the M_I and z-score computed for a_α with values of 0.275 and 8.322, respectively, evidencing that the spatial distribution is geographically clustered.

Beyond the source of the α -particle radionuclide contribution to a_α , we wonder if a_α is a useful screening tool to detect drinking waters that truly pose a health risk for the population. According to the results obtained in this study and their statistical assessment, the current a_α are not seemed to provide a high predictive capacity to detect ID values above 0.1 mSv/yr., True positive cases, i.e. samples with ID and a_α results above their parametric values, became 3.4%, 7.9% and 28% of the a_α values obtained for the samples from IIBb-, IIIa- and IIIb-type formations, respectively, and being higher than 100 mBq/L. Whereas values fulfilling $a_\alpha > 100$ mBq/L were found in the forty-seven samples distributed through Ia-, Ib- and IIBb-type formations did not exceed the ID parametric value in any case. Given the obtained a_α values in samples with $ID > 0.1$ mSv/yr for each hydrogeological formation, alternative and “ad-hoc” a_α screening levels could be proposed to improve their predictive power. For the samples from Ia and Ib formations, given their radionuclide characterisation, the ^{226}Ra MRC value could be stated as a_α alternative screening value, while for IIAa, a_α values above 2000 mBq/L could be the starting point to find harmful radioactivity levels. The minimum a_α values obtained for the samples that exceeded the ID parametric value were ~ 1000 , ~ 200 and ~ 300 mBq/L for IIBb-, IIIa- and IIIb-type formations, respectively. If these alternative screening levels were adopted, then the number of false positives

could have been reduced, the percentage of true positive cases increasing to 22%, 16% and 56%. However, both the number of sampling points and the frequency of the analysis through these areas should be increased to reach robust conclusions.

Table 6.8. Minimum, maximum as well as a_α and a_β mean values according to the hydrogeological formations. N_T is the number of samples corresponding to each hydrogeological formation. $N > SL$, where N is the number of samples that exceed the stated screening level (SL).

Hydrogeological Formations	Statistical parameter	a_α	a_β
Ia	Range	0.67(42)-603(31) mBq/L	2.2(10)-377(14) mBq/L
	Mean	79.1 mBq/L	74.8 mBq/L
	N_T	17	17
	$N > SL$	2	0
Ib	Range	2.74(79)-817(98) mBq/L	13.8(48)-858(66) mBq/L
	Mean	88.8 mBq/L	130.0 mBq/L
	N_T	32	32
	$N > SL$	5	0
IIa	Range	6.3(13)-2257(184) mBq/L	17.0(22)-952(20) mBq/L
	Mean	184.6 mBq/L	206.4 mBq/L
	N_T	90	90
	$N > SL$	40	0
IIb	Range	3.8(29)-2407(153) mBq/L	8.3(28)-1322(92) mBq/L
	Mean	331.7 mBq/L	255.5 mBq/L
	N_T	88	88
	$N > SL$	58	2
IIIa	Range	2.38(53)-1223(161) mBq/L	9.1(15)-909(195) mBq/L
	Mean	151.8 mBq/L	175.2 mBq/L
	N_T	95	95
	$N > SL$	38	0
IIIb	Range	3.86(54)-3869(97) mBq/L	8.1(16)-2472(69) mBq/L
	Mean	320.1 mBq/L	338.7 mBq/L
	N_T	107	107
	$N > SL$	50	8

Regarding a_β values higher than their screening level, stated at 1000 mBq/L, were obtained in ten samples, as given in Table 6.8, of which nine of them were ID values above 0.1 mSv/yr. This underscores the high predictive power of the a_β index. The geographical distribution of samples with $a_\beta > 1000$ mBq/L is shown in Figure 6.7. It can be seen that eight of them came from intakes located on IIIb type while the other two samples were from IIb type. Of these two samples, only one exceeded the ID parametric value as a consequence of the contribution of a_{210} . The range and mean activity values for a_β results can be seen in Table 6.8. The highest a_β that exceeded 2000 mBq/L was obtained in drinking waters from the Vitigudino region, as in the case of samples IIIb.46 and IIIb.41 with a_β of 2472(69) and 2438(122) mBq/L, respectively. These

results could be associated with the high contribution of the long-lived ^{238}U progenies. ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$, β emitting radionuclides, were in secular equilibrium with ^{238}U in most of the characterised groundwaters. Despite concentrations of other determined β -emitters, such as ^{210}Pb (^{210}Bi , in secular equilibrium), ^{228}Ra and ^{40}K , did not exceed a_β screening value, their concentrations could have a significant contribution that lead to finding $a_\beta > 1000$ mBq/L, as it occurred in samples IIIb.2, IIIb.10 and IIIb.37 due to the high a_{210} . The activity concentration of ^{40}K was not contributed significantly to $a_\beta > 1000$ mBq/L, as can be checked in Table S1. The spatial distribution pattern discussed can be confirmed by the M_I and z-score results obtained for a_β , 0.228 and 6.848, respectively, evidencing that the a_β values obtained for drinking water samples also tended to be geographically concentrated, especially through the CyL southern areas.

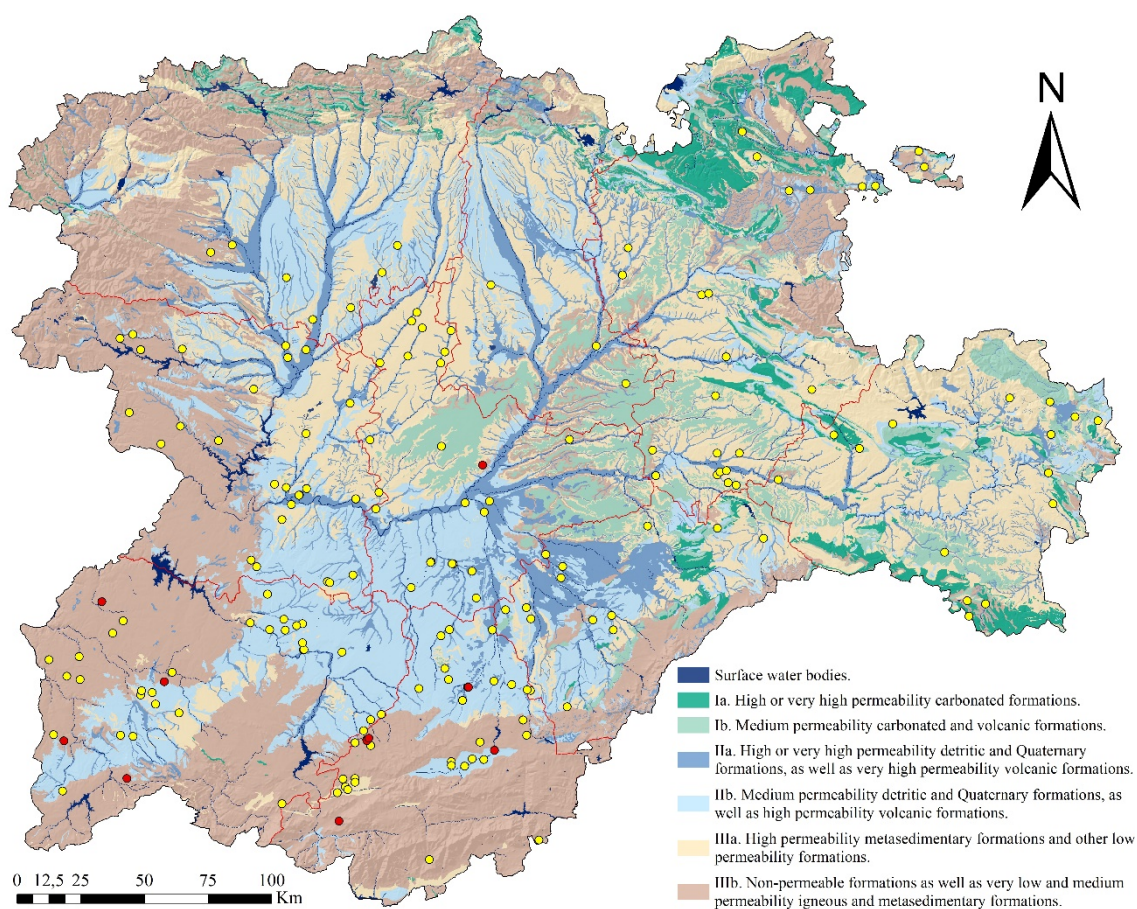


Fig 6.7. The location map of the drinking water samples that exceeded the corresponding a_α screening level was represented using yellow dots. Georeferenced locations of samples that simultaneously exceeded both screening levels, a_α and a_β , were represented using red dots.

Concerning the a_β robustness to detect drinking waters with dangerous radioactivity levels for human health, it could be said that at least in samples coming from IIb- and IIIb-type formations the predictive power was better than the a_α one. As reported before, one of the two samples with > 1000 mBq/L from IIb-type formation exceeding also 100 mSv/yr. While for the eight IIIb samples with $a_\beta > 1.0$ Bq/L, seven of them were true positives. In other words, 50% of

the samples that showed $ID > 0.1$ mSv/yr exceeded the a_{\square} screening value. In this sense, despite it could be said that the predictive power of a_{β} is better than a_{α} , considering only a_{β} , entails risks in terms of reporting false negatives. All these samples have in common a high a_U and moderate to high a_{210} , thus, the proposal of alternative a_{β} screening values according to the hydrogeological formation did not seem to be appropriate given the ID value response to a_{210} changes in the drinking waters.

6.4. CONCLUSIONS

Although the major contribution to radioactivity content in drinking waters came from natural background radiation, this could pose a risk to public health in some prone geological regions, such as NW of the Iberian Peninsula (Baeza *et al.*, 1995; Lozano *et al.*, 2002; Santos-Francés *et al.*, 2018). An extensive assessment of its occurrence and distribution related to hydrogeological formations was essential in the water quality control and monitoring strategies, as well as to establish efficient management programmes concerning groundwater resources. With all this in mind, and according to the recent European framework, the main purpose of this pioneer research project and ultimately, of the present work, was the radiological characterisation of the main groundwater bodies intended for human consumption. Furthermore, this purpose led to providing a better insight into the potential hydrogeological impacts of the lithological contexts on the radionuclide occurrence in CyL as well as evaluating the predictive power of screening levels adopted as a strategy in radioactivity surveillance. Our results highlight that the mineral-bearing bedrock largely determines the potential naturally occurring radioactivity in the groundwater samples, which takes proper account of the local-scale hydrochemical conditions that, eventually, control the presence of radionuclides in drinking waters. In addition to the mineralogical composition, the ability of different formations to store and transmit water significantly affected the radionuclide mobilisation, being II- and III-type hydrogeological formations the ones prone to find water samples with high radioactivity concentration. The presence of radionuclides in wells and springs from the II- and III-types located in the CyL southwestern areas are associated with the mineralogical influence of the Hercynian belt. The M_I results showed that the spatial distribution is clustered, supporting that radionuclide activity concentrations are correlated to the hydrogeological formations. Radioactivity prediction maps were previously built but only the CDB hydraulically interconnected aquifers (Borrego-Alonso *et al.*, 2022) demonstrated the southwestward trend towards higher activity concentrations in groundwaters. All data evidences the significant impact of the Hercynian mineralogical composition on the radioactivity content of intakes located through the western and southern edges, as seen in Ávila, Salamanca and Zamora provinces, and also supported by the uranium soil concentrations reported in the CyL southwestern areas (Coward and Osmond, 1977; Taboada *et al.*, 2006; Llerena *et al.*, 2013).

From a health protection outlook, 410 out of 429 of the analysed drinking water samples coming from CyL intakes showed indicative doses lower than the *ID* parametric value and, thus, they did not pose a risk for human consumption. The mineralogical influence of the U-rich rocks that form the southern and western areas of the study region led to the finding of high uranium concentrations in groundwaters. Such uranium occurrence has a direct impact on the a_α values, but not on the *ID* values, leading to weak predictive power in these regions. 193 out of 429 samples exceeded the a_α screening level while only 19 samples had *ID* values above 0.1 mSv/yr. This fact makes us ponder that the predictive power of a_α could be improved. Thus, tentative screening levels according to the specific hydrogeological formations could be set to evaluate whether are appropriate to detect true positive cases.

The remaining 5% of the drinking water samples analysed are concentrated in areas belonging to the IIIb-type hydrogeological formations which, under well-defined environmental conditions, lead to hazardous radioactivity levels. The very high co-occurrence of uranium and ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{210}Pb activity concentrations lead to these samples having both a_α , a_β and *ID* values above their corresponding threshold stated in legislation. Therefore, special attention should be focused on these areas. On this account, the important extensive radiological assessment performed during these last years allowed us to identify the groundwaters that pose potential health risks associated with water consumption due to the high radioactivity budget. In this regard, the provided data supported the management decisions adopted concerning both the corrective actions and the basis of the design of effective monitoring plans for sustainable and population-safe control of the natural radioactivity in drinking water.

Acknowledgements

This work was promoted and funded by the Dirección General de Salud Pública (Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León), in the framework of the research project “Radiological characterisation of groundwater intakes intended for human consumption”.

The authors wish to acknowledge the staff of the Dirección General de Salud Pública of Junta de Castilla y León for the planning, sampling and discussion of the results during the course of the project. The authors also would like to thank the technicians of the LRI-Datación laboratory for the support given, especially M^a Teresa Marcos for her continued assistance in the huge task that required the sample preparation.

References

Adabandija, M.A.; Anie, O.N.; Oladujoye, M.A. 2020. Radioactivity and gamma-ray spectrometry of basement rocks in Okene area, southwestern Nigeria. *NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics* 9 (1), 71-84.

- Ansoborlo, E.; Berard, P.; Auwer, C.D.; Leggett, R.; Menetrier, F.; Younes, A.; Montavon, G.; Moisy, P. 2012. Review of chemical and radiotoxicological properties of polonium for internal contamination purposes. *Chemical Research in Toxicology* 25 (8), 1551–1564.
- Baeza, A.; Del Rio, L.M.; Jimenez, A.; Miro, C.; Paniagua, J.M. 1995. Factors determining the radioactivity levels of waters in the province of Caceres (Spain). *Applied Radiation and Isotopes* 46, 1053–1059.
- Blanco-Rodriguez, P.; Vera-Tomé, F.; Lozano, J.C.; Pérez-Fernández, M.A. 2008. Influence of soil texture on the distribution and availability of ^{238}U , ^{230}Th , and ^{226}Ra in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 99(8), 1247-1254.
- Bonotto, D.M. 2006. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer (Brazil). *Journal of Hydrology* 323, 1-4, 353-386.
- Bonotto, D.M. 2015. ^{226}Ra and ^{228}Ra in mineral waters of southeast Brazil. *Environmental Earth Science* 74, 839-853.
- Bonotto, D.M.; Thomazini, F.O. 2019. Comparative study of mineral and surface waters of Araxá spa, MinasGerais State, Brazil. *Environmental Health Science* 78, 542.
- Borrego-Alonso, D.; Martínez-Graña, A.M.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2022. From Spatial Characterisation to Prediction Maps of the Naturally Occurring Radioactivity in Groundwaters Intended for Human Consumption of Duero Basin, Castilla y León (Spain). *Agronomy* 12, 2059.
- Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. 2023. Revisiting methods for the naturally-occurring radioactivity assessment in drinking waters. *Applied Radiation and Isotopes* 193, 110667.
- Brugge, D.; Buchner, V. 2012. Radium in the environment: exposure pathways and health effects. *Reviews on Environmental Health* 27, 1, 1-17.
- Brugge, D.; Lemos, J.L.; Oldmixon, B. 2005. Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review. *Reviews on Environmental Health* 20, 177–193.
- Chau, N.D.; Dulinski, M.; Jodlowski, P.; Nowak, J.; Rozanski, K.; Slezniak, M.; Wachniew, P. 2011. Natural radioactivity in groundwater – a review. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 47, 415–437.

- Chi, G.; Chu, H.; Petts, D.Potter, E.; Jackson, S.; Williams-Jones, A. 2019. Uranium-rich diagenetic fluids provide the key to unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin. *Scientific Reports* 9, 5530.
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 Laying down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- Cowart, J.B.; Osmond, J.K. 1977. Uranium isotopes in groundwater: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 8, 365–379.
- Daza, M.J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F. 2001. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54–2000 keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 470, 520–532.
- del Pozo Gómez, M. 2009. *Mapa Litoestratigráfico, de Permeabilidad e Hidrogeológico βde España Continuo digital a Escala 1:200.000*. Convenio de Colaboración Entre el Ministerio de Medio Ambiente y el Instituto Geológico y Minero de España para la Realización de Trabajos Técnicos en Relación con la Aplicación de la Directiva Marco del Agua en Materia de Agua Subterránea; IGME. Madrid, Spain.
- El Mezayen, A.M.; Ibrahim, E.M.; El-Feky, M.G.; Omar, S.M.; El-Shabasy, A.M.; Taalab, S.A. 2022. Physico-chemical conditions controlling the radionuclides mobilisation in various granitic environments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 102 (4), 970-986.
- European Environment Agency. 2022. *Europe's groundwater – a key resource under pressure*.
- Fernández, P.L.; Gómez, J.; Ródenas, C. 2012. Evaluation of uncertainty and detection limits in ^{210}Pb and ^{210}Po measurement in water by alpha spectrometry using ^{210}Po spontaneous deposition onto silver disk. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 758–764.
- Flynn, W.W. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytical Chimica Acta*. 43, 221–227.
- García-Talavera, M.; García-Pérez, A.; Rey, C.; Ramos, L. 2013. Mapping radon-prone areas using g-radiation dose rate and geological information. *Journal of Radiological Protection* 33 (3), 605-620.

- García-Talavera, M.; Neder, H.; Daza, M.J.; Quintana, B. 2000. Towards a proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 777–783.
- Giménez-Forcada, E.; Smedley, P.L. 2014. Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain. *Environmental Geochemistry and Health* 36, 1029–1047.
- Gómez-Gómez, J-d-D.; Pulido-Valázquez, D.; Collados-Lara, A-J.; Fernandez-Chacon, F. 2022. The impact of climate change scenarios on droughts and their propagation in an arid Mediterranean basin. A useful approach for planning adaptation strategies. *Science of the Total Environment* 820, 153128.
- Guerrero, J.L.; Vallejos, A.; Ceron, J.C.; Sanchez-Martos, F.; Pulido-Bosch, A.; Bolívar, J.P. 2016. U-isotopes and ^{226}Ra as tracers of hydrogeochemical processes in carbonated karst aquifers from arid areas. *Journal of Environmental Radioactivity* 158–159, 9–20.
- Hallstadius, L. A method for the electrodeposition of actinides. 1984. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, 266–267.
- Horwitz, E.P.; Dietz, M.L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A.M.; Graczyk, D. 1998. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytical Chimica Acta* 266, 25–37.
- IAEA. 2014. *The environmental behaviour of radium: revised edition*. Technical Report Series no. 30, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Islam, A.R.M.T.; Kabir, M.M.; Faruk, S. Al Jahin, J.; Bodrud-Doza, M.; Didar-ul-Almnan, M.; Bahadur, N.M.; Mohinuzzaman, M.; Fatema, K.J.; Rahman, M.S.; Rabia, T. 2021. Sustainable groundwater quality in southeast coastal Bangladesh: co-dispersions, sources, and probabilistic health risk assessment. *Environment, Development and Sustainability* 23, 18394–18423.
- Junta de Castilla y León. 1997. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000*; SIEMCALSA: Valladolid, Spain.
- Langmuir, D. Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits. 1978. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 547-569.
- Llerena, J.J.; Cortina, D.; Durán, I.; Sorribas, R. 2013. Impact of the geological substrate on the radiological content of Galician waters. *Journal of Environmental Radioactivity* 116, 48-53.

- LNHB. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. 2020. Available online: <http://www.nucleide.org/Laraweb/>
- Lozano, J.C.; Blanco-Rodríguez, P.; Vera-Tomé, F. 2002. Distribution of long-lived radionuclides of the ^{238}U series in the sediments of a small river in a uranium mineralized region of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 63, 2, 153-171.
- Milena-Pérez, A.; Piñero-García, F.; Benavente, J.; Expósito-Suárez, V.M.; Vacas-Arquero, P.; Ferro-García, M.A. 2021. Uranium content and uranium isotopic disequilibria as a tool to identify hydrogeochemical processes. *Journal of Environmental Radioactivity* 227, 106503.
- Ord, J.K.; A. Getis. 1995. Local Spatial Autocorrelation Statistics: Distributional Issues and an Application. *Geographical analysis* 27, 4.
- Osmond, J.K.; Cowart, J.B.; 1976. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *Atomic Energy Review* 14, 621–679.
- Osmond, J.K.; Cowart, J.B. 2000. U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*; Cook, P.G.; Herczeg, A.L.; Eds.; Springer: Boston, MA, USA. 145–173.
- Papageorgiou, F.; McDermott, F.; Van Acken, D. 2022. Uranium in groundwaters: Insight from the Leinster granite, SE Ireland. *Applied Geochemistry* 139, 105236.
- Pérez del Villar, L.; Bruno, J.; Campos, R.; Gómez, P.; Cózar, J.S.; Garralón, A.; Buil, B.; Arcos, D.; Carretero, G.; Ruiz Sánchez-Porro, J.; Hernán, P. 2002. The uranium ore from Mina Fe (Salamanca, Spain) as a natural analogue of processes. *Chemical Geology* 190, 1-4, 395-415.
- Pérez-Moreno, S.M.; Guerrero, J.M.; Mosqueda, F.; Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P. 2020. Hydrochemical behaviour of long-lived natural radionuclides in Spanish groundwaters. *Catena* 191, 104558.
- Porcelli, D. 2014. A method for determining the extent of bulk ^{210}Po and ^{210}Pb adsorption and retardation in aquifers. *Chemical Geology* 382, 132-139.
- Qiu, J.; Shen, Z.; Xie, H. 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climatic change. *Science of the Total Environment* 858, 159854.
- Quindós, L.S.; Fernández, P.L.; Gómez, J.; Sainz, C.; Fernández, J.A.; Suarez, E.; Matarranz, J.L.; Cascón, M.C. 2004. Natural gamma radiation map (MARNA) and indoor radon levels in Spain. *Environment International* 29, 1091e1096.

- Quintana, B.; Fernández, F. 1998. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 9–11.
- Quintana, B.; Pedrosa, M.C.; Vázquez-Canelas, L.; Santamaría, R.; Sanjuán, M.A.; Puertas, F. 2018. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes* 134, 470–476.
- Ratia, J.M.; Hernando, A.P.; Aguilar, C.; Ballarín, F.B. 2021. Role of lithology in the presence of natural radioactivity in drinking water samples from Tarragona province. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 39333–39344.
- RD 314/2016. 2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado*. 183, 53106–53126.
- Santos-Francés, F.; Gil-Pacheco, E.; Martínez-Graña, A.; Alonso-Rojo, P.; Ávila-Zarza, C.; García-Sánchez, A. 2018. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environmental Pollution* 236, 1–11.
- Santos-Francés, F.; Martínez-Graña, A.; Ávila-Zarza, C.; Criado, M.; Sánchez-Sánchez, Y. 2022. Soil quality and evaluation of spatial variability in a semi-arid ecosystem in a region of the southeastern Iberian Peninsula. *Land* 11 (5).
- Schmidt, S.; Cochran J.K. 2010. Radium and radium-daughter nuclides in carbonates: a brief overview of strategies for determining chronologies. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (7), 530-537.
- Seiler, R. 2016. ^{210}Po in drinking water, its potential health effects, and inadequacy of the gross alpha activity MCL. *Science of Total Environment* 568, 1010-1017.
- Shabana, E.I.; Kinsara, A.A. 2014. Radioactivity in the groundwater of a high background radiation area. *Journal of Environmental Radioactivity* 137, 181–189.
- Sharma, D.B.; Jha, V.N.; Singh, S.; Sethy, N.K.; Sahoo, S.K.; Jha, S.K.; Kulkarni, M.S. 2020. Distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in groundwater around uranium mineralized area of Jaduguda, Jharkhand, India. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 327, 217-227.

- Sherif, M.I.; Sturchio, N.C. 2021. Elevated radium levels in Nubian Aquifer groundwater of Northeastern Africa. *Nature Research* 11, 78.
- Siegel, M.D.; Bryan, C.R. 2014. *Radioactivity, Geochemistry, and Health*. In *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed; Henrich, D.H.; Turekian, K.T.; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 11, 191–256.
- Smedley, P.L.; Smith, B.; Abesser, C.; Lapworth D. 2006. Uranium occurrence and behaviour in British groundwater. *British Geological Survey Commissioned Report*. CR/06/050N.
- Stackelberg, P.; Szabo, Z.; Jurgens, B.C. 2018. Radium mobility and the age of groundwater in public-drinking-water supplies from the Cambrian-Ordovician aquifer system, north-central USA. *Applied Geochemistry* 89, 34–48.
- Sturchio, N.C.; Banner, J.L.; Binz, C.M.; Heraty, L.B.; Musgrove, M. 2001. Radium geochemistry of groundwaters in Palaeozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Applied Geochemistry* 16, 109–122.
- Sukanya, S.; Sabu, J.; Jacob, N. 2021. Evaluation of radiation dose from radon ingestion and inhalation in groundwater of a small tropical river basin, Kerala, India. *Isotopes in Environmental and Health Science* 57, 2, 204-215.
- Szabo, Z.; dePaul, V.T.; Fischer, J.M.; Kraemer, T.F.; Jacobsen, E. 2012. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. *Applied Geochemistry* 27, 3, 729-752.
- Szabo, Z.; Stackelberg, P.E.; Cravotta III, C.A. 2020. Occurrence and geochemistry of lead-210 and polonium-210 radionuclides in public-drinking-water supplies from principal aquifers of the United States. *Environmental Science and Technology* 54, 7236–7249.
- Taboada, T.; Martinez-Cortizas, A. ; García, C. ; García-Rodeja, E. 2006. Uranium and thorium in weathering and pedogenic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Science of Total Environment* 1, 356(1-3), 192-206.
- Tollefsen, T.; Cinelli, G.; Bossew, P. ; Gruber, V. ; De Cort, M. 2014. From the European indoor radon map towards an atlas of natural radiation. *Radiation Protection Dosimetry* 1-6.
- U.S. EPA, 2006. Data Quality Assessment: a Reviewer’s Guide (EPA QA/G-9R). EPA/240/B-06/002.
- UNEP. 2016. Radiation: effects and sources. Available online: <https://www.unscear.org/unscear/en/publications/radiation-effects-and-sources.html>

- Vengosh, A.; Coyte, R.M.; Podgorski, J.; Johnson, T.M. 2022. A critical review on the occurrence and distribution of the uranium- and thorium-decay nuclides and their effects on the quality of groundwater. *Science of Total Environment* 808, 151914.
- Vesterbacka, P.; Mäkeläinen, I.; Arvela, H. 2005. Natural radioactivity in drinking water in private wells in Finland. *Radiation Protection Dosimetry* 113 (2), 223-232.
- Vinson, D.S.; Avner, V.; Hirschfeld, D.; Dwyer, G.S. 2009. Relationships between radium and radon occurrence and hydrochemistry in fresh groundwater from fractured crystalline rocks, North Carolina (USA). *Chemical Geology* 260, 159-171.
- Vinson, D.S.; Tagma, T.; Bouchaou, L.; Dwyer, G.S.; Warner, N.R.; Vengosh, A. 2013. Occurrence and mobilization of radium in fresh to saline coastal groundwater from geochemical and isotopic tracers (Sr, S, O, H, Ra, Rn). *Applied Geochemistry* 38, 161–175.
- World Organization of Health. 2017. *Guidelines for Drinking Water Quality*: 4th ed. Incorporating the First Addendum; World Organization of Health: Geneva, Switzerland.
- Wu, W-Y.; Lo, M-H.; Wada, Y.; Famiglietti, J.S.; Reager, J.T.; Yeh, P.J.-F.; Ducharné, A.; Yang, Z-L. 2020. Divergent effects of climate change on future groundwater availability in key mid-latitude aquifers. *Nature Communications* 11, 3710.

Supplementary material

Table S1. Results of the activity concentrations a_{238} , a_{235} , a_{234} , a_{228} , a_{226} , a_{210} , a_{210Po} , a_{40} , a_{α} and a_{β} corresponding to ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{40}K , gross alpha and gross beta activity concentrations respectively, from the whole set of analysed drinking water samples. The sample code is given in column 1 and the geographical coordinates (UTM X and UTM Y) according to the Geographic Coordinate System ETRS UTM (Zone 30N) are given in columns 2 and 3.

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
Ia.01	465,471	4,645,877	10.26(64)	0.468(80)	10.3(45)	0.40(40)	3.8(12)	0.85(85)	0.61(61)	9.9(20)	58(13)	80.4(99)
Ia.02	461,624	4,736,867	8.63(68)	0.38(11)	11.42(81)	0.77(39)	0.48(19)	1.0(10)	0.090(90)	30.2(34)	14.4(40)	38.6(77)
Ia.03	397,541	4,734,650	7.89(71)	0.39(39)	6.6(15)	0.43(43)	0.25(25)	2.16(64)	0.080(80)	8.9(22)	19.5(55)	24(24)
Ia.04	400,704	4,542,075	71.4(16)	3.35(26)	109.2(22)	4.44(48)	15.5(19)	2.08(68)	0.74(12)	46.8(28)	96.3(57)	199(13)
Ia.05	441,148	4,574,931	9.23(89)	0.412(92)	11.90(78)	1.68(37)	2.47(20)	0.72(72)	6.43(44)	26.9(25)	27.4(91)	45(14)
Ia.06	439,472	4,560,250	9.3(10)	0.390(60)	11.0(11)	1.6(16)	0.70(70)	6.6(18)	0.29(14)	17(17)	39.0(50)	63(17)
Ia.07	434,421	4,567,007	17.1(10)	0.80(20)	21.9(12)	0.44(44)	3.30(27)	7.60(92)	0.11(11)	26.4(28)	15.8(36)	66(11)
Ia.08	428,399	4,736,049	5.04(49)	0.210(26)	5.60(52)	0.52(52)	0.19(19)	1.28(68)	0.242(93)	8.1(22)	24(18)	25(11)
Ia.09	367,695	4,748,804	3.07(37)	0.14(10)	3.92(42)	2.2(22)	0.68(68)	1.6(16)	0.24(11)	20(12)	13(13)	13.6(66)
Ia.10	410,379	4,734,230	4.05(46)	0.18(12)	4.19(47)	0.36(36)	0.18(18)	0.372(80)	0.40(10)	1.3(13)	11.2(67)	22(22)
Ia.11	347,108	4,741,412	2.24(30)	0.13(13)	5.44(48)	1.1(11)	0.56(56)	5.9(20)	0.35(13)	3.0(30)	21.3(69)	31.6(57)
Ia.12	295,852	4,539,196	55(11)	2.53(32)	156(31)	35.9(16)	17.08(76)	2.0(20)	0.60(13)	92(18)	267(20)	126(25)
Ia.13	581,935	4,591,070	15.63(94)	0.73(18)	24.8(13)	2.67(26)	2.88(15)	0.44(44)	0.133(70)	30.0(22)	36(12)	71(15)
Ia.14	598,732	4,619,989	0.23(13)	0.17(17)	0.24(13)	1.9(19)	0.92(92)	2.1(21)	0.31(11)	5.5(55)	0.67(42)	2.2(10)
Ia.15	518,699	4,623,007	5.56(68)	0.256(31)	5.97(57)	0.26(26)	0.17(17)	14.04(96)	0.14(10)	9.3(22)	35(11)	38(20)
Ia.16	191,941	4,745,913	6.21(54)	0.29(12)	62.2(30)	9.72(56)	11.1(29)	10.86(76)	0.66(12)	15.2(21)	63.0(59)	49(10)
Ia.17	272,228	4,479,648	215.30(97)	9.07(34)	398(17)	0.71(25)	23.2(44)	16.45(88)	3.83(32)	45.2(26)	603(31)	377(14)
Ib.01	505,180	4,722,303	9.70(90)	0.438(49)	15.10(40)	4.00(40)	234.8(37)	17.70(40)	0.60(20)	112.9(32)	281(12)	189(14)
Ib.02	411,670	4,645,154	5.60(30)	0.26(10)	7.94(36)	0.77(34)	1.32(16)	2.32(64)	0.73(14)	8.6(20)	17.3(39)	43(11)
Ib.03	360,921	4,755,251	3.42(40)	0.200(60)	3.98(65)	0.37(37)	0.31(15)	0.76(76)	0.196(73)	0.98(98)	12.8(43)	20.0(49)
Ib.04	373,732	4,756,023	0.50(15)	0.15(15)	0.57(15)	0.46(46)	0.30(17)	0.88(88)	0.090(90)	1.3(13)	2.74(79)	13.8(48)
Ib.05	406,811	4,539,310	12.76(53)	0.57(10)	19.10(73)	1.4(14)	0.88(48)	5.2(20)	0.56(56)	38.0(88)	30.3(76)	53.4(83)
Ib.06	440,438	4,552,598	8.24(71)	0.55(55)	12.2(27)	1.04(29)	1.93(21)	2.00(64)	7.50(48)	39.1(30)	12.5(33)	52.6(78)
Ib.07	443,131	4,587,907	20.7(11)	0.94(19)	123.3(48)	27.4(15)	29.00(84)	15.9(22)	0.13(13)	91(11)	200(22)	135(16)
Ib.08	394,077	4,519,108	18.5(10)	0.86(18)	28.9(14)	2.23(39)	6.79(36)	3.52(84)	0.080(80)	17.6(26)	74.0(75)	49(10)
Ib.09	543,270	4,577,730	21.8(17)	1.02(15)	44.9(42)	1.6(16)	1.32(56)	2.4(24)	0.27(27)	13(13)	50(12)	37(37)
Ib.10	530,014	4,624,243	5.56(28)	0.264(55)	6.76(33)	0.77(31)	0.54(17)	7.32(76)	0.94(18)	40.4(30)	24.7(69)	56(15)
Ib.11	472,692	4,594,946	5.32(41)	0.379(23)	7.93(61)	0.51(51)	1.39(17)	1.44(76)	0.49(15)	792(88)	28.7(74)	789(88)
Ib.12	521,517	4,620,717	13.32(58)	0.692(68)	14.07(52)	0.96(19)	2.12(17)	18.8(13)	0.15(10)	20.9(19)	48(17)	86(16)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
Ib.13	597,584	4,621,736	0.24(12)	0.15(15)	0.71(18)	1.7(17)	0.72(72)	2.3(23)	0.175(87)	17(17)	4,1(16)	17,0(18)
Ib.14	406,695	4,597,038	16.6(25)	0.81(25)	15.8(25)	1.9(19)	4.36(68)	10.7(24)	2.14(31)	25(25)	28,8(36)	77,0(85)
Ib.15	400,863	4,592,718	18.14(69)	0.88(59)	14.9(10)	2.09(40)	4.86(26)	1.72(64)	1.9(19)	31.2(26)	65,0(74)	149(11)
Ib.16	400,705	4,710,631	11.4(23)	0.52(10)	27.5(58)	3.01(99)	15.2(48)	1.7(17)	0.62(14)	122(11)	51,3(53)	144(17)
Ib.17	439,555	4,728,892	8.02(63)	0.36(14)	12.21(81)	0.99(99)	0.55(55)	2.4(24)	0.168(72)	2.8(28)	50(17)	24(14)
Ib.18	465,442	4,664,602	10.4(10)	0.41(11)	16.13(98)	1.52(43)	1.63(19)	1.2(12)	2.00(27)	8.8(40)	30,6(92)	31(11)
Ib.19	480,254	4,642,296	1.20(22)	0.082(74)	1.05(21)	4.25(33)	13.8(12)	9.24(76)	0.11(10)	98.8(52)	11,5(17)	129,8(78)
Ib.20	186,632	4,487,983	3.00(38)	0.14(11)	4.35(46)	1.1(11)	0.44(44)	17.8(24)	1.14(22)	101(11)	6,1(35)	90,6(71)
Ib.21	435,448	4,578,777	11.39(93)	0.472(88)	17.9(10)	0.36(36)	2.15(20)	0.72(72)	0.41(11)	39.6(34)	24,5(56)	75(19)
Ib.22	556,788	4,623,243	15.88(88)	0.72(13)	47.0(43)	3.44(33)	1.43(16)	1.80(68)	0.059(60)	74.8(44)	68(10)	121(13)
Ib.23	499,267	4,592,895	12.25(96)	0.56(20)	31.8(18)	1.1(11)	3.43(51)	2.1(21)	0.162(75)	2.6(26)	43(16)	39(17)
Ib.24	309,092	4,595,363	321.2(88)	12.96(56)	434(36)	33.1(11)	20.89(52)	2.20(80)	0.181(85)	207(10)	817(98)	858(66)
Ib.25	253,928	4,574,841	6.87(58)	0.30(12)	7.97(64)	0.86(25)	2.48(16)	6.04(68)	1.35(20)	82.8(44)	24,2(31)	98(26)
Ib.26	305,047	4,485,565	1.08(48)	0.048(24)	1.32(63)	4.36(61)	2.11(19)	6.56(84)	0.41(13)	64.8(44)	3,4(38)	92,3(80)
Ib.27	297,093	4,486,351	301(30)	14.26(79)	502(50)	3.23(43)	52.0(60)	3.08(96)	0.45(13)	18.3(26)	744(35)	502(25)
Ib.28	443,750	4,552,392	2.23(26)	0.192(68)	2.52(62)	1.1(11)	1.06(14)	3.08(64)	0.77(13)	3.6(18)	12,1(71)	44(28)
Ib.29	595,780	4,631,289	0.39(18)	0.22(22)	0.23(23)	1.1(11)	0.86(47)	9.6(20)	0.298(93)	15.6(96)	8,20(76)	31(15)
Ib.30	555,122	4,645,893	9.36(72)	0.41(14)	14.3(10)	2.9(12)	3.50(60)	2.0(20)	0.74(12)	38.4(96)	35,6(63)	45(18)
Ib.31	556,429	4,647,214	8.88(80)	0.380(88)	10.5(14)	1.75(37)	5.4(14)	4.79(68)	0.075(75)	10.7(22)	28,4(43)	52(11)
Ib.32	487,332	4,743,480	3.01(37)	0.14(11)	3.62(41)	0.82(82)	1.16(52)	1.7(17)	0.422(85)	2.6(26)	7,3(58)	16,7(79)
IIa.01	354,832	4,547,935	51.2(19)	3.03(28)	74.9(35)	5.20(40)	9.2(48)	6.32(75)	0.43(18)	31.6(23)	128,3(63)	119,3(48)
IIa.02	334,663	4,545,615	151(23)	6.94(67)	503(76)	6.3(15)	6.80(84)	9.20(29)	0.40(20)	50(14)	613(37)	217(19)
IIa.03	436,404	4,708,220	16.36(74)	0.75(14)	21.4(15)	4.04(48)	7.4(20)	4.76(80)	0.77(18)	142.0(64)	40,0(22)	179,1(89)
IIa.04	417,721	4,618,583	146.4(29)	6.35(20)	240(17)	8.16(72)	8.88(40)	1.4(14)	0.145(30)	78.8(44)	396(59)	663(104)
IIa.05	443,053	4,608,768	50.1(14)	2.29(19)	126.0(53)	6.32(48)	12.08(40)	4.96(64)	1.2(12)	69.6(36)	200(27)	180(33)
IIa.06	471,331	4,720,324	47.8(15)	2.18(16)	58.0(24)	4.97(53)	3.48(24)	2.56(72)	1.04(17)	123.6(60)	131(34)	213(16)
IIa.07	452,903	4,743,599	68.5(25)	3.20(24)	110.3(39)	6.48(40)	5.04(70)	4.0(11)	0.36(11)	71.6(48)	270(65)	215(29)
IIa.08	419,013	4,608,512	28.96(97)	1.35(15)	49.7(30)	3.67(45)	10.3(26)	0.96(68)	0.23(23)	52.9(32)	189(24)	78(29)
IIa.09	405,862	4,687,286	29.1(12)	1.34(17)	34.6(26)	0.84(34)	9.0(25)	2.44(68)	1.28(20)	81.6(44)	124(44)	445(47)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
Ila.10	442,396	4,639,931	34.5(13)	1.53(21)	64.5(26)	1.52(37)	16.8(44)	4.20(64)	0.98(17)	33.6(26)	111(10)	178(14)
Ila.11	479,546	4,720,586	17.4(11)	1.02(10)	81.8(83)	5.29(44)	0.428(88)	13.5(10)	0.26(26)	34.1(30)	100(11)	119(22)
Ila.12	446,634	4,610,430	31.6(12)	1.47(13)	99.2(34)	8.8(13)	9.72(80)	3.1(31)	0.26(26)	105(12)	167(15)	155(14)
Ila.13	515,734	4,735,904	14.03(95)	0.588(80)	19.7(12)	1.11(31)	2.36(22)	0.90(90)	1.32(22)	19.4(23)	23(23)	45(26)
Ila.14	467,269	4,739,002	15.42(92)	0.74(21)	29.5(14)	5.13(95)	4.64(64)	2.9(29)	0.50(14)	28.8(76)	50(26)	88.3(89)
Ila.15	444,897	4,676,796	17.19(98)	0.66(10)	58.8(25)	14.3(11)	5.46(32)	2.84(84)	0.51(13)	72.0(92)	85(20)	111(25)
Ila.16	404,628	4,684,168	38.4(15)	1.82(10)	51.2(45)	3.55(38)	2.20(24)	1.44(64)	0.15(15)	212.8(92)	86(12)	327(22)
Ila.17	270,227	4,698,401	14.3(17)	0.68(17)	41.5(45)	3.44(95)	1.76(60)	7.3(22)	0.71(16)	38(14)	24.43(18)	78.2(65)
Ila.18	251,048	4,676,114	0.035(35)	0.055(55)	0.065(65)	5.2(15)	6.36(84)	11.1(27)	2.2(22)	50(12)	6.68(74)	90(13)
Ila.19	200,942	4,736,845	0.231(52)	0.034(34)	0.448(80)	0.50(50)	4.32(56)	18.7(22)	1.4(14)	1.4(14)	15.0(27)	102(13)
Ila.20	278,825	4,702,105	7.74(37)	0.346(75)	12.76(55)	3.18(62)	1.90(31)	3.76(76)	0.44(44)	24.8(44)	23.5(30)	32.0(73)
Ila.21	193,197	4,721,384	0.313(57)	0.038(38)	0.419(65)	5.4(12)	3.08(76)	3.8(38)	0.13(13)	52(11)	8.98(95)	49.1(85)
Ila.22	225,872	4,723,973	15.7(23)	0.87(28)	87.1(34)	3.44(90)	4.96(64)	3.2(19)	0.74(17)	30.0(80)	91.5(83)	50.6(10)
Ila.23	395,541	4,659,377	122.3(30)	5.47(31)	175(33)	2.16(48)	2.59(26)	3.9(10)	0.324(80)	249(11)	246(31)	385(43)
Ila.24	402,291	4,630,013	9.4(20)	0.36(10)	10.40(42)	3.1(19)	4.16(80)	3.5(35)	0.108(20)	81(15)	26.5(55)	21.0(95)
Ila.25	402,304	4,629,979	17.6(44)	0.84(14)	23.3(58)	1.76(36)	7.20(25)	1.44(68)	0.56(56)	13.5(21)	43.8(43)	80(15)
Ila.26	367,887	4,725,386	4.5(10)	0.20(14)	13.16(65)	1.9(19)	0.87(87)	7.6(24)	9.47(74)	62(12)	25.8(56)	100(13)
Ila.27	362,393	4,643,401	15.51(54)	0.74(10)	19.9(10)	2.10(32)	2.41(17)	6.36(60)	0.38(13)	24.5(21)	71.7(89)	88(11)
Ila.28	366,113	4,730,210	14.24(72)	0.65(12)	33.2(20)	1.09(37)	2.04(20)	7.68(72)	0.51(51)	61.4(37)	84.1(55)	91.0(56)
Ila.29	367,420	4,721,936	10.25(51)	0.500(72)	15.02(71)	0.49(49)	1.15(20)	5.48(76)	1.09(18)	50.4(36)	39.9(56)	85.1(77)
Ila.30	374,377	4,639,829	27.8(12)	1.25(18)	34.6(14)	1.2(12)	2.92(60)	2.4(24)	1.04(20)	144(16)	94(16)	148(23)
Ila.31	370,810	4,697,794	19.51(90)	0.91(15)	24.6(11)	0.63(63)	2.78(28)	6.2(10)	0.37(37)	13.3(27)	79.6(66)	23.6(59)
Ila.32	384,888	4,727,641	4.92(63)	0.230(90)	8.3(15)	3.38(53)	5.9(14)	4.00(80)	0.35(35)	40.9(34)	37(11)	79(11)
Ila.33	398,445	4,636,236	11.95(62)	0.58(12)	12.18(63)	3.4(14)	4.00(72)	2.9(29)	0.430(90)	34(10)	91(18)	106(16)
Ila.34	182,245	4,483,499	5.87(46)	0.284(48)	6.92(72)	0.37(37)	4.281(84)	13.28(80)	0.64(20)	37.2(26)	50.4(24)	102.3(53)
Ila.35	213,825	4,506,137	168.7(59)	7.85(42)	437(15)	1.8(12)	34(12)	6.6(23)	0.97(26)	25.6(96)	605(26)	230(16)
Ila.36	259,768	4,550,708	34.5(13)	1.53(21)	64.5(26)	1.52(37)	16.8(44)	4.20(64)	1.24(17)	33.6(26)	132(12)	68(12)
Ila.37	272,915	4,552,160	166.5(63)	7.64(46)	368(14)	29.3(15)	33.6(64)	3.64(92)	0.91(20)	74.4(44)	456(65)	493(70)
Ila.38	187,426	4,490,698	7.39(73)	0.34(15)	8.8(13)	1.61(27)	6.22(32)	9.76(84)	1.25(21)	174(23)	38.4(66)	43.3(43)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
Ila.39	368,434	4,524,444	110.9(39)	5.77(41)	208.1(92)	0.51(51)	16.4(68)	0.99(99)	0.70(12)	19.8(26)	201(11)	160(10)
Ila.40	381,721	4,568,389	43.9(22)	2.00(28)	137.4(60)	1.84(92)	2.36(48)	2.4(24)	2.75(30)	34.0(88)	163(12)	79(10)
Ila.41	403,035	4,547,030	21.1(11)	0.97(16)	42.3(20)	5.4(16)	2.72(52)	2.9(16)	0.61(61)	58(13)	71.5(88)	112.0(86)
Ila.42	403,031	4,547,001	14.83(66)	0.69(11)	29.8(12)	2.28(44)	1.28(22)	8.40(88)	1.02(31)	76.8(48)	58(11)	120(12)
Ila.43	409,623	4,575,586	21.42(97)	1.02(14)	29.6(18)	5.04(59)	151(24)	4.16(76)	26.6(12)	48.9(35)	83.2(64)	91.3(82)
Ila.44	384,147	4,517,744	485.2(75)	26.2(14)	1100(25)	2.60(90)	2.20(20)	23.1(25)	0.20(10)	41.6(30)	1711(36)	952(20)
Ila.45	401,887	4,516,567	2.91(42)	0.152(68)	2.66(32)	0.30(30)	2.59(19)	0.92(44)	0.37(12)	10.8(18)	11.4(18)	17.0(22)
Ila.46	508,545	4,605,158	9.62(55)	0.43(14)	40.3(19)	6.5(11)	8.4(48)	2.4(24)	0.39(15)	46.4(92)	51.6(66)	58(16)
Ila.47	592,681	4,615,781	5.48(72)	0.25(10)	11.7(18)	0.88(34)	1.13(17)	9.60(76)	2.1(21)	23.2(23)	23.9(24)	36.0(60)
Ila.48	495,630	4,609,051	12.36(55)	0.58(10)	49.4(18)	7.6(14)	8.76(80)	4.8(23)	0.35(35)	56(11)	68(11)	67(13)
Ila.49	580,783	4,619,771	14.78(74)	0.69(15)	26.9(12)	1.9(19)	1.88(68)	5.7(27)	1.23(22)	67(12)	48(11)	21.9(65)
Ila.50	564,052	4,652,181	14.01(40)	0.700(76)	16.73(76)	1.01(32)	0.99(15)	5.16(76)	0.52(17)	47.6(64)	35(12)	86(41)
Ila.51	532,316	4,578,389	24.0(15)	1.06(15)	74.7(58)	27.1(12)	16.91(58)	4.76(88)	0.28(12)	76.4(48)	141(12)	116(28)
Ila.52	467,040	4,606,893	29.2(43)	1.34(16)	108(16)	9.44(68)	12.0(22)	0.96(96)	0.27(27)	139.2(52)	156(19)	184(32)
Ila.53	532,884	4,634,417	24.5(11)	1.15(19)	52.5(21)	1.10(31)	2.74(18)	2.12(60)	0.64(13)	211(24)	53(21)	333(65)
Ila.54	467,040	4,606,893	34.4(17)	1.33(11)	130.5(51)	10.64(47)	16.2(22)	2.08(84)	1.07(19)	130.8(60)	207(18)	218(28)
Ila.55	548,417	4,549,266	10.3(13)	0.536(88)	18.7(10)	0.42(42)	0.48(17)	2.24(68)	0.31(11)	23.4(30)	43(14)	51(11)
Ila.56	586,214	4,608,355	6.31(52)	0.284(88)	8.35(61)	0.45(45)	1.38(22)	1.60(76)	0.12(12)	28.0(30)	29.3(53)	94(15)
Ila.57	330,587	4,574,415	128.9(42)	7.60(29)	266(11)	4.96(56)	15.6(25)	2.52(80)	3.31(34)	66.5(37)	160(18)	284(15)
Ila.58	330,870	4,574,665	344(11)	22.28(66)	618(38)	10.72(72)	54.0(76)	8.5(10)	2.85(29)	373(11)	798(55)	600(25)
Ila.59	353,649	4,598,520	80.7(30)	4.94(39)	176(11)	21.8(12)	14.0(56)	16.6(13)	1.76(27)	112.8(72)	192(18)	363(18)
Ila.60	334,802	4,620,032	66.2(13)	2.97(19)	79.4(15)	9.92(72)	45.2(40)	15.6(12)	1.69(26)	176.0(76)	157(16)	492(29)
Ila.61	344,158	4,597,861	52.6(11)	2.46(26)	107.3(21)	14.72(96)	16.0(24)	2.60(96)	7.47(56)	116.8(12)	126(12)	554(58)
Ila.62	375,780	4,577,529	318.9(59)	14.69(59)	565.7(99)	6.28(52)	54.0(64)	1.9(11)	1.76(26)	113.2(60)	771(28)	506(30)
Ila.63	336,150	4,657,113	69.7(16)	3.07(13)	150(26)	1.92(44)	4.38(28)	8.22(28)	0.28(10)	17.8(24)	141(11)	95.3(75)
Ila.64	338,518	4,665,431	55.7(18)	2.39(25)	75.5(35)	2.20(52)	6.80(35)	2.80(76)	0.60(15)	54.9(38)	126.7(72)	121(47)
Ila.65	321,597	4,655,459	64.5(30)	2.99(28)	105.4(60)	10.1(12)	9.72(68)	5.5(18)	1.0(10)	96(12)	225(18)	258(34)
Ila.66	273,740	4,659,546	137.0(27)	6.27(31)	204.1(38)	5.08(52)	23.8(90)	5.0(10)	2.11(24)	115.2(48)	312(16)	472(18)
Ila.67	281,858	4,603,427	97.7(27)	4.26(27)	259(10)	31.3(12)	77.2(14)	9.8(12)	0.79(79)	314(15)	380(79)	602(127)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIa.68	281,849	4,603,448	152.0(70)	7.00(52)	321(17)	3.1(11)	4.80(62)	15.0(29)	1.69(47)	76(18)	482(23)	312(14)
IIa.69	278,927	4,600,807	17.6(12)	0.81(19)	195(15)	49.5(22)	49.7(14)	4.3(10)	0.74(74)	281(13)	220(48)	819(171)
IIa.70	279,048	4,600,928	158.4(77)	7.33(57)	296(37)	6.12(64)	6.0(34)	1.3(13)	0.27(10)	292(12)	548(79)	600(67)
IIa.71	310,267	4,601,895	169.8(46)	8.08(38)	246.7(75)	27.5(10)	58.4(52)	2.7(10)	0.32(19)	87.2(72)	410(69)	526(79)
IIa.72	281,731	4,657,936	41.5(52)	1.93(17)	133(17)	25.94(93)	18.49(64)	7.32(96)	0.34(12)	362(16)	147(24)	493(35)
IIa.73	274,536	4,654,827	12.5(26)	0.572(72)	100(21)	10.48(70)	8.05(38)	6.28(92)	0.40(40)	288(14)	121(15)	395(37)
IIa.74	324,759	4,453,768	7.8(45)	0.37(10)	8.6(20)	0.44(44)	1.46(29)	8.1(11)	0.95(20)	14.7(30)	19.3(18)	37.7(56)
IIa.75	382,405	4,665,616	18.6(11)	0.85(20)	20.7(12)	1.20(38)	1.95(20)	10.12(96)	1.20(29)	25.2(28)	18(18)	55(19)
IIa.76	175,848	4,488,269	7.57(58)	0.35(13)	7.52(58)	0.80(80)	6.03(51)	25.1(24)	1.81(28)	39.6(96)	34.5(39)	60(10)
IIa.77	249,720	4,498,932	3.28(48)	0.151(22)	7.85(62)	1.19(25)	0.14(14)	0.47(47)	0.075(75)	14.0(19)	30.7(60)	27(16)
IIa.78	262,602	4,497,069	3.48(39)	0.16(10)	9.46(69)	2.3(14)	0.50(50)	2.3(23)	0.110(67)	57(10)	25.2(67)	35(13)
IIa.79	400,664	4,525,721	13.95(89)	0.62(17)	14.56(91)	4.5(13)	3.32(60)	10.6(22)	0.61(16)	78(11)	28.9(80)	155(17)
IIa.80	591,675	4,627,787	20.6(10)	0.94(12)	34.5(17)	8.99(52)	6.4(17)	1.9(11)	0.25(12)	37.8(31)	34(11)	71(19)
IIa.81	534,997	4,585,472	22.8(14)	0.93(10)	57.0(25)	9.27(57)	7.44(37)	24.0(84)	0.080(80)	143.2(76)	92.7(96)	213(23)
IIa.82	539,348	4,562,175	15.4(11)	0.68(22)	52.0(26)	2.42(81)	3.10(38)	1.5(15)	0.31(10)	86.4(88)	93(20)	135(19)
IIa.83	385,058	4,622,674	44.5(25)	1.89(20)	194.0(72)	23.11(90)	34.2(18)	3.88(92)	0.65(18)	126.0(72)	352(89)	386(70)
IIa.84	263,168	4,572,031	5.84(56)	0.29(11)	8.93(71)	3.08(28)	3.12(17)	4.20(60)	1.95(23)	61.2(36)	70.8(65)	84(12)
IIa.85	262,283	4,572,739	411.7(99)	18.16(68)	1616(104)	2.48(31)	52(12)	3.0(24)	0.68(13)	77(10)	2257(184)	916(120)
IIa.86	191,071	4,671,448	0.41(14)	0.11(11)	0.41(14)	1.0(10)	1.40(52)	2.1(21)	0.232(88)	54(10)	16.5(70)	46.1(40)
IIa.87	176,780	4,661,632	1.49(25)	0.083(77)	1.62(26)	1.0(10)	2.74(20)	29.2(12)	1.18(20)	9.5(22)	6.6(11)	22.7(50)
IIa.88	443,304	4,574,850	8.21(66)	0.36(13)	17.2(11)	1.0(10)	3.87(48)	2.1(21)	0.060(60)	46(10)	45.2(44)	103(20)
IIa.89	473,570	4,669,378	0.98(20)	0.13(13)	0.68(17)	4.56(36)	3.5(12)	0.92(48)	0.51(10)	8.7(21)	11.5(18)	21(11)
IIa.90	473,539	4,668,750	1.02(21)	0.013(13)	1.61(26)	2.10(32)	1.10(14)	5.528(57)	0.293(82)	14.2(22)	6.3(13)	40.6(40)
IIb.01	343,905	4,494,466	156.8(30)	6.98(33)	325.8(59)	3.96(52)	21.2(39)	32.8(20)	0.49(13)	26.7(27)	470(23)	269(11)
IIb.02	343,139	4,520,274	378(74)	17.2(11)	572(109)	0.025(25)	1.76(84)	21.1(33)	0.65(65)	0.21(21)	796(33)	421(37)
IIb.03	362,434	4,526,498	220.6(40)	10.25(29)	402(46)	17.77(81)	12.28(37)	84.1(26)	0.26(26)	92.8(48)	624(27)	758(31)
IIb.04	338,028	4,548,011	205(45)	9.48(80)	428(44)	2.4(24)	4.40(84)	10.9(30)	2.77(49)	27(27)	612(43)	310(15)
IIb.05	304,302	4,508,377	47.4(11)	2.17(22)	255.4(46)	1.00(52)	7.4(24)	11.1(10)	5.8(10)	32.2(29)	280(13)	166(14)
IIb.06	355,413	4,527,909	281(64)	13.02(27)	684(50)	20.3(11)	7.38(35)	5.8(10)	0.33(12)	39.4(35)	1097(94)	668(44)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIb.07	355,616	4,500,619	500(33)	23.90(40)	1075(43)	13.3(10)	48.4(92)	59.0(29)	0.40(40)	31.2(38)	1502(45)	1291(36)
IIb.08	359,996	4,555,825	42.5(15)	1.79(14)	82.6(30)	0.48(48)	5.9(22)	3.40(72)	0.24(17)	15.6(23)	131(24)	132(23)
IIb.09	345,426	4,525,457	705(15)	33.55(60)	1368(86)	0.63(63)	14.00(44)	13.1(15)	0.86(23)	8.5(25)	2407(153)	1322(92)
IIb.10	345,122	4,525,476	183.0(58)	8.42(66)	368(13)	2.2(12)	35.2(64)	7.4(19)	0.71(71)	42.4(88)	439(71)	238(49)
IIb.11	326,018	4,524,861	170.7(68)	7.69(64)	289(19)	12.6(12)	39.2(80)	10.1(20)	4.88(49)	36.4(88)	1034(61)	211(18)
IIb.12	337,640	4,528,469	43.6(15)	1.98(21)	88.8(565)	18.7(10)	16.6(29)	46.2(18)	28.8(11)	50.1(36)	300(31)	189(21)
IIb.13	351,486	4,497,055	103.9(41)	4.20(27)	288(34)	3.90(40)	3.50(27)	12.5(10)	0.14(14)	22.4(26)	487(22)	194(14)
IIb.14	338768	4,496,180	431(14)	21.12(88)	1236(120)	2.1(12)	1.36(72)	43.4(38)	0.070(70)	364(14)	1549(68)	701(32)
IIb.15	485,244	4,667,000	0.72(20)	0.16(16)	1.47(27)	1.12(87)	1.68(44)	5.7(18)	0.58(14)	38.4(80)	14.2(34)	64.7(91)
IIb.16	302,978	4,723,357	7.9(17)	0.39(19)	17.7(40)	2.4(16)	0.92(60)	3.9(23)	0.65(13)	48(12)	16.3(16)	97.9(89)
IIb.17	284,306	4,669,804	25.8(12)	1.18(18)	56.0(24)	15.17(90)	7.76(34)	1.2(12)	1.5(15)	80.8(48)	199(15)	184(10)
IIb.18	289,571	4,722,948	7.8(14)	0.37(14)	16.9(32)	2.49(98)	1.48(48)	3.6(18)	0.60(60)	33.2(84)	48.4(83)	43.4(99)
IIb.19	277,451	4,695,552	17.09(72)	0.82(13)	38.8(14)	5.24(86)	5.96(64)	3.9(10)	1.03(19)	70(11)	70(15)	114(10)
IIb.20	274,017	4,712,536	0.718(81)	0.027(27)	1.48(12)	2.10(36)	1.90(19)	8.60(68)	0.24(19)	15.2(21)	7.1(18)	33.0(33)
IIb.21	329,247	4,725,078	12.49(59)	0.558(75)	20.61(88)	0.49(49)	0.75(20)	6.04(79)	0.46(46)	31.02(31)	29.0(25)	43(16)
IIb.22	273,972	4,686,284	37.0(24)	1.76(22)	91.7(62)	6.3(10)	4.00(64)	4.9(17)	0.24(16)	65.6(84)	115(14)	138(17)
IIb.23	288,033	4,711,293	7.09(57)	0.32(16)	14.48(89)	1.7(17)	2.24(64)	3.1(31)	0.56(13)	23.6(84)	18.0(39)	36.5(32)
IIb.24	311,525	4,688,319	42.16(27)	1.68(38)	81.3(57)	7.9(11)	6.96(68)	2.1(18)	0.55(12)	39.6(80)	108(16)	112(19)
IIb.25	317,572	4,698,899	36.3(17)	1.67(26)	47.2(21)	9.28(58)	24.8(52)	1.52(80)	0.34(13)	115.6(56)	116.9(74)	173(14)
IIb.26	354,203	4,683,337	37.4(15)	1.88(16)	53.1(28)	0.50(29)	1.41(21)	9.8(10)	2.00(30)	36.4(31)	107(22)	145(15)
IIb.27	354,230	4,683,231	19.0(19)	0.86(13)	33.9(35)	3.9(10)	3.36(52)	5.3(18)	0.74(19)	41.2(88)	89.0(62)	71(11)
IIb.28	370,470	4,692,938	22.7(19)	1.11(21)	32.4(29)	4.0(13)	6.64(76)	15.6(24)	0.40(40)	53(11)	52.5(77)	132(16)
IIb.29	403,110	4,740,705	2.95(41)	0.17(17)	3.28(43)	25.4(14)	61.6(52)	6.8(18)	0.090(90)	120(10)	93.5(44)	151(17)
IIb.30	404,089	4,740,919	2.25(33)	0.12(12)	2.12(32)	1.6(16)	21.76(76)	74.3(28)	0.090(90)	168(12)	62.6(50)	307(14)
IIb.31	222,628	4,518,746	46.6(20)	2.11(25)	327(14)	31.8(16)	43.3(39)	17.7(14)	0.43(43)	29.1(30)	353(25)	305(13)
IIb.32	273,486	4,547,803	68.6(27)	3.03(74)	113.6(45)	13.04(88)	19.6(44)	4.36(88)	0.28(13)	134.4(56)	124.9(83)	358(15)
IIb.33	280,322	4,542,859	53.0(19)	2.22(19)	201(28)	12.92(68)	23.9(34)	4.60(76)	0.190(60)	46.8(76)	164(12)	236(24)
IIb.34	267,420	4,548,061	61(11)	2.84(44)	128(24)	16.9(15)	22.2(12)	6.2(24)	0.68(68)	60(13)	143(12)	188(21)
IIb.35	280,325	4,550,375	151.0(28)	7.13(30)	194.6(35)	9.00(60)	11.36(48)	19.7(14)	2.20(37)	128.4(64)	299(22)	348(27)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIb.36	228,038	4,521,155	16.84(87)	64.5(55)	64.5(55)	11.20(13)	7.000(78)	3.640(74)	5.38(60)	5.08(15)	44.6(95)	79(15)
IIb.37	265,993	4,561,794	5.6(16)	0.18(12)	10.2(29)	13.9(15)	15.68(96)	7.6(23)	0.52(52)	82(14)	43.2(57)	126(15)
IIb.38	221,264	4,523,344	198.8(44)	9.63(27)	891(57)	20.4(11)	16.68(56)	59.6(20)	1.72(49)	483(20)	1210(86)	845(105)
IIb.39	280,833	4,540,189	27.18(97)	1.29(13)	102.4(33)	11.8(12)	15.08(92)	2.3(17)	0.96(24)	51.2(88)	184(31)	85(19)
IIb.40	280,658	4,540,055	44.2(16)	2.06(19)	143.5(85)	20.15(70)	30.4(40)	6.16(72)	1.24(27)	59.8(35)	240(23)	221(22)
IIb.41	217,134	4,524,081	1.76(15)	0.088(46)	3.73(24)	3.66(53)	19.96(68)	74.6(23)	1.1(11)	13.8(24)	142(10)	147(12)
IIb.42	269,239	4,553,436	10.86(50)	0.51(12)	29.0(11)	11.60(79)	8.68(37)	1.76(64)	1.03(17)	93.2(48)	32.0(45)	183.4(94)
IIb.43	278,006	4,549,644	43.0(16)	2.03(20)	153.8(94)	24.9(11)	25.56(80)	4.96(84)	3.1(31)	41.7(30)	276(34)	127(10)
IIb.44	231,803	4,515,366	67.0(30)	3.15(28)	224.7(71)	12.7(11)	6.68(52)	2.3(23)	0.40(40)	56.0(80)	319(41)	170(30)
IIb.45	266,583	4,561,968	151.9(58)	6.00(60)	647(20)	12.4(12)	44.8(80)	11.7(20)	2.20(34)	76.4(84)	877(40)	382(27)
IIb.46	392,339	4,530,416	43.4(10)	1.92(15)	107(10)	3.84(56)	9.0(24)	11.4(11)	0.56(17)	47.6(34)	98.1(62)	128(15)
IIb.47	368,158	4,556,636	138.4(40)	6.51(34)	333.9(59)	2.44(48)	23.4(39)	9.8(11)	1.52(21)	17.4(26)	521(28)	462(28)
IIb.48	402,388	4,547,130	17.79(91)	0.84(13)	45.4(21)	6.9(16)	1.32(68)	2.9(23)	0.99(17)	32(13)	98.4(61)	124(12)
IIb.49	369,905	4,552,317	97.3(46)	4.46(40)	191.1(93)	20.1(18)	20.8(92)	6.7(25)	5.92(61)	108(15)	217(12)	297(26)
IIb.50	401,249	4,527,949	8.52(51)	0.41(10)	19.6(20)	0.93(29)	2.27(20)	4.56(64)	0.21(15)	21.5(23)	34(17)	58(12)
IIb.51	402,277	4,547,942	17.09(72)	0.78(10)	46.0(21)	7.75(58)	2.22(20)	1.72(52)	0.63(15)	43.5(30)	115(14)	71(19)
IIb.52	382,345	4,572,841	63.9(22)	2.63(19)	165.6(54)	1.89(33)	8.7(32)	2.44(60)	0.72(72)	47.8(29)	323(18)	59.5(87)
IIb.53	401,602	4,553,597	28.1(14)	1.32(16)	66.9(48)	5.78(57)	8.8(25)	1.36(88)	3.37(35)	36.6(31)	137(17)	251(22)
IIb.54	394,257	4,551,854	195.8(51)	9.90(24)	412(44)	2.01(40)	1.12(24)	3.7(11)	0.56(19)	35.5(36)	695(44)	315(27)
IIb.55	594,925	4,631,313	0.68(11)	0.059(59)	0.64(11)	0.77(35)	1.49(20)	3.929(79)	0.19(19)	10.7(20)	9.40(90)	17.8(24)
IIb.56	591,974	4,639,960	11.97(52)	0.545(85)	22.09(87)	13.05(68)	2.92(15)	1.0(10)	0.24(24)	22.0(48)	38.5(68)	39(18)
IIb.57	511,948	4,628,815	28.0(17)	2.60(20)	40.2(39)	48.1(91)	116.3(73)	51.8(20)	1.1(11)	550(21)	575(19)	738(29)
IIb.58	498,896	4,619,208	31.3(18)	1.60(30)	57.9(17)	35.8(21)	107.1(76)	4.7(13)	0.20(20)	110.9(47)	228(14)	252(15)
IIb.59	488,825	4,624,505	17.99(82)	0.80(20)	124.4(565)	37.5(16)	122.0(35)	9.68(84)	0.26(10)	124.9(43)	271(11)	209.3(82)
IIb.60	528,640	4,636,252	0.35(13)	0.13(13)	0.40(14)	3.46(35)	4.30(24)	3.20(60)	1.17(20)	45.2(30)	20.0(30)	56.6(58)
IIb.61	348,499	4,560,435	326(10)	19.74(51)	515(16)	13.72(80)	6.71(32)	5.3(10)	4.39(55)	52.2(37)	375(20)	781(43)
IIb.62	322,965	4,564,590	91.8(32)	5.66(38)	237.4(82)	17.6(10)	18.04(60)	1.1(11)	3.93(35)	91.6(64)	300(20)	408(17)
IIb.63	346,804	4,570,955	127.2(54)	6.05(41)	277(14)	4.7(12)	5.32(72)	11.2(27)	0.65(65)	133(17)	532(31)	458(31)
IIb.64	339,452	4,573,859	294.3(66)	14.02(41)	590(14)	21.4(12)	33.6(64)	43.6(17)	0.94(94)	92.0(52)	1229(128)	704(172)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIb.65	339,010	4,573,977	266.7(66)	12.06(39)	599(26)	10.75(82)	44.0(56)	15.3(12)	0.68(26)	92.4(52)	1199(126)	535(135)
IIb.66	290,965	4,566,516	48.5(14)	2.24(19)	177(14)	13.5(14)	11.76(80)	2.5(25)	0.64(14)	56(10)	199(18)	142(17)
IIb.67	290,075	4,566,898	94.3(28)	4.31(29)	277(11)	11.04(80)	10.96(44)	1.72(76)	0.34(34)	80.8(48)	540(33)	354(16)
IIb.68	260,116	4,575,303	149.7(38)	6.83(29)	688(26)	2.12(45)	37.4(11)	184.0(44)	0.59(59)	53.0(37)	1188(81)	492(31)
IIb.69	301,209	4,599,365	35(15)	1.60(17)	111.2(43)	1.53(37)	2.16(20)	1.36(64)	0.47(47)	34.7(27)	174(32)	83(23)
IIb.70	301,226	4,599,299	54.0(22)	2.54(24)	143.8(55)	60.5(62)	12.96(53)	1.40(72)	0.119(31)	44.3(34)	302(31)	98(22)
IIb.71	275,911	4,597,217	61.9(27)	3.26(12)	108.5(42)	9.75(53)	6.48(32)	1.20(52)	0.35(17)	252(12)	174(33)	398(41)
IIb.72	298,977	4,636,904	18.02(71)	0.83(13)	146.0(50)	3.74(41)	7.8(22)	1.44(68)	0.24(24)	111.2(56)	161(21)	135(28)
IIb.73	300,061	4,569,496	67.9(24)	3.19(24)	197.7(68)	4.7(12)	18.8(76)	4.0(40)	0.43(13)	42(11)	303(21)	163(19)
IIb.74	273,872	4,603,883	161.6(40)	6.88(56)	487(19)	53.0(16)	48.0(84)	8.6(11)	0.19(10)	168.4(96)	681(56)	517(52)
IIb.75	373,113	4,465,458	10.23(72)	0.49(15)	13.72(87)	18.8(37)	18.8(37)	18.0(10)	0.69(16)	14.40(38)	140.5(74)	147(22)
IIb.76	380,205	4,662,484	6.69(57)	0.39(14)	6.90(58)	1.0(10)	0.49(49)	2.1(21)	0.74(16)	69(11)	13(13)	91(11)
IIb.77	311,269	4,514,744	82.4(34)	3.93(42)	204.5(76)	4.74(92)	2.00(48)	12.8(20)	0.42(13)	22.0(92)	269(16)	194(16)
IIb.78	293,346	4,548,265	18.6(12)	0.88(10)	65.3(28)	9.85(59)	3.10(22)	7.4(10)	2.37(35)	31.6(31)	83(30)	60(15)
IIb.79	223,524	4,490,077	0.58(17)	0.16(16)	0.84(20)	1.1(11)	0.50(50)	2.4(24)	0.30(10)	19(10)	3.8(29)	8.3(28)
IIb.80	238,075	4,504,520	5.48(52)	0.25(12)	40.2(19)	0.52(52)	0.16(16)	3.20(72)	0.230(88)	17.2(22)	44.5(70)	40.3(91)
IIb.81	265,462	4,473,302	0.38(15)	0.12(12)	0.46(15)	1.0(10)	0.88(52)	2.4(24)	0.37(11)	43(10)	10.4(75)	42.9(53)
IIb.82	583,519	4,631,627	29.2(64)	1.33(18)	74(16)	4.63(40)	1.27(16)	0.78(78)	0.219(85)	256(12)	114(17)	319(34)
IIb.83	554,762	4,660,922	21.7(12)	0.960(92)	28.7(15)	2.50(46)	1.48(17)	11.44(92)	0.26(13)	77.6(44)	61.0(72)	130(17)
IIb.84	234,297	4,617,162	5.33(51)	0.26(11)	15.5(11)	6.8(11)	9.49(53)	17.4(22)	0.96(18)	112(11)	38.1(26)	142(18)
IIb.85	573,699	4,637,478	67.2(23)	3.298(75)	105.5(51)	2.22(44)	5.78(35)	5.24(76)	1.56(20)	53.3(35)	197(13)	170(27)
IIb.86	469,015	4,708,308	31.0(14)	1.74(19)	25.4(27)	0.91(29)	25.6(40)	6.24(80)	0.282(81)	23.9(26)	79(12)	94(14)
IIb.87	386,546	4,670,333	9.80(75)	0.388(80)	11.25(82)	1.01(32)	1.25(16)	1.6(16)	0.253(87)	17.6(24)	51.9(89)	113(30)
IIb.88	484,585	4,744,757	4.21(42)	0.20(10)	4.83(46)	2.00(96)	1.60(52)	1.7(17)	0.311(93)	45.6(96)	22(13)	68(20)
IIIa.01	300,962	4,488,111	180.1(57)	10.86(33)	454(18)	9.96(64)	4.12(25)	3.720(80)	0.35(13)	31.4(26)	640(33)	208(10)
IIIa.02	293,936	4,484,053	281.0(86)	15.66(47)	413(16)	1.08(32)	32.80(33)	9.60(96)	0.69(23)	20.3(22)	685(33)	274(14)
IIIa.03	336,118	4,532,842	67.0(29)	3.30(29)	159.1(68)	25.4(13)	29.6(40)	7.16(96)	2.25(37)	39.6(29)	201(25)	326(38)
IIIa.04	443,081	4,617,286	126.6(29)	5.38(20)	251(22)	7.68(52)	5.95(25)	1.84(64)	0.29(11)	139.6(60)	408(22)	598(71)
IIIa.05	444,130	4,610,017	37.3(13)	1.75(14)	113.9(45)	8.16(60)	7.96(33)	1.04(72)	3.30(42)	75.6(40)	193(18)	169(15)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIa.06	403,489	4,709,049	15.86(67)	0.75(11)	37.8(14)	6.5(17)	7.00(64)	1.6(16)	0.352(60)	104(13)	93.1(70)	149(16)
IIIa.07	448,334	4,651,655	8.84(58)	0.416(82)	19.5(17)	0.85(28)	2.85(21)	0.88(56)	0.42(42)	23.9(23)	74(10)	144(10)
IIIa.08	451,756	4,617,334	136.7(52)	6.29(40)	237.2(89)	3.4(15)	25(13)	3.9(39)	0.69(15)	100(16)	436(34)	366(36)
IIIa.09	447,296	4,605,676	18.27(88)	0.84(21)	46.3(36)	12.54(81)	17.2(24)	1.1(11)	1.16(16)	47.6(36)	191(34)	125(15)
IIIa.10	480,224	4,642,296	1.68(14)	2.49(22)	7.86(38)	63.7(20)	61.3(19)	19.8(14)	0.19(19)	259(18)	258(17)	497(27)
IIIa.11	450,517	4,604,824	42.0(19)	1.95(40)	106.4(42)	5.4(12)	4.00(76)	3.9(39)	0.22(22)	119(12)	135(15)	151(16)
IIIa.12	439,667	4,680,018	43.7(19)	2.42(32)	84.0(33)	2.0(20)	5.64(76)	5.2(24)	0.48(16)	12(10)	108(33)	110(17)
IIIa.13	436,926	4,679,458	29.0(14)	1.092(88)	109.2(27)	18.80(65)	10.83(39)	1.80(72)	0.14(14)	71.6(40)	158(10)	136(12)
IIIa.14	446,590	4,655,171	13.2(17)	0.82(18)	44.2(70)	12.1(11)	3.92(44)	5.8(15)	0.98(17)	40.4(80)	108(10)	75(19)
IIIa.15	408,120	4,697,973	29.5(13)	1.37(28)	64.7(53)	8.46(44)	12.34(43)	1.68(68)	0.38(11)	159.2(80)	108(24)	253(31)
IIIa.16	480,224	4,642,300	1.42(24)	0.13(13)	8.53(64)	46.3(19)	70.8(48)	10.0(18)	0.93(17)	244(12)	153(14)	367(23)
IIIa.17	292,208	4,719,111	4.00(72)	0.180(76)	6.25(33)	0.43(43)	0.79(15)	4.96(72)	2.08(28)	36.0(28)	18.1(28)	59(15)
IIIa.18	292,837	4,734,028	15.38(69)	0.77(77)	27.4(11)	0.42(42)	0.85(20)	3.88(56)	0.23(23)	22.8(40)	32.0(43)	48.9(75)
IIIa.19	209,716	4,716,522	0.469(82)	0.048(47)	0.78(11)	0.47(47)	0.37(17)	6.32(76)	0.10(10)	27.2(48)	3.75(87)	40.8(88)
IIIa.20	283,543	4,731,560	0.521(75)	0.041(41)	3.04(20)	1.56(34)	2.92(76)	4.52(64)	0.38(16)	50.8(68)	9.4(19)	60(17)
IIIa.21	298,815	4,724,331	4.65(26)	0.218(10)	11.13(49)	1.7(17)	0.92(92)	5.8(20)	0.18(12)	13(13)	22.2(60)	23(13)
IIIa.22	294,316	4,712,537	7.00(46)	0.332(52)	14.0(12)	0.57(26)	0.45(13)	2.24(60)	0.24(11)	40.0(56)	19.4(70)	45.6(48)
IIIa.23	210,691	4,729,731	9.8(18)	0.47(20)	12.0(13)	2.24(76)	2.16(56)	2.6(26)	0.23(23)	24.4(76)	34.1(69)	62(15)
IIIa.24	329,643	4,685,718	31.1(20)	1.42(44)	38.0(23)	8.4(13)	11.80(92)	3.7(37)	0.25(10)	55(10)	89.6(86)	135(13)
IIIa.25	263,758	4,740,481	1.58(25)	0.14(14)	3.18(37)	19.0(12)	5.24(60)	2.0(20)	0.71(15)	24.0(88)	24.4(28)	62(10)
IIIa.26	407,165	4,644,634	229.6(42)	10.66(50)	229.4(42)	6.80(68)	32.0(64)	1.7(17)	1.21(16)	79.6(48)	481(56)	909(195)
IIIa.27	407,542	4,645,163	8.06(36)	0.38(10)	11.31(44)	0.46(11)	6.36(26)	2.76(68)	0.49(10)	10.4(21)	34.7(40)	28.7(85)
IIIa.28	351,002	4,716,326	0.92(10)	0.042(14)	1.99(16)	1.9(19)	1.40(60)	8.0(22)	1.3(13)	49(11)	9.0(67)	74.4(96)
IIIa.29	350,881	4,716,116	2.32(20)	0.078(78)	9.5(21)	0.42(42)	3.2(15)	1.12(56)	0.22(10)	9.2(20)	18.9(28)	46(14)
IIIa.30	389,129	4,726,248	9.99(68)	0.46(10)	22.9(12)	8.76(68)	10.0(15)	1.0(10)	24.8(10)	49.7(35)	67.5(72)	101(12)
IIIa.31	364,544	4,700,459	20.9(26)	0.99(20)	26.0(35)	1.90(13)	5.80(72)	13.6(26)	0.59(59)	32(10)	73.8(53)	92(12)
IIIa.32	357,130	4,716,116	5.30(53)	0.317(68)	7.77(46)	0.61(61)	0.98(23)	2.76(88)	1.05(21)	76.0(48)	19.8(74)	107(15)
IIIa.33	346,899	4,676,049	20.3(11)	0.94(10)	45.5(30)	0.17(17)	13.28(48)	2.92(80)	0.96(18)	72.4(40)	81.6(98)	122(26)
IIIa.34	416,666	4,652,581	13.35(60)	0.64(10)	12.97(59)	1.07(31)	2.84(20)	4.20(60)	0.289(86)	12.0(19)	65.0(78)	39.7(89)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIa.35	421,446	4,643,595	6.79(36)	0.318(75)	7.59(39)	2.9(11)	2.48(20)	4.3(20)	0.65(65)	12.4(84)	32(17)	44(12)
IIIa.36	370,261	4,695,061	20.23(92)	0.98(14)	27.1(12)	6.0(11)	6.16(60)	11.2(21)	0.42(42)	40.0(88)	82.4(81)	90(12)
IIIa.37	346,245	4,675,940	21.6(35)	1.30(10)	34.3(38)	2.90(30)	12.5(16)	4.0(14)	0.70(20)	94(11)	68(10)	146(13)
IIIa.38	352,786	4,738,442	2.71(40)	0.18(18)	4.28(50)	3.25(34)	1.92(18)	3.16(68)	0.77(21)	97(12)	19.9(59)	73(15)
IIIa.39	393,095	4,671,952	15.94(94)	0.72(17)	19.2(11)	1.6(16)	0.67(67)	2.2(22)	2.16(26)	16(16)	39.3(97)	54(12)
IIIa.40	216,724	4,522,436	37.3(16)	1.74(23)	240.9(91)	163.8(74)	738(17)	155.6(56)	0.88(88)	30.8(48)	1223(161)	557(26)
IIIa.41	369,724	4,524,186	193.5(61)	8.55(38)	465(19)	29.7(11)	62.4(52)	4.24(92)	0.109(40)	154.0(88)	561(28)	397(16)
IIIa.42	415,718	4,588,745	47.7(22)	2.20(22)	46.2(21)	2.96(48)	31.3(38)	122.0(60)	22.9(13)	272.8(92)	122.3(61)	642(32)
IIIa.43	461,250	4,583,934	24.7(11)	1.18(24)	67.1(27)	6.3(11)	4.08(56)	24.1(26)	55.3(18)	62(10)	211(19)	186(13)
IIIa.44	471,262	4,579,326	10.13(68)	0.49(12)	15.71(75)	2.2(22)	1.92(80)	5.4(28)	0.27(16)	98(16)	50.0(88)	83(11)
IIIa.45	450,776	4,574,652	6.14(51)	0.300(44)	8.33(61)	0.33(33)	0.17(17)	9.24(84)	6.49(42)	37.2(52)	22.0(80)	29(10)
IIIa.46	461,250	4,583,934	19.7(20)	0.68(17)	19.4(11)	5.5(11)	3.72(26)	20.3(19)	0.70(18)	46.0(84)	63.8(78)	83(11)
IIIa.47	420,763	4,583,404	14.82(88)	0.68(17)	28.4(14)	4.0(11)	2.32(56)	5.0(18)	0.11(11)	54(10)	43.5(76)	95(11)
IIIa.48	519,521	4,601,522	22.6(11)	1.06(16)	66.8(31)	11.2(12)	11.64(76)	2.8(17)	0.39(39)	59(12)	92(12)	241(29)
IIIa.49	557,882	4,638,961	161.9(37)	7.39(35)	277(16)	25.9(11)	11.04(44)	10.4(10)	0.37(37)	8.8(20)	593(41)	267(12)
IIIa.50	574,862	4,597,446	83.5(45)	3.85(11)	130.1(68)	1.84(33)	2.77(20)	9.00(72)	0.23(23)	111.2(56)	194(18)	140(42)
IIIa.51	592,487	4,630,064	48.2(30)	2.00(27)	69.4(83)	4.45(97)	5.00(60)	6.1(21)	0.25(25)	75(12)	158(17)	150(18)
IIIa.52	569,277	4,639,058	42.5(15)	1.99(19)	47.5(17)	4.33(76)	2.01(23)	6.00(96)	0.055(55)	28.32(80)	96(14)	126(19)
IIIa.53	543,114	4,657,981	9.31(15)	0.62(18)	22.1(10)	3.46(33)	2.23(18)	3.24(60)	0.077(77)	29.2(22)	38.2(79)	41(25)
IIIa.54	486,885	4,611,989	13.33(82)	0.828(80)	63.7(26)	5.67(49)	3.00(20)	2.36(60)	0.20(37)	69.2(84)	90(11)	79(15)
IIIa.55	466,831	4,595,917	7.80(80)	0.540(64)	12.58(87)	0.31(31)	2.76(17)	1.04(56)	0.12(12)	50.4(64)	23.0(54)	83.3(74)
IIIa.56	573,059	4,609,634	50.3(21)	2.45(17)	372(44)	4.33(45)	39.6(12)	3.4(11)	0.33(11)	74.8(44)	452(30)	137(26)
IIIa.57	574,141	4,624,666	32.3(96)	1.52(25)	72(21)	2.24(95)	21.2(40)	3.1(31)	0.18(11)	82.8(88)	166(20)	157(27)
IIIa.58	549,496	4,628,709	19.0(26)	1.10(34)	60(22)	1.6(11)	1.6(11)	11.6(30)	0.18(18)	729(22)	92.9(93)	817(35)
IIIa.59	390,737	4,596,241	12.11(70)	0.449(93)	72(22)	2.92(44)	7.13(34)	1.44(64)	5.62(39)	13.9(22)	60(10)	37.0(63)
IIIa.60	327,286	4,666,447	23.8(12)	1.11(17)	36.9(17)	12.80(88)	17.48(60)	5.12(92)	1.05(24)	113.6(60)	141.2(92)	140(12)
IIIa.61	336,609	4,660,287	16.1(22)	0.73(32)	22.7(33)	4.3(10)	8.36(64)	6.4(18)	6.06(56)	46.4(92)	82.9(69)	99(13)
IIIa.62	310,708	4,652,861	42.00(22)	1.99(19)	89.3(46)	17.1(14)	13.20(84)	7.0(18)	0.47(19)	206(24)	177(21)	236(26)
IIIa.63	334,580	4,652,743	156.5(40)	7.21(33)	200.9(55)	20.2(14)	17.40(72)	8.6(16)	0.81(20)	546(23)	580(68)	720(57)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIa.64	325,146	4,672,577	33.1(29)	1.59(21)	44.6(41)	3.9(13)	12.64(96)	7.6(26)	0.35(35)	84(13)	179(13)	252(95)
IIIa.65	323,140	4,669,173	32.9(16)	1.56(23)	43.9(21)	6.4(14)	13.6(10)	5.8(25)	0.50(50)	97(14)	171(11)	158(16)
IIIa.66	281,865	4,603,433	170(41)	7.89(24)	430(34)	6.65(45)	4.58(22)	9.9(10)	0.58(17)	96.4(60)	612(27)	602(50)
IIIa.67	281,702	4,625,077	11.26(44)	0.51(15)	102.9(21)	196.4(88)	250.8(68)	36.7(39)	1.1(11)	614(37)	434(26)	844(112)
IIIa.68	269,330	4,605,191	90.3(28)	4.20(24)	190.0(58)	73.3(23)	27.7(10)	3.3(11)	0.18(18)	44.4(40)	357(46)	241(40)
IIIa.69	272,253	4,591,229	77.0(38)	3.55(35)	103.9(73)	34.4(18)	61.2(96)	4.8(19)	0.20(20)	50.4(80)	214(20)	236(23)
IIIa.70	250,397	4,662,757	2.75(36)	0.16(16)	2.16(33)	8.01(47)	18.2(13)	50.7(16)	0.082(82)	17.6(22)	27.1(21)	78.4(58)
IIIa.71	233,090	4,658,195	32.0(15)	1.51(24)	116.3(46)	11.44(91)	39.2(64)	165.6(44)	0.47(25)	93(12)	216(17)	206(19)
IIIa.72	330,926	4,456,808	16.23(95)	0.76(18)	17.9(10)	1.1(11)	0.35(35)	4.8(20)	0.68(15)	44(10)	47.4(24)	75.2(37)
IIIa.73	291,120	4,493,318	8.30(67)	0.38(15)	8.21(67)	0.52(52)	5.9(15)	77.4(25)	1.88(28)	18.9(30)	42.0(62)	179.6(63)
IIIa.74	441,401	4,668,921	10.00(70)	0.44(12)	39.7(18)	7.02(47)	5.1(17)	0.96(64)	0.38(10)	32.2(30)	58.6(79)	47(10)
IIIa.75	490,751	4,666,481	0.15(12)	0.20(10)	0.24(14)	1.26(15)	1.26(15)	1.48(64)	0.179(80)	16.6(25)	11.5(36)	27.4(74)
IIIa.76	491,415	4,728,503	6.86(69)	0.332(76)	11.01(79)	2.55(31)	3.37(15)	7.92(72)	0.211(95)	20.5(23)	38(10)	42(13)
IIIa.77	481,152	4,761,341	2.36(32)	0.15(15)	1.66(27)	1.0(10)	3.7(12)	30.9(14)	0.083(83)	11.8(23)	24.7(51)	54.8(81)
IIIa.78	446,990	4,756,964	3.88(41)	0.18(11)	5.25(48)	1.1(11)	0.48(48)	1.6(16)	0.34(12)	41(10)	36.2(97)	45(20)
IIIa.79	309,066	4,745,000	12.82(83)	0.61(17)	17.8(10)	2.32(41)	0.48(14)	4.60(80)	0.48(14)	14.8(24)	65.4(68)	60.5(76)
IIIa.80	299,257	4,674,479	34.3(16)	1.64(25)	56.6(24)	10.3(14)	5.48(60)	6.6(23)	0.63(20)	40(10)	116(11)	153(13)
IIIa.81	253,464	4,749,735	0.30(17)	0.24(24)	0.86(25)	1.2(12)	0.66(66)	1.6(16)	0.33(11)	3.5(35)	2.38(53)	9.1(15)
IIIa.82	339,349	4,680,128	36.8(18)	1.75(29)	50.7(23)	7.2(11)	7.74(54)	2.0(20)	0.39(11)	26(10)	88(11)	117(21)
IIIa.83	364,043	4,687,701	18.2(10)	0.78(10)	25.0(13)	2.1(11)	0.41(41)	2.0(20)	0.149(72)	30.4(92)	42.6(40)	49(10)
IIIa.84	307,024	4,512,597	94.5(29)	4.37(27)	270(33)	6.13(44)	15.6(35)	5.84(84)	1.15(8)	74.8(44)	303(21)	237(99)
IIIa.85	214,136	4,494,064	1.96(28)	0.13(13)	2.07(29)	6.8(10)	17.2(44)	16.6(22)	0.089(89)	36(10)	26.2(11)	37.4(13)
IIIa.86	591,817	4,628,926	0.21(11)	0.14(14)	0.48(15)	0.37(37)	0.13(13)	2.92(56)	0.28(11)	11.8(18)	2.48(90)	17.1(15)
IIIa.87	495,521	4,607,487	12.18(89)	0.57(18)	51.5(24)	9.38(92)	5.14(41)	1.2(12)	0.214(84)	72.8(84)	80(15)	168(22)
IIIa.88	351,620	4,594,190	48.6(22)	2.25(32)	106.1(42)	2.20(33)	3.3(21)	2.68(76)	0.165(94)	53.1(37)	157(25)	150(38)
IIIa.89	306,805	4,622,500	81.6(34)	3.76(42)	146.5(57)	25.4(14)	19.91(64)	1.7(17)	0.176(80)	74(11)	229(29)	281(68)
IIIa.90	596,058	4,614,716	4.44(49)	0.21(11)	9.07(76)	1.74(37)	1.24(14)	17.9(11)	1.94(25)	60.0(80)	8.9(66)	77(13)
IIIa.91	573,250	4,634,331	13.9(10)	0.910(84)	32.0(36)	1.28(29)	1.03(15)	1.00(84)	0.61(13)	19.6(23)	71.7(66)	63(15)
IIIa.92	484,526	4,764,127	2.10(31)	0.152(80)	2.76(35)	0.34(34)	0.49(14)	3.98(60)	1.50(18)	16.6(20)	13.5(34)	28(16)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIa.93	483,434	4,757,217	6.34(58)	0.248(60)	7.15(62)	1.15(31)	1.14(16)	1.73(48)	0.189(63)	15.4(20)	22.8(54)	46(13)
IIIa.94	366,662	4,597,353	13.41(86)	0.600(68)	14.1(39)	2.41(30)	2.31(14)	3.58(56)	0.158(85)	21.9(20)	51.5(55)	82(11)
IIIa.95	505,480	4,721,237	8.35(67)	0.300(80)	17.4(11)	0.70(30)	5.1(13)	0.76(56)	0.95(13)	13.6(22)	40.2(75)	31(20)
IIIb.01	363,290	4,511,672	1.1(11)	1.2(12)	0.10(10)	0.64(64)	1.14(20)	1.1(11)	1.44(25)	169(64)	5.29(54)	315(14)
IIIb.02	305,542	4,504,419	21.3(36)	0.86(22)	48(10)	9.8(20)	716(48)	594(39)	0.77(77)	115(18)	800(53)	1671(81)
IIIb.03	302,276	4,496,902	6.0(13)	0.67(32)	8.8(22)	2.0(12)	1.36(64)	18.7(27)	2.61(42)	27(12)	19.4(39)	110(10)
IIIb.04	302,403	4,497,092	8.44(72)	0.73(73)	11.4(13)	3.06(38)	2.48(20)	12.08(80)	0.58(20)	50.6(35)	18.5(31)	134(10)
IIIb.05	350,011	4,503,910	109.6(22)	5.13(32)	136.6(27)	30.0(19)	25.6(12)	61.0(44)	1.40(46)	264(31)	173(13)	676(42)
IIIb.06	296,208	4,489,391	71.8(22)	3.37(28)	77.6(33)	10.68(92)	14.0(44)	9.1(12)	1.29(23)	746(31)	241(18)	778(42)
IIIb.07	307,027	4,502,497	141(17)	6.52(56)	296(40)	0.84(84)	5.28(80)	46.4(44)	1.8(13)	109(17)	482(23)	387(21)
IIIb.08	305,464	4,504,852	142.8(40)	6.84(24)	301(28)	0.60(60)	28.8(34)	34.0(15)	10.32(60)	104.4(53)	379(15)	331(17)
IIIb.09	294,584	4,472,919	281(19)	14.90(60)	754(27)	268.6(71)	200(12)	49.2(21)	0.65(65)	22.6(35)	2316(171)	1759(87)
IIIb.10	306,335	4,505,395	21.30(90)	1.00(10)	65.9(27)	25.7(14)	1162(27)	799(16)	5.70(80)	103.7(53)	2863(170)	1569(109)
IIIb.11	300,878	4,503,661	149.4(35)	6.92(30)	344(14)	5.16(52)	82.0(72)	89.4(25)	0.40(40)	87.2(48)	856(50)	629(34)
IIIb.12	366,892	4,512,559	30.6(11)	1.41(18)	51.1(17)	12.5(13)	3.04(68)	4.6(27)	0.62(23)	89(13)	110(18)	114(21)
IIIb.13	365,133	4,511,459	3.05(21)	0.143(56)	4.71(27)	4.5(11)	3.24(56)	7.3(20)	1.75(25)	82(11)	49.7(49)	161(16)
IIIb.14	300,878	4,503,661	148(21)	7.2(17)	254(36)	9.94(61)	185(41)	186.4(44)	43.7(13)	100.9(50)	898(35)	619(23)
IIIb.15	300,877	4,489,599	330(11)	16.12(72)	900(88)	3.0(10)	2.12(64)	20.1(24)	0.090(90)	28.0(96)	842(72)	627(17)
IIIb.16	373,113	4,465,458	54.8(32)	2.44(26)	92.7(78)	34.1(15)	7.72(56)	15.0(22)	0.72(19)	44.0(84)	176.4(87)	190(19)
IIIb.17	498,260	4,721,535	6.88(41)	0.330(80)	12.37(63)	1.59(94)	2.28(52)	2.3(23)	0.435(87)	35.6(88)	63(16)	36(10)
IIIb.18	522,158	4,735,838	14.33(80)	0.68(11)	13.9(12)	36.67(52)	23.24(76)	3.24(84)	1.06(21)	33.9(30)	191(24)	117(28)
IIIb.19	475,857	4,674,148	0.55(15)	0.11(11)	0.71(16)	0.29(29)	0.24(14)	0.59(59)	0.63(14)	9.4(17)	5.68(58)	17.4(33)
IIIb.20	483,127	4,757,674	4.52(76)	0.14(14)	96(21)	4.82(43)	4.73(30)	0.85(85)	0.27(10)	70.4(44)	88(10)	116(20)
IIIb.21	474,231	4,731,444	5.34(45)	0.26(10)	7.05(53)	1.6(16)	0.69(69)	4.6(15)	0.090(90)	46(10)	12.8(37)	45(18)
IIIb.22	245,650	4,726,046	2.80(17)	0.130(40)	5.48(27)	9.01(79)	6.32(60)	27.3(15)	0.21(21)	40.0(64)	57.9(36)	153.5(64)
IIIb.23	306,467	4,769,849	1.54(12)	0.070(36)	1.74(13)	0.36(36)	1.41(20)	5.92(64)	0.20(20)	8.7(21)	6.1(14)	20.6(35)
IIIb.24	252,696	4,699,122	67.3(12)	3.68(44)	444(14)	23.7(14)	11.32(80)	14.3(27)	0.10(10)	49(20)	590(50)	234(26)
IIIb.25	244,213	4,696,199	21.8(14)	1.00(26)	225.2(94)	34.6(17)	68.5(27)	13.0(23)	0.16(16)	21(10)	481(31)	105(21)
IIIb.26	238,018	4,748,177	4.09(42)	0.19(10)	5.37(48)	1.4(14)	0.71(71)	9.6(17)	1.02(19)	47.2(88)	11.6(14)	77(10)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIb.27	263,747	4,761,624	3.88(74)	0.42(42)	7.3(10)	1.6(16)	0.69(69)	8.32(12)	2.67(31)	40(10)	16.1(18)	72(11)
IIIb.28	284,790	4,755,968	0.91(36)	0.52(52)	1.53(49)	4.2(14)	4.40(56)	4.3(16)	0.29(12)	16(16)	11.1(23)	23.6(65)
IIIb.29	386,859	4,750,813	3.69(39)	0.17(10)	3.94(40)	0.39(39)	0.31(17)	0.83(83)	0.090(90)	21.6(24)	14.3(91)	45.8(62)
IIIb.30	180,790	4,536,244	32.80(87)	1.53(15)	88.0(18)	0.78(78)	10.72(52)	72.8(40)	0.65(35)	100.0(56)	102.8(50)	263.0(94)
IIIb.31	205,771	4,546,622	85.3(18)	3.77(24)	219.9(41)	0.78(78)	25.8(38)	78.4(40)	0.38(38)	55.6(33)	203.9(86)	261.2(69)
IIIb.32	256,543	4,559,963	1.64(16)	0.0800(68)	3.01(21)	0.760(30)	1.12(17)	3.80(64)	2.36(31)	73.5(34)	24.6(39)	135.6(83)
IIIb.33	293,582	4,495,675	19.49(62)	0.84(11)	24.85(73)	2.7(12)	1.48(68)	14.5(14)	0.67(67)	96(15)	49.2(51)	294(13)
IIIb.34	194,034	4,475,728	1.47(15)	0.091(52)	4.20(26)	27.9(23)	23.4(14)	95.6(72)	0.17(17)	41(14)	91.1(64)	234(12)
IIIb.35	182,552	4,506,773	76.4(16)	3.56(34)	104.3(22)	2.5(16)	1.96(72)	22.4(34)	37.4(14)	70(15)	153(15)	326(28)
IIIb.36	211,411	4,489,631	27(11)	1.24(44)	99(40)	126.8(40)	87.4(22)	512(12)	0.29(29)	24.7(37)	785(43)	1331(54)
IIIb.37	226,045	4,527,559	307.8(68)	14.99(35)	420(24)	18.75(74)	42.58(82)	148.7(12)	0.25(25)	189.6(80)	1464(152)	1987(156)
IIIb.38	208,881	4,506,614	17.2(26)	0.79(26)	19.0(31)	71.0(38)	72.7(24)	25.3(33)	0.27(27)	282(34)	115.8(74)	368(16)
IIIb.39	209,927	4,551,422	54.9(23)	2.42(20)	279(11)	0.58(58)	2.25(27)	14.8(12)	2.76(59)	66.0(48)	269(11)	180(11)
IIIb.40	186,624	4,504,326	525(20)	23.8(14)	676(26)	27.3(14)	525(18)	376.4(88)	0.62(62)	393(16)	2909(186)	2438(122)
IIIb.41	229,091	4,531,318	28.3(12)	1.36(16)	39.3(16)	0.78(49)	3.62(32)	100.7(32)	5.51(50)	78.4(52)	305(17)	321(14)
IIIb.42	254,219	4,469,982	3.12(31)	0.146(72)	3.43(32)	0.44(28)	1.79(22)	0.94(94)	1.9(19)	31.1(28)	39.2(31)	83(16)
IIIb.43	192,961	4,528,452	20.4(12)	0.95(26)	78.2(33)	58.2(23)	165.2(48)	78.4(29)	1.98(40)	97.2(56)	381(24)	334(20)
IIIb.44	192,626	4,537,445	2.50(20)	0.115(41)	3.70(40)	94.1(67)	201.2(58)	489.2(55)	18.7(15)	75.3(12)	306(20)	963(39)
IIIb.45	201,540	4,558,961	1349(25)	68.4(31)	1865(52)	1.6(16)	28.6(13)	167(13)	0.80(30)	121.7(31)	3869(97)	2472(69)
IIIb.46	187,760	4,529,735	10.6(12)	0.669(15)	59.5(29)	35.6(55)	40.8(80)	97.9(75)	2.40(20)	107.6(32)	280(22)	436(18)
IIIb.47	186,120	4,484,659	48.0(17)	2.09(16)	220(29)	5.31(43)	21.2(26)	28.5(12)	0.085(85)	84.0(45)	301(17)	142(12)
IIIb.48	242,141	4,499,827	4.13(44)	0.21(11)	13.55(89)	0.16(16)	0.37(19)	3.16(68)	0.12(12)	8.8(24)	33(12)	30.0(74)
IIIb.49	243,932	4,502,013	8.62(68)	0.39(14)	26.2(14)	1.2(12)	0.54(54)	23.2(15)	0.28(28)	12(12)	54.4(54)	54(12)
IIIb.50	443,703	4,552,532	2.79(33)	0.14(11)	2.34(30)	0.42(42)	1.10(2)	1.84(64)	0.68(16)	3.2(20)	10.2(24)	11.9(23)
IIIb.51	416,085	4,523,776	3.33(41)	0.16(11)	4.59(49)	0.32(32)	0.36(15)	1.36(48)	1.25(20)	6.1(18)	14.5(12)	17.5(26)
IIIb.52	445,580	4,554,344	4.26(58)	0.244(72)	4.15(58)	0.41(41)	0.51(17)	3.20(72)	1.21(40)	37.1(30)	23.6(18)	65.2(37)
IIIb.53	541,257	4,559,354	15.01(79)	0.70(16)	66.8(30)	0.88(34)	15.88(92)	11.1(19)	1.3(13)	71(11)	112.4(85)	99(10)
IIIb.54	546,445	4,550,716	6.07(30)	0.273(75)	14.52(60)	1.5(15)	1.04(48)	2.5(25)	0.24(24)	42.6(87)	30.4(61)	43(31)
IIIb.55	548,360	4,558,140	48.0(18)	2.28(18)	153.4(55)	6.6(56)	78.1(12)	7.4(11)	0.65(20)	144.4(76)	332(53)	246(65)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIb.56	594,092	4,617,218	6.41(52)	0.30(12)	16.3(10)	0.42(42)	0.65(21)	0.92(56)	0.39(13)	11.0(23)	64.7(53)	13.7(62)
IIIb.57	351,012	4,612,700	400.3(95)	18.91(90)	786(27)	27.2(18)	73(13)	2.9(12)	1.20(21)	218(10)	1174(272)	1425(254)
IIIb.58	261,165	4,642,479	24.38(71)	1.09(13)	100.4(20)	2.1(21)	2.64(68)	8.7(26)	0.53(53)	20(12)	135(11)	120(17)
IIIb.59	232,392	4,627,912	1.87(17)	0.086(59)	16.64(56)	15.1(15)	57.5(21)	46.4(44)	1.2(12)	40(15)	153(14)	191(29)
IIIb.60	247,275	4,622,258	86.1(26)	3.95(30)	112.8(40)	5.15(66)	79.9(22)	193.6(48)	9.5(11)	62.8(40)	386(35)	176(14)
IIIb.61	167,689	4,665,570	1.58(24)	0.11(11)	1.32(22)	1.6(16)	0.90(39)	17.6(20)	0.10(10)	22.4(80)	9.8(11)	31.9(83)
IIIb.62	224,746	4,620,987	24.5(11)	1.13(20)	231.8(87)	24.0(19)	23.9(18)	17.0(96)	0.17(10)	43.6(68)	392(21)	163(12)
IIIb.63	208,684	4,662,375	2.70(35)	0.15(10)	12.79(86)	161.8(33)	40.56(87)	16.9(18)	0.16(16)	30.8(96)	125(14)	243(45)
IIIb.64	216,792	4,657,958	34.4(48)	1.71(10)	207.6(56)	33.80(60)	41.9(45)	104.3(39)	0.570(94)	97.1(41)	419(19)	292(20)
IIIb.65	216,829	4,657,901	39.2(19)	2.00(30)	203.7(76)	118.1(68)	120(17)	94.6(58)	2.92(19)	91.8(35)	572(14)	449(17)
IIIb.66	330,043	4,457,698	604(12)	24.16(68)	1216(80)	12.2(11)	76.0(96)	116.9(28)	0.61(43)	27.2(84)	1820(79)	696(36)
IIIb.67	298,038	4,485,193	113.2(48)	5.16(44)	304(11)	11.1(12)	20.0(64)	5.8(22)	0.63(13)	503(18)	458(97)	893(191)
IIIb.68	346,931	4,497,282	92.5(30)	3.70(16)	126.1(51)	5.42(57)	0.92(14)	7.7(10)	0.150(86)	108(13)	219(13)	337(26)
IIIb.69	481,966	4,669,632	0.13(13)	0.15(15)	0.46(15)	0.44(44)	1.0(10)	0.76(76)	0.68(14)	32(16)	3.86(54)	8.1(16)
IIIb.70	456,165	4,735,862	25.9(14)	1.18(26)	42.4(20)	47.6(18)	8.64(52)	2.2(22)	0.160(65)	112(11)	83(11)	191(22)
IIIb.71	465,707	4,709,320	4.86(46)	0.21(11)	5.97(51)	0.98(98)	0.58(58)	1.6(16)	0.25(12)	27(10)	18.6(96)	27(27)
IIIb.72	461,007	4,664,140	12.60(82)	0.58(16)	14.30(89)	1.49(41)	2.04(20)	2.40(80)	1.68(27)	66.8(44)	33.0(50)	95.9(72)
IIIb.73	243,425	4,489,528	1.71(28)	0.16(16)	2.20(32)	0.94(94)	4.20(60)	26.1(25)	0.085(85)	3.0(30)	15.3(2)	89.7(30)
IIIb.74	446,251	4,583,003	15.02(87)	0.68(16)	27.9(13)	3.32(92)	10.16(80)	1.8(18)	0.48(12)	18.4(92)	73(12)	76(42)
IIIb.75	452,099	4,578,258	4.23(42)	0.344(88)	9.41(67)	0.44(12)	0.73(14)	4.84(88)	0.44(12)	50.4(36)	21.9(88)	68(12)
IIIb.76	445,402	4,554,161	18.2(25)	0.86(28)	16.6(28)	1.0(10)	3.48(56)	16.8(23)	1.05(19)	25(10)	48.5(23)	91(16)
IIIb.77	584,294	4,637,211	13.43(99)	0.616(88)	35(10)	1.67(42)	1.84(19)	5.12(96)	0.206(86)	842(32)	71(26)	952(41)
IIIb.78	546,407	4,564,125	14.35(87)	0.66(17)	37.3(17)	2.51(38)	17.45(75)	2.64(68)	0.26(10)	113(16)	44(14)	114(24)
IIIb.79	571,111	4,602,832	26.0(13)	1.25(23)	48.0(21)	2.14(48)	2.14(48)	2.1(21)	0.28(11)	69(11)	41.1(84)	114(18)
IIIb.80	545,960	4,568,696	4.97(48)	0.22(11)	26.3(14)	2.13(78)	1.82(38)	1.5(15)	0.099(65)	32.4(80)	26(12)	43(10)
IIIb.81	496,211	4,626,224	9.8(22)	0.45(10)	13.18(87)	1.1(11)	0.48(48)	2.6(26)	0.099(65)	2.6(26)	26.4(62)	27(16)
IIIb.82	233,090	4,658,195	30.9(20)	1.41(36)	118.8(87)	16.5(11)	40.4(68)	34.6(17)	0.08(21)	65.6(84)	180(11)	225(16)
IIIb.83	238,432	4,654,955	1.40(23)	0.13(13)	3.62(38)	13.57(53)	15.2(60)	3.60(56)	0.32(11)	52.2(30)	33.3(46)	88.6(49)
IIIb.84	213,733	4,663,947	5.57(12)	0.25(24)	34.0(53)	25.1(11)	26.08(40)	51.36(68)	0.09(15)	54.0(84)	104.0(92)	159(13)

Code Sample	UTM X m	UTM Y m	a_{238} mBq/L	a_{235} mBq/L	a_{234} mBq/L	a_{228} mBq/L	a_{226} mBq/L	a_{210} mBq/L	a_{210Po} mBq/L	a_{40} mBq/L	a_{α} mBq/L	a_{β} mBq/L
IIIb.85	212,307	4,633,282	63.0(27)	2.94(35)	543(19)	3.54(33)	34.8(33)	2.60(68)	0.55(13)	17.0(21)	600(39)	109(44)
IIIb.86	266,693	4,603,777	15.06(92)	0.70(18)	35.1(17)	30.2(17)	16.80(68)	4.4(20)	0.125(80)	118(13)	50.8(62)	219(21)
IIIb.87	338,682	4,494,737	298(27)	14.24(48)	598(54)	1.59(33)	40.4(56)	7.00(96)	0.82(12)	23.6(27)	1036(47)	345(21)
IIIb.88	597,836	4,613,992	3.16(76)	0.180(56)	5.5(16)	1.09(49)	0.79(14)	14.28(91)	1.18(20)	41.0(31)	14.2(26)	78.1(66)
IIIb.89	245,737	4,608,545	4.50(43)	0.201(91)	4.16(41)	5.8(11)	15.88(56)	82.2(31)	0.10(10)	142(11)	60(11)	394(23)
IIIb.90	399,702	4,743,949	11.06(73)	0.53(12)	28.0(15)	2.7(10)	0.84(44)	4.7(23)	0.45(13)	154(12)	59.7(78)	168(21)
IIIb.91	458,697	4,711,253	44.0(24)	2.04(28)	38.8(21)	2.20(48)	6.12(24)	4.72(84)	0.185(87)	15.7(24)	89(16)	114(17)
IIIb.92	594,379	4,631,681	0.42(13)	0.10(10)	0.69(15)	1.5(11)	0.92(48)	1.8(18)	0.065(65)	48(10)	6.64(68)	24.0(60)
IIIb.93	463,020	4,730,130	10.89(87)	0.560(76)	15.1(10)	1.40(25)	2.47(17)	1.12(64)	0.257(75)	33.1(28)	57.8(69)	107(34)
IIIb.94	458,696	4,733,763	122.4(44)	5.85(41)	225.3(97)	9.2(12)	38.8(84)	13.4(24)	1.58(19)	256(13)	425(35)	518(29)
IIIb.95	398,562	4,690,380	9.53(72)	0.44(14)	12.75(87)	2.1(10)	0.72(48)	1.8(18)	0.065(65)	310(14)	31.1(64)	376(21)
IIIb.96	225,341	4,709,971	0.23(12)	0.13(13)	0.26(11)	0.77(22)	1.41(15)	27.4(12)	0.075(75)	11.4(22)	5.7(18)	75.8(51)
IIIb.97	541,884	4,553,342	33.8(18)	1.55(25)	141.5(64)	0.55(55)	7.59(51)	2.1(21)	1.00(14)	69(10)	196(11)	157(14)
IIIb.98	463,802	4,579,272	3.84(42)	0.17(10)	8.06(65)	2.90(35)	2.26(17)	5.80(72)	0.060(60)	43.4(29)	43(13)	102(12)
IIIb.99	218,504	4490796	9.50(71)	0.43(14)	9.96(74)	41.7(11)	36.0(40)	21.0(11)	0.065(65)	2.8(21)	47.6(70)	103.5(54)
IIIb.100	292,219	4745082	2.85(37)	0.130(11)	20.9(13)	10.2(11)	10.7(14)	2.4(18)	0.14(14)	172.4(96)	23.4(57)	182(30)
IIIb.101	486,404	4742221	3.58(42)	0.20(11)	5.04(51)	2.36(92)	1.24(48)	1.7(17)	0.126(50)	86(10)	23.1(80)	113(29)
IIIb.102	500,009	4722057	41.3(67)	1.90(13)	46.5(76)	2.65(40)	4.93(26)	6.48(76)	0.328(90)	342.0(68)	122(13)	487(99)
IIIb.103	500,771	4721950	11.49(82)	0.52(15)	17.6(11)	0.90(90)	2.56(48)	2.0(20)	0.311(93)	39.2(96)	45(12)	65(20)
IIIb.104	595,167	4615535	6.94(57)	0.464(60)	22.0(13)	1.62(32)	1.03(15)	1.93(52)	0.277(80)	44.2(25)	43(10)	81(12)
IIIb.105	524,430	4729715	46.0(20)	2.71(20)	41.7(21)	3.00(88)	8.56(48)	3.2(18)	0.74(12)	44.0(72)	129(26)	165(51)
IIIb.106	419,033	4716177	8.77(66)	0.476(56)	13.67(89)	1.46(26)	2.21(15)	0.84(48)	0.355(81)	32.4(20)	24(13)	47(15)
IIIb.107	368,239	4,506,589	57(10)	2.64(32)	111(20)	97.2(38)	22.0(38)	162.8(44)	0.11(11)	83(10)	332(12)	549(28)

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

La caracterización del contenido en radionucleidos naturales de las captaciones de agua subterráneas destinadas al consumo humano de Castilla y León ha permitido tanto obtener una valiosa información sobre la contribución específica a los niveles de radiactividad como evaluar la influencia que tiene el contexto hidrogeológico en la distribución espacial de la radiactividad. La sensibilidad de las técnicas y la optimización de los métodos radiométricos que han sido empleados para la preparación de las fuentes de medida a partir de las muestras de agua recibidas ha permitido determinar con gran precisión concentraciones de actividad que incluso están por debajo de los límites de detección que se establecen en la normativa europea y nacional. Debido a la necesidad de analizar la concentración de actividad del ^{210}Po para la evaluación de la dosis indicativa en las aguas potables, se ha implementado en el laboratorio el procedimiento radioquímico para su medida mediante espectrometría α . Además, la utilización de las técnicas de espectrometría γ de bajo fondo y α para el análisis de los isótopos de uranio, ^{238}U , ^{235}U , y ^{234}U , ha permitido desarrollar un método de análisis combinado que ha mejorado significativamente la calidad de los resultados de concentración de actividad con una reducción de las incertidumbres. Los resultados de ambas técnicas han permitido superar ciertas dificultades en el análisis de actividades. Todo ello ha generado un preciso y extenso inventario radiológico, que además de proporcionar información sobre que radionucleidos son los que mayoritariamente están presentes en las aguas subterráneas de Castilla y León, ha permitido evaluar la capacidad predictiva de los métodos que se utilizan en los programas de vigilancia radiológica en las aguas potables.

Se ha realizado satisfactoriamente la optimización del método de preparación de fuentes con depósito fino, el cual es ampliamente utilizado para la determinación de los índices de concentración de actividad alfa total y beta total, de acuerdo con las características fisicoquímicas de las muestras que se han analizado para la obtención de resultados representativos del contenido radiactivo real de las mismas. De esta manera, se ha conseguido obtener un método fiable que poder implementar en los programas de vigilancia de la radiactividad de las aguas potables. Se ha mejorado de manera muy significativa su capacidad predictiva, hecho que ha llevado a reducir considerablemente tanto el número de casos considerados como falsos positivos, que llevan a abordar análisis más costosos y técnicamente más complejos, como el de falsos negativos, que inducen a obviar tener que hacerlos en aquellas muestras en realidad pueden presentar niveles de radiactividad perjudiciales para la salud. En consecuencia, tras la validación interna y externa del método propuesto, además de incluirse en el catálogo de métodos del Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación de la Universidad de Salamanca que se utilizan para el control de la radiactividad en aguas de los programas de vigilancia, se ha comenzado su implementación en el laboratorio que la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León tiene en su Delegación Territorial en la ciudad de Salamanca.

Dadas las características hidrogeológicas de la Cuenca del Duero que han permitido la aplicación de la técnica de interpolación IDW para la elaboración de mapas de predicción se ha proporcionado una visión general de la distribución espacial del contenido radiológico de las masas de agua que están, de una manera u otra, interconectadas. La mayor presencia de concentraciones de actividad de ^{234}U y ^{238}U corresponde a las aguas que se encuentran en la zona sur de la cuenca. Estos valores, principalmente, están asociados al el flujo de agua subterránea que va desde los márgenes del Sistema Central hacia el cauce del Duero, el cual lixivia el contenido presente en los minerales de los materiales detríticos y cuya composición está altamente influenciada por las rocas ígneas y metamorfozadas del Sistema Central. El uso de las herramientas geoestadísticas implementadas en los SIG ha sido de gran utilidad a la hora de planificar tanto los programas de control como la evaluación de posibles riesgos asociados. Estas herramientas han sido fundamentales para gestionar los datos obtenidos y relacionar su casuística con las variables cualitativas que pueden determinarlos. Para ello, a través del estudio de las relación entre los niveles de radiactividad medidos y las formaciones hidrogeológicas que se extienden en Castilla y León. Los materiales ígneos y metasedimentarios que constituyen las formaciones menos productivas y su influencia en la composición mineralógica de las formaciones detríticas, sobre todo en aquellas que se desarrollan a lo largo de los márgenes suroccidentales de la Cuenca del Duero, tienen un gran impacto en la presencia de mayores niveles de radiactividad, que en muchos casos son debidos principalmente a la contribución mayoritaria de los isótopos de uranio, ^{238}U y ^{234}U . Esto tiene un impacto dierecto sobre los valores del índice de actividad alfa total, pero no sobre la dosis indicativa. Teniendo No obstante, desde el punto de vista sanitario, salvo en casos excepcionales, su contribución no supone riesgos para la salud. Se ha demostrado que en determinadas localizaciones, sobre todo en la zona occidental de la provincia de Salamanca y suroccidental de la provincia de Zamora, la presencia de concentraciones de actividad de ^{210}Pb , ^{228}Ra y ^{226}Ra que debido a su radiotoxicidad, llevan a superar el valor paramétrico de dosis indicativa de 0,1 mSv/año y, por tanto, el consumo de estas aguas puede producir efectos parjudiciales para la salud. La presencia de estos radionucleidos debe ser controlada de manera específica. Desde la perspectiva de la salud pública, solo se ha superado el valor parámetro en 19 de las 429, por lo que la presencia de radiactividad natural en las masas de agua subterránea de Castilla y León destinadas el consumo, salvo en contadas excepciones, no supone riesgos para la salud. Teniendo todo ello en cuenta, se ha llegado a la conclusión de que podrían establecerse niveles de cribado provisionales en función de las formaciones hidrogeológicas y evaluar ultreriormente si son adecuados para detectar casos positivos, es decir, aquellos que presenten valores mayores a 0,1 mSv/año. Los datos obtenidos aportan una base sólida sobre la que articular la planificación espacial de los programas de control en búsqueda de las soluciones más eficaces que garanticen el control sostenible y seguro para la población de la radiactividad natural en el agua de consumo.

ANEXO



Revisiting methods for the assessment of naturally-occurring radioactivity in drinking water

D. Borrego-Alonso^{*}, B. Quintana, J.C. Lozano

Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Departamento de Física Fundamental, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Gross α activity
Gross β activity
Drinking water
Naturally-occurring radioactivity
Monitoring
ISO 10704:2019
ISO 11704:2018
51/2013/EURATOM

ABSTRACT

A comprehensive radioactivity characterisation of Castilla y León (Spain) groundwater intakes intended for human consumption is addressed between 2017 and 2021. This study responds to the radiological requirements stated in the European Council Directive 51/2013/EURATOM concerning drinking water for public health. Given that the gross α - and gross β -activity determination is used as a screening strategy for water radioactivity monitoring, the reliability of the thin-source deposit method (ISO 10704, 2019) has been improved to achieve representative values of the total activity coming from α - and β -particle emitters in the samples. More than 400 groundwater samples have been considered for this purpose, analysing their $^{238,235,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb , and ^{210}Po activity concentrations, which are needed for the indicative dose assessment. These results, considered reference activity values, are compared with the gross α - and gross β -activities determined by the different procedure approaches. Ultimately, the results of the liquid scintillation counting method (ISO 11704, 2018) are also used to validate the optimised method.

1. Introduction

Groundwater provides almost 50% of the drinking water supply worldwide, and in the case of the European Union meets the demand of 310 million people (United Nations, 2022). In Castilla y León, the largest region of southern Europe, more than 43% of inhabitants live in rural areas, where groundwater wells often constitute the main supply for domestic consumption and, in many cases, meet the demand for agriculture irrigation and livestock farming. The naturally-occurring radioactivity levels in groundwaters primarily come from ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th disintegration chains, as well as ^4K , and their concentrations are related to the mineralogical composition of bedrock as well as the physicochemical properties of the flowing water. It is therefore essential to ensure groundwater radioactivity content does not involve risks to human health.

The European Council Directive 51/2013/EURATOM, and their transposition into the Spanish regulatory framework (RD 314/2016), establishes the radiological quality requirements for drinking waters, including the recommendations about the parametric values and methods for monitoring radioactive substances. In this context, the specific determination of $^{238,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations is necessary for the indicative dose (ID) assessment.

However, when the water supply has already been radiologically characterised, a screening strategy based on the gross α and gross β activities (hereinafter referred to as a_α and a_β) can be adopted for monitoring the water radioactivity, avoiding in this way a needless huge number of specific radionuclide analysis. When following this monitoring strategy, the screening levels recommended for a_α and a_β are 0.1 and 1.0 Bq/L, respectively. If both or one of two particular screening levels are exceeded, then the specific radionuclides analysis is required for the ID calculation. This fact highlights the key role of a_α and a_β measurements and, thus, it is critical that the methods used in these determinations provide reliable and representative results to ensure efficient decision-making by the authority. This screening strategy presents some important advantages: minimises the number of specific analyses and is more affordable in terms of budget and technical resources.

Nonetheless, the methods used for the a_α and a_β determinations are often not exempt from technical drawbacks that, when it is not properly approached and solved, yield non-representative results concerning the real naturally-occurring radioactivity levels of the drinking water samples. Therefore, this may lead authorities to take wrong decisions giving rise to unnecessary extra costs. The lack of reliability of these methods has been reported for instance in interlaboratory comparisons managed by the European Commission Joint Research Centre (Jobbágy et al.,

^{*} Corresponding author.

E-mail address: davidin@usal.es (D. Borrego-Alonso).

2015), emphasising the need to improve the methods already stated and followed in many routine laboratories. Two straightforward methods are mainly used. Due to its simplicity and rapid source preparation, the most extensively implemented in laboratories is the thin-source deposit method (ISO 10704, 2019). From now on this method is referred to as TSD-PC. A water sample aliquot is evaporated to total dryness producing a residue mass on the planchet. After preparation, the source deposited is directly measured in a proportional counter. In this method for efficiency calculation, synthetic theoretical sources are frequently prepared to build theoretical efficiency versus residue mass curves, which are spiked with artificial radionuclide standards such as ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{90}Sr or ^{137}Cs (Ruano Sánchez et al., 2013; Corbacho et al., 2016). However, their emission energy range does not match the naturally-occurring ones. A remark to take into account when dealing with the TSD-PC method is the significant influence of the physicochemical properties of the source and the energy of the particles emitted by the radionuclides in the water samples. Therefore, the choice of standard and matrices for efficiency calibration become a key point. Another method available to obtain a_α and a_β is liquid scintillation counting (LSC), which allows for a rapid and easily determination (Todorovic et al., 2012). The effortless source preparation is based on the mixing of a volume sample given in a vial containing a specific amount of the scintillation cocktail for direct measurement (ISO 11704, 2018). Although this method is less particle energy dependent than the TSD-PC, low-level measurements require an ultra-low background scintillator spectrometer which is only affordable for laboratories mainly devoted to low-level measurements with a wealth of experience.

On this basis, the main objective of this work is to improve the suitability of a_α and a_β determination methods to achieve reliable, comparable and representative results of the natural radioactivity content in waters intended for human consumption. From 2017 to the present, in the framework of the research project promoted by the General Directorate of Public Health of Junta de Castilla y León, we have determined the activity concentration of the $^{238,235,234}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb , ^{210}Po and ^4K as well as the a_α and a_β values of the analysed groundwater intakes from Castilla y León region (Spain). Besides the ID assessment, the specific radionuclide determination allowed us a precise knowledge of the total α - and β -emitter contributing to a_α and a_β in the samples analysed, which provides a reference value to compare the reliability of the a_α and a_β determinations by the TSD-PC and LSC methods. Especially, the TSD-PC has been fine-tuned, paying careful attention to the source preparation procedure and the efficiency calculation for each sample. In a previous contribution (Borrego et al., 2019) the suitability of the most widely used artificial radionuclide standards, ^{241}Am and ^{90}Sr , was tested for the efficiency assessment. Then, a systematic efficiency overestimation was observed, amounting on average to $\bar{p}\alpha = 34.9(55)\%$ and $\bar{p}\beta = 38.2(45)\%$, providing non-representative a_α and a_β results for natural drinking waters. This fact leads us to discard the use of these standards, concluding that the efficiency assessment needs to be performed using radionuclide reference solutions whose energies are comprised in the particle energy range of the radionuclides mainly presented in the groundwaters and needed for the ID determination. In this work, our efforts were also focused on the suitability of some natural radionuclides standards such as ^{210}Pb and natural uranium ($^{\text{nat}}\text{U}$).

The present manuscript is described in the following sections. First, in Section 2 materials and methods are detailed, the water samples are described as well as the techniques performed for the radiological characterisation and the determination method optimised used as a screening strategy. Results and discussion are given in Section 3, which includes the outcomes from the different TSD-PC procedure approach as well as the optimised TSD-PC method compared with the total α - and β -emitting radionuclides activity. Eventually, to a lesser extent, a set of samples were selected for evaluating the suitability of the LSC method in these types of samples and, in addition, for validating the reliability of the a_α and a_β from the TSD-PC method proposed.

2. Materials and methods

2.1. Study area and sampling

Castilla y León is located in the NW of the Iberian Peninsula, extending throughout 94,225 km² and with a population of more than 2.3 million inhabitants. The region bedrock is formed by a large variety of lithologies (granites, shales, limestones, sandstones, etc.) that define the hydrogeological properties controlling the mobilisation of radionuclides from mineral-bearing to groundwater.

A total of 430 water samples have been gathered by the Pharmaceutical official service of the General Directorate of Public Health of JCYL and then analysed in our laboratory between 2017 and 2021. The distribution of the georeferenced sampling points of the whole analysed samples is shown in Fig. 1. Samples came from groundwater intakes intended for human consumption which are often placed in the vicinity of urban areas and countryside villages. At each sampling point, 30 L raw volumes were collected in polyethylene vessels from the water supply. Once samples were received in our laboratory, previously to the acidification pretreatment, calibrated Hannah multiparameter equipment was used to measure their electrical conductivity (σ). Immediately after this measurement, 1 mL/L of analytical grade 70% HNO₃ is added for the proper conservation of the water samples.

Furthermore, drinking water samples corresponding to the PT exercises managed in 2018 by the International Atomic Reference Material Agency (IARMA-069, -070, -071, -072, -073, -074) and during 2019 by Consejo de Seguridad Nuclear (CSN-2019) and the European Commission Joint Research Centre (JRC-GAB1 and JRC-GAB2) were used to test the reliability of the TSD-PC method implemented in our laboratory.

2.2. Low-level γ -ray and α -particle spectrometries

The low-level background γ -ray spectrometry was chosen as the first step in the activity determination of the radionuclides present in the samples. For it, 25 L water aliquots were directly evaporated up to 50 mL and then transferred to a PTE baker. Measurements were performed with two low-level-background γ -ray spectrometers with high-purity Ge (HPGe), a Canberra BEGe and REGe detectors. BEGe is a coaxial p-type HPGe crystal of broad-energy range with an active volume of 117 cm³. Its relative energy peak efficiency at 1332 keV is 50% and nominal resolutions at 122 and 1332 keV are 0.75 and 2.20 keV respectively. REGe is an n-type HPGe crystal with an active volume of 59 cm³. Its relative peak efficiency at 1332 keV is 22.60% and nominal resolutions at 122 and 1332 keV are 0.842 and 1.79 keV, respectively. The data acquisition is done with coupled electronics consisting of an integrated module CANBERRA DSA1000 model including a 16 K multichannel analyser. The measurement times ranged between 2.5·10⁵ and 4.5·10⁵ s. For efficiency calibration, both Monte Carlo (MC) simulation (García-Talavera et al., 2000) and experimental methods (Daza et al., 2001) were used. MC simulations were computed for the BEGe detector using the Geant4 toolkit, which friendly enabled the implementation of the experimental conditions, including the specific source characteristics (water chemical composition, density and source volume). Experimental efficiency curves versus energy were performed for the REGe detector. Standard calibration sources were prepared from the water samples of interest using the same procedure as explained above. For every curve, at least two water sources with similar densities were selected to be spiked with 1 mL multigamma reference solution (CT/170133/17/0519, AREVA) and also with 1 mL ^{210}Pb reference solution (P4575/LMRI/RN/2952, CIEMAT), respectively.

The acquired γ -spectra analysis was performed using the Gamma-Line Expert Analyser, GALEA, developed in our laboratory mainly for the analysis of the spectra shaped by the natural radionuclide emissions (Quintana et al., 2018). It included the algorithm COSPAJ for the full continuum spectra fitting (Quintana and Fernández, 1998). A genetic algorithm was also included that provided the best peak fit, even in

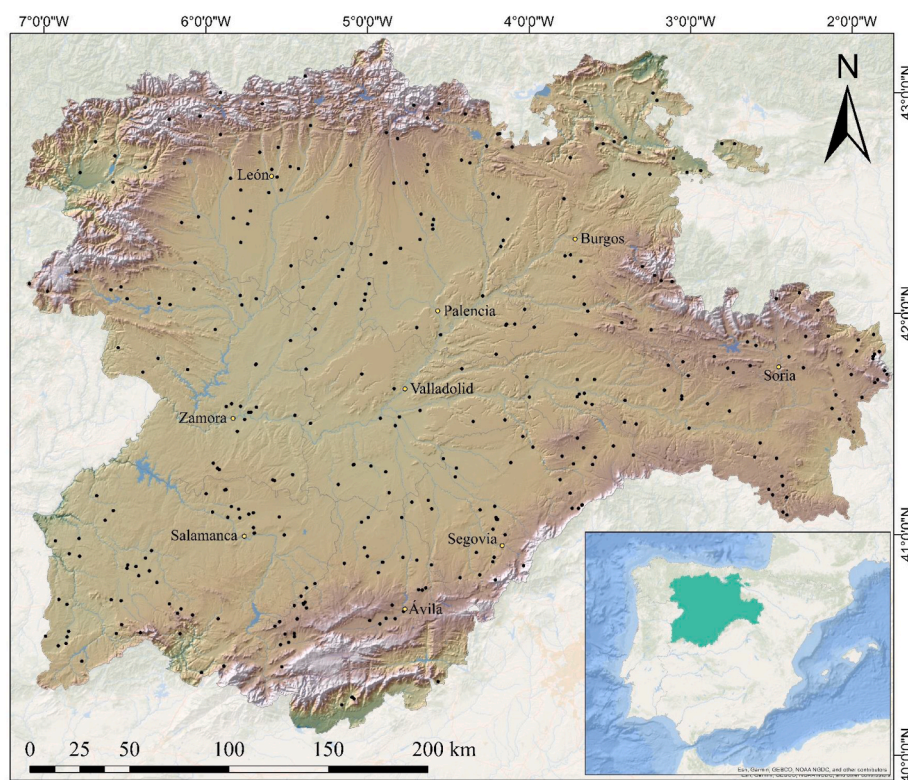


Fig. 1. Location of the analysed groundwater intakes of Castilla y León (Spain).

multiplets with more than three peaks. The γ -ray emission energies and probabilities were taken from the Nuclide-Lara Library (LNHB, 2020). The activity of ^{210}Pb was calculated with its γ -ray emission at 46.539 keV. When evaluating ^{226}Ra , which emitted at an energy of 186.211 keV, the deconvolution made for ^{235}U at 185.72 keV is used. Secular equilibrium between ^{226}Ra and its descendants, ^{214}Pb and ^{214}Bi , which generally only occurs in low activity concentrations, its activity could be also calculated with the emissions of its daughters. For the ^{228}Ra activity assessment, the daughter emissions of ^{228}Ac at 911.196 and 968.96 keV were used. The MDA for ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{228}Ra ranges from 0.56 to 12.0 mBq/L for ^{210}Pb , from 0.06 to 14.7 mBq/L for ^{226}Ra , and from 0.05 to 9.8 mBq/L for ^{228}Ra .

Secular equilibrium among ^{238}U and their descendants is checked by using the 63.3, 92.38 and 92.8 keV full energy peaks for ^{234}Th , and $^{234\text{m}}\text{Pa}$ emission at 1001.03 keV analysed in the γ -spectra. Therefore, in sources with a high ^{238}U activity, the secular equilibrium between ^{238}U and ^{234}Th may also be checked directly by using the energy emission of ^{238}U at 49.55 keV. For ^{235}U activity determination, emissions at 185.72, 143.767 and 163.356 keV peaks were deconvoluted due to the interferences of ^{223}Ra and ^{226}Ra emissions. The activity of ^{235}U is frequently worse determined using α -spectrometry consequence of the overlapping of the ^{235}U peak with the ^{238}U peak tail, highly dependent on the α -sources quality. The low intensity of both ^{234}U direct emissions at 53.2 keV, which is highly overlapped with the ^{214}Pb emission at 53.23 keV, and at 120.9 keV often leads to non-quantitative activity determinations, which makes the α spectrometry technique necessary.

The $^{238,235,234}\text{U}$ activity concentrations were also measured using α -particle spectrometry when their activities were below the detection limit of the γ -ray spectrometry. For source preparation, the radiochemical separation procedure involves the sequential extraction using UTEVA resin (Triskem) of purified uranium eluate and the electrodeposition onto stainless steel discs at 1.8 A for 1 h time duration (Hallstadius, 1984). Previously, 0.5 L aliquots taken from the water samples were filtered and spiked with ^{232}U standard solution (P4866/LMRI/RN/3050, CIEMAT). Before measurement, sources were

covered with a thin VYNS film, a mixture of 85% polyvinyl-chloride (PVC) and polyvinyl-acetate (PVA), to protect the detector from contamination by back-scattered nuclei.

The method used for ^{210}Po determination is based on coprecipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and auto-deposition onto a 25.4 mm diameter silver disc for 4 h at 60 °C (Flynn, 1968). Once 1 L aliquot taken from each sample was filtered, it spiked with a ^{209}Po standard solution (SRM-4326a, AREVA). Before measurement, sources were also covered with the thin VYNS film.

The α -particle spectrometry sources were measured using PIPS semiconductor detectors of 450 mm² active area housed in an Ensemble Spectrometer with Alpha-Duo Modules (Ortec). Spectra and hardware are managed by the MCA Maestro Emulator and the suite Alpha-Vision both by Ortec. Radiochemical yields, estimated from tracer assessment and the calibrated chamber efficiency, were in the range of 80–100%. Measurement times for the determination of radionuclide concentrations and background were $2.5 \cdot 10^5$ s. The background counting rates ranged from $2.4 \cdot 10^{-4}$ to $4.8 \cdot 10^{-4}$ cpm.

2.3. Determination of a_α and a_β by using the TSD-PC method

The TSD-PC method implemented was upgraded in several steps, but all of them share some common characteristics. Six sources are prepared from each water sample for simultaneous a_α and a_β analysis. Starting from suitable volumes, aliquots were soft evaporated below 85 °C up to ~10 mL and then transferred to nine-ridge stainless steel planchets. The complete dryness was finished in an infrared-lamp exposure at ~50 °C for 2 h time duration, producing a thin and homogeneous residue directly on the rippled planchet. Sources were stored in a desiccator for 24 h and then measured for activity determination. To use matrix-matched sources for efficiency calibration, one of the replicas was spiked with the standard solution, avoiding the effect on the efficiency of sample composition changes between the standard source and the source of interest. The radionuclide standard solutions were chosen considering the similarity between its energy emission range with the

one of α - and β -particle emitters considered for the ID determination. The main emission energies of the standard solutions used in this work for efficiency calibration are summarised in Table 1 and Table 2.

In the first approach referred to as TSD-PC₁, aliquot volumes were set to 100 mL from every sample to carry out the evaporation to dryness procedure described above. Four replicas were prepared for each sample: three of them were used for activity determination to test so the repeatability of the evaporation procedure. The fourth replica prepared was spiked with ²¹⁰Pb standard solution (P4575/LMRI/RN/2952, CIEMAT) for the efficiency assessment of the α - and β -particle counting.

Given the high sensibility of the TSD-PC method to the source thickness, in the second approach referred to as TSD-PC₂, aliquot volumes were adjusted according to the water σ with the purpose to obtain residue masses in a range that does not change significantly the range of the different α - and β -particles emitted by the radionuclides embedded in the sources. Therefore, the first step in calculating aliquot volumes is to state a targeted residue mass (m_r). For this, the ranges of α -particle were computed with the SRIM-2013 software (Ziegler et al., 2010; Ziegler, 2019) for a Na₂CO₃ matrix with a density $\rho = 1.8$ g/cm³, source area $A = 26$ cm² and α -particle energy $E_\alpha = 4198(3)$ keV, which corresponds to the most probable ²³⁸U α -particle emission, $I = 77.54(50)\%$. In order to perform the SRIM-2013 simulation of the particle transmission across the source, energy losses of 15% and 20% were considered. The obtained linear ranges varied between 6.17 and 8.23 μ m, which corresponds to an m_r range from 28.9 to 38.5 mg, respectively. Then, the second step is to calculate the aliquot volume of a given sample that generates a residue mass after evaporation to dryness corresponding to the targeted m_r . As shown in Fig. 2, residue masses per unit volume obtained from the evaporation of 100 mL aliquots from 80 water samples behaves linearly versus their measured σ . Therefore a linear fit to data was performed by the least-squares method to obtain a quantitative relation between both magnitudes. The linear fit is given by the function, $\frac{m_r}{V} = a_r \cdot \sigma + b_r$, and the resulting parameters are $a_r = 10.54(34) \cdot 10^{-4}$ and $b_r = 1.15(26)$. R² were 0.9224, which means that the results are not quantitative but fit to purpose. From this equation sample volumes of a given σ that produces $m_r \sim 30$ mg, can be calculated using the following equation:

$$V = \frac{m_r}{a_r \cdot \sigma + b_r}$$

where m_r is the targeted mass of 30 mg and a_r and b_r are the parameter obtained in the fit.

From now on, this will be the followed protocol to select the proper aliquot volume for each water sample. The efficiency calibration in TSD-PC₂ was also performed by spiking with ²¹⁰Pb. At this point, for the third approach (TSD-PC₃), the ²¹⁰Pb standard solution was replaced by the ^{nat}U one (P560/LM/RN/3756, CIEMAT).

A set of sixteen samples were selected, referred to as DW001, DW002, ..., DW016, to compare the suitability of the three different approaches and to determine the most proper for these types of samples. In previous work, we have determined the influence of the β -to- α crosstalk ($ct_{\beta\alpha}$) and values lower than 1% was obtained which can be

Table 1

Main emission energies (E) and intensities (I) of α -particle emitter of the standard solutions used in this work (IAEA, 2022).

Radionuclide	E (keV)	I (%)
²¹⁰ Po	5304.33(7)	100
²³³ U	4824.2(12)	84.3(6)
	4783.5(12)	13.2(2)
²³⁴ U	4774.6(14)	71.38(16)
	4722.4(14)	28.42(9)
²³⁸ U	4198(3)	79(3)
	4151(5)	21(3)
²⁴¹ Am	5485.56(12)	84.8(5)
	5442.80(12)	13.1(3)

Table 2

Maximum (E_{\max}) and averaged (E_{avg}) energies as well as intensities (I) of β -particle emitter of the standard solutions used in this work (IAEA, 2022).

Radionuclide	E_{\max} (keV)	E_{avg} (keV)	I (%)
⁹⁰ Sr	545.9(14)	195.7(5)	100
⁹⁰ Y	2278.7(16)	932.4(7)	99.9885(14)
²¹⁰ Bi	1161.5(15)	389.0(4)	100
²¹⁰ Pb	17.0(5)	4.16(13)	84(3)
	63.5(5)	16.16(13)	16(3)
²³⁴ Th	198.5(15)	53.6(9)	78(2)
	106(10)	27.8(9)	14(2)
	105(10)	27.7(9)	6.4(9)
^{234m} Pa	2290(20)	820.5(17)	97.57(4)

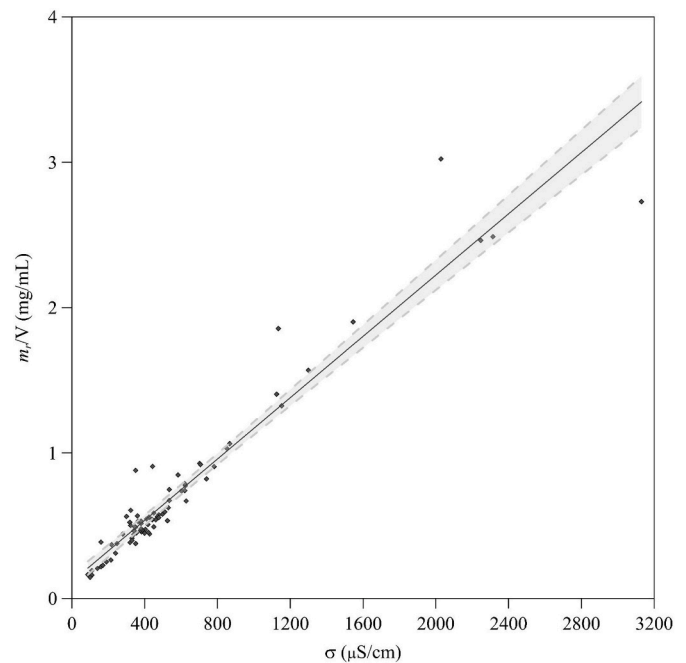


Fig. 2. Linear correlation between the residue mass (m_r), obtained given a constant aliquot volume (V), in mg/mL, and the electrical conductivity (σ). The least-square regression fitting is used to calculate the proper V to obtain the m_r stated as the targeted source deposit. Shaded areas correspond to a 95% confidence interval.

neglected. To evaluate the α -to- β crosstalk ($ct_{\alpha\beta}$), we did not use the ²⁴¹Am standard because its high α -particle energy led to an over-estimated value, which was $\overline{ct}_{\alpha\beta} = 39.1(16)\%$. Even though α -radionuclide standard solutions such as ²³³U or ²³⁶U, with similar ²³⁴U and ²³⁸U α -particle emission energies, may be used for a proper $ct_{\alpha\beta}$ assessment in these water samples, a procedure which temporally provides an α -pure ^{nat}U standard solution was used. The rapid radiochemical separation is based on the precipitation of Th(IV) as fluoride with the addition of Nd³⁺ in excess and HF 48% while stirring in cold, once the oxidation state of U(VI) was ensured by adding H₂O₂. U(VI) remains dissolved in these conditions. The resulting solution was filtered to retain ²³⁴Th on the 0.1 μ m PP Resolve Filter (Eichrom, USA), preconditioned with 80% ethanol before use. ²³⁴Th and ²³⁴Pa grew in the separated uranium, but counting sources are measured in an elapsed time of only 8 h after preparation, so the β -counting increase (<1% in the β window) may be considered negligible. Then, a fifth replica was prepared and spiked with this solution for crosstalk assessment for each sample. Following this procedure, the mean crosstalk correction applied was $\overline{ct}_{\alpha\beta} = 26.64(43)$.

Measurements were performed in a low-background gas-flow proportional counter model LB770, from Berthold Technologies. This equipment enables simultaneous discrimination of α - and β -particle

pulses which are acquired in two different windows. Sources deposited in the rippled stainless-steel planchets were placed in the ten 2π -solid-angle ionisation chambers and fluxed with a 90% argon and 10% methane gas mixture (P-10). The sources of interest and the spiked ones were measured during $1.8 \cdot 10^5$ and $3.6 \cdot 10^3$ s, respectively. Measurement time for the monthly background determination was $6.0 \cdot 10^5$ s. The underground location of the counting setup, the anticoincidence guard detector and the passive shielding based on thick-lead blocks ensured a low background, which became 0.02 and 0.35 cpm for the α and β windows, respectively.

2.4. Determination of a_α and a_β by using the LSC method

Fifteen samples collected during the 2021 campaign, listed in Table 6 and Table 7, were selected to determine the a_α and a_β based on the LSC method according to the ISO 11704 (2018) standard. The results enable us to test the reliability of the a_α and a_β values provided by the TSD-PC method implemented in our laboratory.

For source preparation, the pretreated samples were heated at 80°C while stirring for 30 min in a cover baker to remove ^{222}Rn . An 8 ml aliquot volume was transferred into 20 mL PTE vials and, then, mixed with 12 mL of water-miscible scintillation cocktail UltimaGold AB by PerkinElmer. Background checking was performed by preparing a vial with an 8:12 vol ratio of scintillation cocktail and Milli-Q water from Elix® Advantage System (14.9 M Ω cm at 22.8°C and TOC <30 ng/mL), which was previously acidified with analytical grade HNO_3 70% 1 mL/L to ensure the same pH conditions as the drinking water sources.

Scintillation vials were measured immediately after sources were prepared in an ultra-low background scintillation spectrometer, model Quantulus 1220™ (PerkinElmer). The α and β windows comprised channels 150 to 1024. The anticoincidence active shielding and underground location resulted in reduced background countings of 0.125 and 2.23 cpm for the α - and β -particle windows, respectively. Spiked samples were measured for 3600 s, while each source of interest was measured for $6 \cdot 10^4$ s. Background counting times were $9 \cdot 10^4$ s.

A pulse shape analysis, whose parameter is referred to as PSA, splits the full spectrum in two, one for the α -particles and the other for the β -ones, according to the different rise times of the pulses induced by both particles. PSA values were optimised by measuring two different scintillation vials, one of them spiked with reference solutions of ^{233}U (P5460/LMRI/RN/3570, CIEMAT) and ^{90}Sr (P5804/LMRI/RN/3864, CIEMAT). The optimum PSA was found to be 60. Efficiencies were determined for each sample by measuring two vials prepared with the

Table 6

Student statistic values t_1 , t_2 and t_3 were obtained by comparison between gross α -activity (a_α) results from the TSD-PC method and their reference values (Σ_α), between the LSC method and Σ_α , and the same but between the a_α values obtained by using the TSD-PC method and the LSC one, respectively, all corresponding to samples with the main content of natural uranium.

Sample	t_1	t_2	t_3	Σ_α mBq/L	a_α (TSD-PC) mBq/L	a_α (LSC) mBq/L
DW348	0.76	0.87	0.31	3481(84)	$3.59(20) \cdot 10^3$	$3.66(18) \cdot 10^3$
DW351	0.19	0.25	0.31	192.7(91)	196(15)	182(42)
DW358	0.42	0.47	0.66	645(20)	629(32)	678(67)
DW362	1.18	0.21	1.91	386(33)	340(21)	398(45)
DW363	0.47	0.78	1.11	283(26)	269(16)	327(50)
DW376	0.27	0.81	0.57	118.8(37)	114(17)	95(29)
DW379	1.71	1.82	1.01	477(14)	556(44)	$0.67(11) \cdot 10^3$
DW380	1.54	2.70	1.70	224(29)	279(21)	353(38)
DW385	0.12	0.01	0.07	160.4(52)	157(25)	160(28)
DW395	0.02	0.67	0.68	230(27)	229(29)	267(48)
DW396	0.25	0.79	0.24	330.7(83)	353(89)	378(59)
DW397	0.66	1.37	0.41	739(65)	817(98)	865(65)
DW408	0.86	0.58	0.17	234(33)	267(20)	261(32)
DW410	0.74	0.73	0.19	$2.10(11) \cdot 10^3$	$2.26(18) \cdot 10^3$	$2.22(12) \cdot 10^3$
DW428	0.15	1.16	1.19	102.0(80)	100(11)	138(30)

Table 7

Student statistic values t_1 , t_2 and t_3 were obtained by comparison between gross β -activity (a_β) results from the TSD-PC method and their reference values (Σ_β), between the LSC method and Σ_β , and the same but between the a_β values obtained by using the TSD-PC method and the LSC one, respectively, all corresponding to samples with the main content of natural uranium.

Sample	t_1	t_2	t_3	Σ_β mBq/L	a_β (TSD-PC) mBq/L	a_β (LSC) mBq/L
DW348	2.47	0.60	0.53	3007(68)	$3.32(11) \cdot 10^3$	$3.17(26) \cdot 10^3$
DW351	0.30	0.61	0.55	213.0(92)	218(14)	268(89)
DW358	0.10	0.63	0.48	151.8(44)	157(53)	205(85)
DW362	0.64	0.92	0.48	281.6(61)	226(87)	$0.38(10) \cdot 10^3$
DW363	1.45	1.31	0.66	212(17)	266(33)	327(86)
DW376	0.13	1.57	1.44	325(12)	329(28)	443(74)
DW379	0.28	1.05	0.70	752(20)	767(50)	826(68)
DW380	2.73	1.37	0.63	314(14)	385(22)	447(96)
DW385	0.61	0.52	0.74	157.8(49)	138(22)	191(64)
DW395	0.64	1.72	0.95	243(12)	288(69)	394(87)
DW396	0.36	1.61	1.43	344.6(90)	360(42)	$0.55(13) \cdot 10^3$
DW397	1.14	1.38	1.68	887(16)	839(39)	$1.08(14) \cdot 10^3$
DW408	1.32	0.11	0.65	183(24)	138(24)	192(80)
DW410	8.46	0.55	2.03	927(18)	596(35)	$1.05(22) \cdot 10^3$
DW428	0.46	0.75	0.57	101.0(40)	110(19)	146(60)

same sample matrix but spiked with ^{233}U and ^{90}Sr standard radionuclide solutions. Furthermore, the scintillations counting from the interactions of α - and β -particles with the primary scintillator ^{233}U - and ^{90}Sr -spiked sources provide $ct_{\alpha\beta}$ and $ct_{\beta\alpha}$, respectively, for each water sample. The quenching-indicating parameter SQP(E), which was measured by the external ^{152}Eu source, was kept constant for every set of sources prepared with the same water matrices, one of interest and the standard ones, thus quenching corrections were not required.

3. Results

Activity concentrations of the natural radionuclides involved in the ID assessment were obtained for the whole set of drinking water samples. As a gaussian behaviour was not expected, the experimental dataset corresponding to each radionuclide was statistically characterised through its median and 25% and 75% percentile values, as shown in Fig. 3. As can be seen in Figs. 3, ^{234}U and ^{238}U are the radionuclides that contribute to a larger extent to the a_α . In all the analyses performed, the secular equilibrium between ^{238}U and their long-lived progenies ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$ was fulfilled, becoming both radionuclides the main β emitters together with ^4K .

Total α - and β -particle activities, Σ_α and Σ_β , respectively, were calculated as the sum of all the radionuclide activity concentrations determined, so becoming the reference values for the a_α and a_β for each drinking water sample. The radionuclides considered were ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra and ^{210}Po for Σ_α and ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^4K for Σ_β .

3.1. Optimisation of the TSD-PC method

The ranges of m_r , α -particle efficiency (ϵ_α) and β -particle efficiency (ϵ_β) resulting from the three TSD-PC approaches are given in Table 3, showing high variability in the m_r values for the TSD-PC₁ and, consequently, in ϵ_α and ϵ_β . This is due to the impact that m_r has on ϵ_α and ϵ_β reinforces the need to state in the preparation procedure a constant m_r instead of a constant aliquot volume as a starting point. Thus, in the TSD-PC₂ and TSD-PC₃ approaches, the step forward to improve the method was to state a targeted $m_r = 30$ mg. To achieve this m_r value, the linear relation between the drinking water σ and the m_r is used to obtain the aliquot volume that must be evaporated, given in Fig. 2. The aliquot volumes ranged from 20 to 250 mL pointing out the wide variability in the physicochemical composition of the samples. As can be checked in Table 3, the thinner source deposit resulting from the lower m_r values,

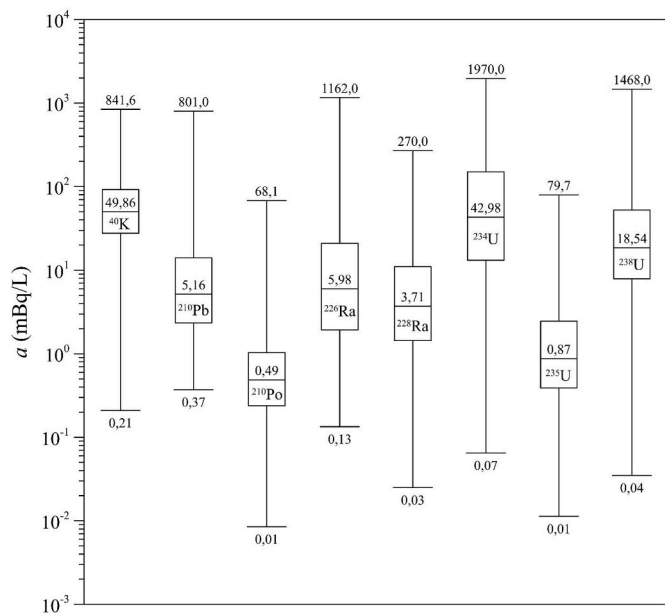


Fig. 3. Activity concentration of the main natural radionuclides analysed. The lower and upper box edges represent the 25% and 75% percentile, respectively. The central box line represents the median. Whiskers correspond to the minimum and maximum activity concentrations. The recommended a_α and a_β screening levels in the Spanish regulatory framework (RD 314/2016) are represented by the red and blue lines, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Minimum and maximum residue masses (m_r), as well as the minimum and maximum α and β efficiency values (ϵ_α and ϵ_β , respectively) obtained from the three TSD-PC methodological approaches.

Approach	m_r (mg)		ϵ_α (%)		ϵ_β (%)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
TSD-PC ₁	37.4 (10)	312.1 (10)	2.13(12)	23.35 (58)	13.62 (54)	28.55 (78)
TSD-PC ₂	27.5 (10)	38.5(10)	14.13 (39)	37.42 (69)	20.09 (38)	26.31 (61)
TSD-PC ₃	27.5 (10)	38.5(10)	6.04(21)	14.40 (35)	26.33 (68)	33.78 (62)

led to an increase in ϵ_α and ϵ_β in the TSD-PC₂. Despite that in both procedures the stated m_r was constant, in the TSD-PC₃ the ϵ_α values were lower than in the TSD-PC₂. This is largely due to the higher α -particle energy emission of ²¹⁰Po, which is in secular equilibrium with the ²¹⁰Pb and ²¹⁰Bi in the used standard solution, than the main natural uranium one, as shown in Table 1. However, the range of ϵ_β values from the TSD-PC₃ increased, varying from 26.33(68) % to 33.78(62)%, caused by the difference between the β -particle emission energies of the radionuclides contained in the ²¹⁰Pb and ^{nat}U standard solutions, given in Table 2. Given the residue characteristics influence such as the mass and the chemical composition have on the obtained efficiencies, is critical to ensure a thin and homogeneous source deposit, thus establishing a constant m_r constitutes appropriate implementation of the preparation procedure.

Furthermore, to test the reliability of these different procedure approaches, $a\alpha$ versus $\Sigma\alpha$ and $a\beta$ versus $\Sigma\beta$ were plotted in Fig. 4. The results from TSD-PC₁ provide $a\alpha/\Sigma\alpha$ and $a\beta/\Sigma\beta$ sets that are far to match with the line defined by $a = \Sigma$, being on average 0.586(55) and 0.742 (37), respectively. This fact implies an important lack of reliability in the results provided from this approach for the whole dataset, especially in the case of $a\alpha$, where the mean deviation regarding their respective reference α activity, $\Sigma\alpha$, were $\bar{p}\alpha = -63.24\%$. Although in the TSD-PC₂ procedure the thinner source deposits provide a lower variability in the efficiency ranges, both mean activity ratios continue far from the ideal situation, 0.504(41) and 1.253(60), respectively, displaying inaccurate $a\alpha$ and $a\beta$ results. It is noteworthy that even though TSD-PC₂ reduces the mean deviation for α activity $\bar{p}\alpha = 47.39\%$, it kept being significant, while for the case of β activity, $\bar{p}\beta$ increased from -3.34% obtained in the TSD-PC₁ to -25.85% corresponding to this second approach. This fact pointed out that the results provided are insufficiently representative of the real radioactivity content of the studied samples, which may call into question the suitability of the ²¹⁰Pb standard for the efficiency assessment. Finally, as can be seen in Table 4, the results from TSD-PC₃ showed a conspicuous improvement in the representativeness of both determinations given the mean α and β activity ratios, 1.021(23) and 1.008(22), respectively. The similarity between the energies of the standard solutions used for efficiency assessment and the main α - and β -particle emission energies of the radionuclides contributed to the ID calculation, ensures to provide $a\alpha$ and $a\beta$ results that are representative of the radioactivity content in the water samples, in comparison with the other ones as plotted in Fig. 4, and reducing the deviation between both activity values, $\bar{p}\alpha = -2.54\%$ and $\bar{p}\beta = -1.05\%$.

Results from the different TSD-PC approaches pointed out that the reliability of the method is highly influenced by the physicochemical properties of the source deposit and the choice of the standard solution for the efficiency assessment. It may suppose a decisive issue when a_α and a_β determinations are used as a screening strategy for radioactivity

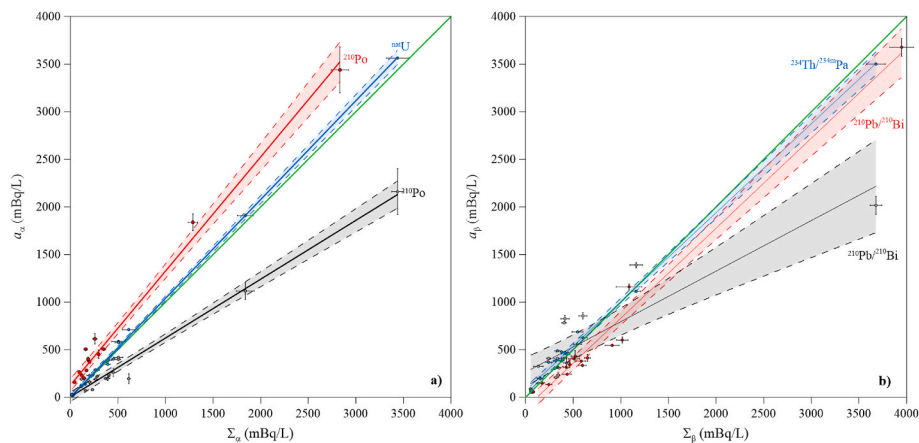


Fig. 4. Comparison of the reliability of the TSD-PC approaches, a) for α activities and b) for β ones. Black, red and blue lines represent the activity results from the TSD-PC₁, TSD-PC₂ and TSD-PC₃, respectively, versus their reference values. Error bars of the experimental data are given for 1σ . Shaded areas correspond to a 95% confidence interval. The green $a = \Sigma$ line represents the ideal situation which corresponds to the perfect match a_α and a_β with their respective reference values, Σ_α and Σ_β . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 4

Gross α - and gross β -activity results (a_α, a_β) were obtained for samples DW001 to DW016 by using the ^{235}U standard solution for the direct efficiency calculation and the sum of the activity concentration of the α - and β -emitters analysed in the same samples (Σ_α and Σ_β) and ratios between both of them (a_α/Σ_α and a_β/Σ_β).

Sample	a_α mBq/L	Σ_α mBq/L	a_α/Σ_α	a_β mBq/L	Σ_β mBq/L	a_β/Σ_β
DW001	286(24)	282.2 (38)	1.013 (86)	625(45)	602(32)	1.038 (93)
DW002	402(19)	452(43)	0.889 (94)	313(20)	342(30)	0.92 (10)
DW003	346(26)	392(22)	0.883 (83)	411(25)	404.2 (73)	1.017 (65)
DW004	392(34)	403(17)	0.973 (94)	475(60)	379.8 (61)	1.25 (16)
DW005	289(18)	265.5 (66)	1.089 (73)	148(23)	133.9 (67)	1.11 (18)
DW006	28(11)	15.2(12)	1.81 (72)	53.7(96)	53.9 (32)	1.00 (19)
DW007	586(72)	505.1 (88)	1.16 (14)	599(90)	545.6 (77)	1.10 (17)
DW008	372(27)	371.3 (46)	1.002 (74)	482(28)	478.8 (78)	1.007 (61)
DW009	127(11)	115.5 (48)	1.10 (11)	472(38)	413(35)	1.14 (13)
DW010	3.56(12)· 10 ³	3.44(24)· 10 ³	1.036 (80)	3.37(19)· 10 ³	3678 (94)	0.917 (58)
DW011	138(13)	158.4 (79)	0.871 (93)	70(16)	57.2 (13)	1.22 (28)
DW012	1909(82)	1839(88)	1.038 (67)	1113(47)	1161 (28)	0.959 (47)
DW013	576(37)	505.4 (82)	1.140 (76)	326(23)	316.2 (64)	1.031 (76)
DW014	231(18)	232(12)	0.996 (93)	288(22)	242(11)	1.19 (11)
DW015	711(68)	614(53)	1.16 (15)	452(34)	432(58)	1.05 (16)
DW016	229(26)	201(19)	1.14 (17)	194(26)	152(16)	1.28 (22)

monitoring in drinking waters. When non-representative a_α and/or a_β are reported, certainly induced the authority to adopt two types of wrong decisions. From a conservative point of view, the most critical scenario is triggered when a “false negative” is reported, which occurs when α - and/or β -emitting radionuclide content is higher than their particular screening level and the gross activity, a_α and/or a_β , has been underestimated. This situation may lead to authorities obviating samples that may pose a risk to human health. On the other hand, when a “false positive” is reported the consequences of a non-reliable result may lead to performing more expertise as well as laborious and costly analysis to determine the radionuclide activity concentrations required for ID assessment.

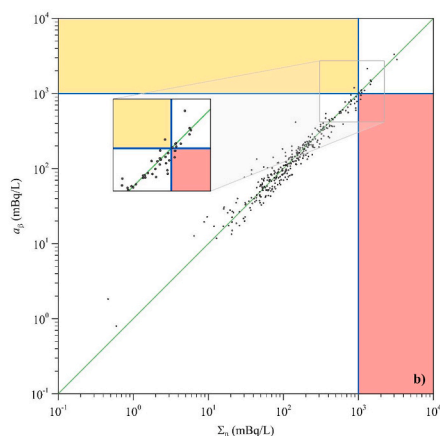
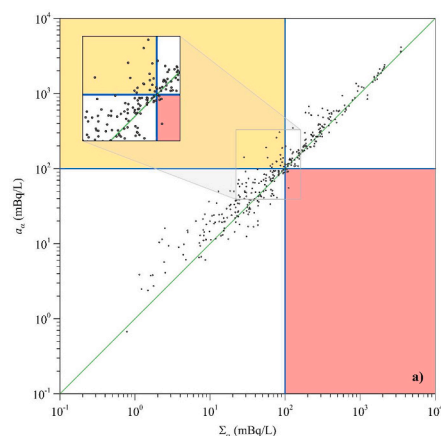


Fig. 5. a) Comparison between the a_α values resulting from the TSD-PC₃ approach and their corresponding reference values Σ_α . b) The same as in a) but for β activity. The $a = \Sigma$ line is coloured green and the lines corresponding to the recommended screening levels for a_α and a_β , respectively, are in blue. Yellow- and red-shaded zoomed areas embrace the results corresponding to false positives and false negatives, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In light of these results, the TSD-PC₃ approach has been performed in a massive set of samples for final internal validation. The results from the 339 drinking water samples analysed are represented in Fig. 5 a) and b), to extensively test the reliability of the TSD-PC₃ approach by comparison of the a_α and a_β with their respective Σ_α and Σ_β . It can be observed that both point clouds largely behave as the ideal $a = \Sigma$ lines. In Fig. 5, the false-negative area, corresponds to the bottom-left quadrant, coloured in red, whereas the false-positive area is comprised of the upper-right quadrant, coloured in yellow. As shown in Fig. 5 a), the scarce points in both areas represent only 2.58% and 5.31% of false positives and false negatives, respectively, which means that this method reduced significantly both the number of unnecessary specific radionuclide analyses and the most important from a health perspective, the likelihood to report false negatives. On the other hand, the reliability of a_β was also improved. The same is observed for the a_β values, in Fig. 5 b), the β -emitting radionuclide content has been higher than 1.0 Bq/L in 4.13% of samples, while the 3.24% of samples showed an a_β which exceeds their screening level. It means that a_β provided by this method screened >78% of the samples which may pose a hazardous radioactivity level for human health.

This TSD-PC approach has been also applied and then validated with samples from the IARMA 2018 (IARMA, 2018), CSN 2019 (CSN, 2019), and EC-JCR 2019 (Jobbagy et al., 2021) proficiency test exercises (PT). Based on the fitness for purpose, the laboratory performance in the PT was evaluated by using the z-score statistical parameter was calculated in accordance with ISO 13528: 2015, following the equation:

$$z_i = \frac{a_i - a_{ref}}{\sigma_{PT}}$$

where a_i is the laboratory-informed result, a_{ref} is the reference value and σ_{PT} is the reference standard deviation. Satisfactory results were obtained in all of them as can be checked in Table 5.

3.2. Comparison of the optimised TSD-PC with the LSC method

In the fifteen water samples analysed two conditions were fulfilled: Σ_α higher than the recommended screening level, $a_\alpha > 0.1$ Bq/L, and that mainly comes from the ^{234}U and ^{238}U activity concentrations. The a_α and a_β determinations were analysed by using the LSC and the optimised TSD-PC methods. The obtained results from both methods were statistically compared using the Student’s test (Jerome et al., 1995) and also according to their respective activity reference values, which were calculated from the sum of the α - and β -emitting radionuclide activities. The t values referred to as t_1 and t_2 in Table 6, correspond to the comparison of the a_α values from the TSD-PC and LSC methods, respectively, with the Σ_α values. Furthermore, the results from both methods were also statistically compared with each other, which are referred to as t_3

Table 5

Laboratory performance in the gross α - and gross β -activity (a_α , a_β) PT exercises. Reported results (a_i), reference values (a_{ref}) and standard deviation for the PT (σ_{PT}) are shown. Satisfactory (S) results corresponds to $[z\text{-score}] \leq 2$.

PT Sample	Analysis	a_i	a_{ref}	σ_{PT}	z-score	Performance
		Bq/L	Bq/L	Bq/L		
IARMA069	a_α	0.056 (07)	<0.1	–	–	S
	a_β	0.030 (19)	<0.1	–	–	S
IARMA070	a_α	0.78 (03)	0.76 (03)	0.076	0.26	S
	a_β	2.69 (05)	2.81 (11)	0.281	-0.43	S
IARMA071	a_α	1.52 (05)	1.51 (05)	0.151	-0.07	S
	a_β	5.67 (08)	5.63 (22)	0.563	0.07	S
IARMA072	a_α	5.53 (17)	5.77 (24)	0.577	-0.42	S
	a_β	6.17 (09)	6.58 (25)	0.658	-0.62	S
IARMA073	a_α	4.53 (14)	4.28 (16)	0.428	0.58	S
	a_β	19.06 (16)	20.17 (76)	2.17	-0.55	S
IARMA074	a_α	10.55 (33)	10.32 (40)	1.03	0.22	S
	a_β	11.51 (13)	11.75 (44)	1.18	-0.20	S
CSN2019	a_α	0.056 (09)	0.069 (07)	0.069	-1.88	S
	a_β	1.289 (83)	1.090 (58)	0.109	1.82	S
JRC-GAB1	a_α	0.345 (25)	0.372 (29)	0.112	-0.24	S
	a_β	0.425 (37)	0.333 (27)	0.100	0.92	S
JRC-GAB2	a_α	0.834 (35)	0.731 (34)	0.146	0.70	S
	a_β	1.757 (54)	1.610 (53)	0.322	0.46	S

and given in Table 6. The t_1 and t_2 values of these analysed samples reveal that a_α statistically did not differ from Σ_α when this determination is performed using either method. This means that the optimised TSD-PC method provides such reliable results as the LSC. The third statistic test, t_3 , verifies that both methods, whose results did not differ statistically either as seen in Table 6, provide representative values of the radioactivity drinking water content for the analysed set of samples. Table 7 reported the statistical comparison for the β -activity determinations and the results lead to drawing the same conclusions from the α -activity analysis.

4. Conclusions

Due to the key role of straightforward and affordable a_α and a_β determinations as a screening strategy for drinking water radioactivity monitoring, reliable methods must be used in laboratories to guarantee the representativeness of the results provided for the radiation protection of public health. The ISO standards provide methodological guidelines for routine and, often, non-expertise laboratories. However, the ISO methods are mainly geared toward monitoring the radioactivity levels in the surrounding areas of nuclear facilities and controlling artificial radionuclides releases rather than the naturally-occurring radioactivity as requested by the EURATOM 51/2013 Directive, which applies to waters intended for human consumption. The lack of specificity of the a_α and a_β determinations in many cases leads to inaccurate values which, when used as a screening strategy, leads to wrong decisions. As a consequence, the methods performed to determine these screening activity levels must be fine-tuned to obtain representative

results. The widely used TSD-PC method is strongly influenced by two determining factors: the physicochemical properties of the residue mass and the emission energy range of the radionuclide standards used for efficiency assessment. In this work, the reliability of the TSD-PC method has been significantly enhanced by taking into account both driving factors. Regarding the first one, a protocol to ensure a constant m_f has been successfully implemented. Furthermore, a ^{nat}U reference solution has been demonstrated as a suitable choice for the efficiency calculation because its α - and β -particle emission energy ranges match with the energy range of the main radionuclides embedded in the analysed samples. The reliability of the TSD-PC method has been tested with 339 samples from the Castilla y León region and, then, validated with the reference activity values obtained from their radiological characterisation, demonstrating a significant enhancement of representativeness of the a_α and a_β results. The improved TSD-PC method has been also validated through several PT exercises. It has also shown the reliability of the results from the less energy-dependent LSC method in which ^{233}U and ^{90}Sr reference solutions have been used for efficiency calibration. Nevertheless, the uncertainties resulting from the LSC method have been higher than the ones given by the TSD-PC method. Ultimately, however, both the optimised TSD-PC and the LSC methods for a_α and a_β determinations become a reliable monitoring strategy in the drinking water screening to comply with the radiation protection legislation and for more efficient management of financial resources.

CRedit authorship contribution statement

D. Borrego-Alonso: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Software, Resources, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **B. Quintana:** Writing – review & editing, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization. **J.C. Lozano:** Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors thank all the staff of the General Directorate of Public Health. This work was promoted and funded by the Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León (JCyL), in the framework of the research project “Radiological characterisation of groundwater intakes intended for human consumption”.

References

- Borrego, D., Quintana, B., Lozano, J.C., Pedrosa, M.C., Marcos, T.M., 2019. Towards a suitable gross α - and β -activity determination in drinking water. ICRM Technical Series on Radionuclide Metrology 2, 42–47.
- Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October, 2013. Laying Down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption.
- Corbacho, J.A., Zapata-García, D., Montaña, M., Fons, J., Camacho, A., Guillén, J., Serrano, I., Beaza, A., Llauradó, M., Vallés, I., 2016. Selection of the appropriate radionuclide source for the efficiency calibration in methods of determining gross alpha activity in water. J. Environ. Radioact. 151, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.029>.
- Daza, M.J., Quintana, B., García-Talavera, M., Fernández, F., 2001. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54–2000 keV energy range for the measurement of

- environmental samples. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 470, 520–532. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)00798-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00798-7).
- Flynn, W.W., 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. Anal. Chim. Acta 43, 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)89210-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)89210-7).
- García-Talavera, M., Neder, H., Daza, M.J., Quintana, B., 2000. Towards proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. Appl. Radiat. Isot. 52 (3), 777–783. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3955-2>.
- Hallstadius, L., 1984. A method for the electrodeposition of actinides. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 223 (2–3), 266–267. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)10052-5](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)10052-5).
- IAEA, 2022. Livechart – Table of Nuclides – Nuclear Structure and Decay Data. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.
- IARMA Environmental Proficiency Test Determination of Gross Alpha and Gross Beta in Water. Technical Report on IARMA EGROSS-PT-2018, 2018. International Atomic Reference Material Agency, United Kingdom.
- ISO, 2015. ISO 13528; Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO, 2018. ISO 11704; Water Quality: Gross Alpha and Gross Beta Activity – Test Method Using Liquid Scintillation Counting. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO, 2019. ISO 10704; Water Quality: Gross Alpha and Gross Beta Activity – Test Method Using Thin Source Deposit. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jerome, S.M., Allen, D.R., Dean, J.C.J., Keightley, J.D., Perkin, E.M.E., Woods, M.J., 1995. Environmental Radioactivity Intercomparison 1995. NPL Report RSA(EXT)60. National Physical Laboratory, United Kingdom.
- Jobbágy, V., Merešová, J., Dupuis, E., Kwakman, P., Altzitzoglou, T., Rožkov, A., Hult, M., Emteborg, H., Wätjen, U., 2015. Results of a European interlaboratory comparison on gross alpha/beta activity determination in drinking water. J. Radioanal. Nucl. Chem. 306–325, 331. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3955-2>.
- Jobbágy, V., Dupuis, E., Emteborg, H., Hult, M., 2021. Technical Report on REM 2019 proficiency test on gross alpha/beta activity concentration in drinking water. EUR 30822 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/069173>. ISBN 978-92-76-41388-2, JRC121498.
- LNHB, 2020. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. <http://www.nucleide.org/Laraweb>.
- Quintana, B., Fernández, F., 1998. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. Appl. Radiat. Isot. 49, 9–11. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)10052-5](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)10052-5).
- Quintana, B., Pedrosa, M.C., Vázquez-Canelas, L., Santamaría, R., Sanjuán, M.A., Puertas, F., 2018. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. Appl. Radiat. Isot. 134, 470–476. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.07.045>.
- RD 314/2016, 2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. Boletín Oficial del Estado, 30 de julio de 183, 53106–53126.
- Ruano Sánchez, A.B., Martín Sánchez, A., De la Torre Pérez, J., 2013. Gross alpha and beta indices in water samples revisited. Appl. Radiat. Isot. 81, 136–139. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.03.039>.
- Todorovic, N., Nikolov, J., Tenjović, B., Bikit, I., Veskovic, M., 2012. Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from the Vojvodina region. Radiat. Meas. 47, 1053–1059. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.09.009>.
- Trinidad, J.A., Tent, J., Martínez, P., Luque, S., Sánchez, B., Rigol, A., Rey del Castillo, C., 2021. Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental 2019 (Agua). Consejo de Seguridad Nuclear. Colección de Informes Técnicos 54.
- United Nations, 2022. The United Nations World Water Development Report 2022: Making the Invisible Visible. UNESCO, Paris, France.
- Ziegler, F., Ziegler, M.D., Biersack, J.P., 2010. SRIM—the stopping and range of ions in matter. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268, 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.
- Ziegler, J.F., 2019. SRIM.EXE, (C) 1984-2013. <http://www.srim.org>.

Article

From Spatial Characterisation to Prediction Maps of the Naturally Occurring Radioactivity in Groundwaters Intended for Human Consumption of Duero Basin, Castilla y León (Spain)

David Borrego-Alonso ^{1,*} , Antonio M. Martínez-Graña ² , Begoña Quintana ¹  and Juan Carlos Lozano ¹ 

¹ Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación, Departamento de Física Fundamental, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Espejo n°2, 37008 Salamanca, Spain

² Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca, Spain

* Correspondence: davidin@usal.es

Abstract: According to the European Council Directive 51/2013 EURATOM, the radionuclide content in human consumption waters must comply with the stated recommendations to ensure the protection of public health. The radiological characterisation assessed in Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación of Universidad de Salamanca, in more than 400 groundwater samples gathered from intakes intended for human consumption from the Castilla y León region (Spain), has provided worthwhile data for evaluating the spatial distribution of the radioactivity content in the Duero basin. For this purpose, geostatistical exploration and interpolation analysis, using the inverse distance weighting (IDW) method, was performed. The IDW prediction maps showed higher radioactivity occurrence in western and southern areas of the study region, mainly related to the mineralogical influence of the igneous and metamorphosed outcroppings in the Cenozoic sediments that formed the porous detritic aquifers of the Duero basin edges. The hydraulic characteristics promote the distribution of these radioactivity levels towards the centre of the basin as a consequence of the unconfined nature of the aquifers. Prediction maps provide a worthwhile tool that can be used for better planning and managing of groundwater monitoring programmes.

Keywords: natural radioactivity; spatial distribution; IDW; prediction maps; groundwater; drinking water



Citation: Borrego-Alonso, D.; Martínez-Graña, A.M.; Quintana, B.; Lozano, J.C. From Spatial Characterisation to Prediction Maps of the Naturally Occurring Radioactivity in Groundwaters Intended for Human Consumption of Duero Basin, Castilla y León (Spain). *Agronomy* **2022**, *12*, 2059. <https://doi.org/10.3390/agronomy12092059>

Academic Editor: Paul A. Ty Ferré

Received: 26 July 2022

Accepted: 26 August 2022

Published: 29 August 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

It is widely known that the quality assessment of groundwater arouses great interest in environmental management for planning the use of water. Groundwater is not only a strategic resource for drinking water supply for human consumption, but also to satisfies irrigation demand, especially in arid and semi-arid regions, where intensive agriculture is one of the main economical driving forces and the seasonal variability in the precipitation regimes frequently lead to drought periods. In Spain, groundwater withdrawal is estimated at 22% of the total [1]. However, there exists a wide variability range among the different administrative authorities commissioned for hydrographical planning. In Castilla y León the primary groundwater abstraction comes from the Duero Hydrographical Confederation (DHC), which extends through 82.2% of their territory, and is approximately 1220 hm³/yr, mainly intended for agriculture and livestock farming (78%) and domestic human consumption (16%). Their use becomes especially significant in regions where the superficial supply can no longer provide enough water, due to the absence of reservoirs or during the aforementioned seasonal droughts. Hence, it is essential to accomplish exhaustive characterization assessments that ensure the quality levels of the groundwater resources intended for human consumption are in compliance with public health recommendations.

Given their critical impact on human health, the determination and spatial distribution of heavy metal concentrations have been addressed in different environments [2–5]. The naturally occurring concentration of these elements in groundwater depends on the involved processes in the transference from rock and soil minerals to aquifers. Apart from the chemical toxicity associated with the ingestion of heavy metals through the food chain and drinking water, some of them, such as uranium, radium, lead or polonium, are also radiotoxic due to the ionising radiation emitted as a consequence of their radioisotope disintegration. Consequently, regulatory frameworks developed during recent years, have increasingly focused on the radioactivity content in groundwaters intended for human consumption to protect public health from radionuclide substances.

The naturally occurring radionuclides present in groundwaters come from the three natural decay chains that form part of the crystalline structure of the bedrock minerals. Taking into account their relevance as a key resource for water availability in many worldwide regions, several works [6–10] have focused on the hydrogeochemical processes involved in the radionuclide mobilisation from mineral-bearing to the groundwater environment. Background radioactivity levels on groundwaters are often innocuous, and it is also a fact that there are regions prone to lithological features with specific hydrogeochemical settings where the radionuclide presence is enhanced [11–15], highlighting the need for quantifying and monitoring of their content. Prolonged radiation exposure due to the ingestion of drinking water containing certain radionuclide levels is likely to lead to an increase in the risk of stochastic effects on the development of severe diseases [16], related to the radiological toxicity and the chemical behaviour of uranium, radium, polonium and lead. Hence, an accurate radiological characterisation of the groundwater bodies is an important challenge to guaranteeing safe human water consumption. The current legal framework for the protection of public health regarding the radioactivity parameters was laid down in the European Council Directive 51/2013/EURATOM [17]. Spain, as a Member State of the EU, also incorporates the European Directive requirements in its legislation to ensure compliance with the quality radioactivity standards [18]. According to the safety guidelines of radioactivity in drinking water, the control of the indicative dose (*ID*) must be addressed by determining the activity concentrations of $^{226,228}\text{Ra}$, $^{234,238}\text{U}$, ^{210}Pb and ^{210}Po , as established in Annex X of the Royal Decree (RD) 314/2016. Once the water has been radiologically characterised, the gross α - and gross β -activity determinations can be used as a screening strategy for monitoring the radioactivity levels. If gross α - and gross β -activity values are kept below their screening levels, 0.1 and 1.0 Bq/L, respectively, it may be assumed that the *ID* does not exceed the parametric value of 0.1 mSv, and no further costly and expertise-specific radiological determinations are necessary. Between 2017 and 2021, in the framework of the project promoted by the General Directorate of Public Health of Castilla y León, our laboratory carried out a comprehensive radioactivity characterisation of the groundwater intakes placed throughout the whole region, which comprised an analysis of the $^{238,234,235}\text{U}$, $^{228,226}\text{Ra}$, ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations for the *ID* assessment. Furthermore, their respective gross α - and gross β -activities, hereinafter referred to as a_α and a_β , respectively, were also determined, due to their wide use in water radioactivity monitoring.

In the last decade, geostatistic and geospatial analysis has become a highly useful and versatile tool for understanding environmental variability and the spatial distribution of groundwater quality [19–22]. Some publications have reported that high radioactivity levels on groundwaters are severely associated with the bedrock type and the hydrogeochemical variables [22–25]. Geographic Information System (GIS) and geostatistical tools implemented in the software enable the assessment of spatial potential relationships between the groundwater radionuclide content and the environmental setting [26,27]. Despite the existence of data-driven methods used for environmental studies, such as artificial neural networks [28], we performed the inverse distance weighted (IDW) interpolation method, which allows the estimation of the unmonitored area based on the quantitative measurements carried out in neighbourhood sampled locations, to assess the spatial distri-

bution of the radioactivity content in the aquifers of Castilla y León. The IDW interpolation method is widely used in geospatial studies related to groundwater pollution and quality assessment [29]. Despite the different interpolation methods, the most appropriate depends on the type of data parameters and their predictability is determined by multiple factors related to the distribution of the sampling points [30]. Some publications have addressed the monitoring, geospatial analysis and projecting of prediction maps of the environmental radioactivity in waters, such as ^{222}Rn in southern Belgium [31] or a_α and a_β in Turkey [32]. Our study presents a radioactivity assessment in a region where different main lithologies and permeabilities define the aquifers of Castilla y León. Given that the prediction maps of the radioactivity parameters in the study region constitute an important milestone, not only for a better understanding of the groundwater radionuclide distribution, but also because they provide a powerful tool from a management perspective for compliance with the current law. Thus, the current study was conducted to assess the spatial distribution of the main naturally occurring radionuclides using the IDW method, by considering analysed samples from hydraulically interconnected aquifers belonging to the DHC, and to provide groundwater prediction maps that can be used as a tool in the groundwater planning.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

Castilla y León (CyL) is situated in the NW of the Iberian Peninsula, and occupies approximately 94,225 km², thus, constituting the largest region of Spain and the third largest of the European Union.

Geologically, regarding the lithostratigraphic and structural features, different domains can be distinguished, as can be observed in Figure 1. The Hercynian basement is comprised mainly of igneous and metamorphic outcroppings, originating during Precambrian and Paleozoic, and constitutes the Central System (CS). Throughout the westernmost areas of the provinces of Zamora and Salamanca and the southern areas of Salamanca, Ávila, Segovia and León, acidic plutonic outcroppings and Precambrian-Cambrian metasediments, which mainly consist of slates, greywackes and sandstones, and small occurrences of quartzites, conglomerates and black-carbonaceous slates, mainly comprise the basement, which constitutes the Schist-Greywacke Complex (SGC). Igneous intrusive bodies are broadly formed by two-mica granites and other biotitic granitoids. Throughout the western Asturian-Leonese zone, and in small outcrops located in the Iberian System, located in the eastern region of CyL, Cambrian-Ordovician-Silurian sediments, with some interlaced levels of carbonates, overlying in discordance with the Precambrian metasediments, such as slates, shales, quartzites and *Olla de Sapo* gneiss rocks predominate. The Cantabrian zone, which occupies the northernmost areas of the provinces of León and Palencia, is comprised of Precambrian and Paleozoic sediments deposited in shallow marine environments, originating in limestones and sandstones. Terrigenous and carbonated Mesozoic materials mainly constitute the basement of the Basque-Cantabrian Basin, which extends throughout the north of Palencia and Burgos provinces, and the Castillian part of the Iberian Range, represented mainly by the Cameros Basin between SE of Burgos and the north of Soria. The sedimentary sequence of the different sectors of the Cenozoic Duero Basin (DB) is influenced by the bedrock composition that surrounds the Spanish Northern Plateau. It is worth pointing out the significant impact on the composition of the siliciclastic rocks, that fill the southern and western sectors of the DB, of acidic intrusive rock debris and metamorphic sediments belonging to the CS. Finally, fine to coarse detrital grains (sands, clays, limes and conglomerates), associated with the current riverine systems, constitute the Quaternary deposits, which originated from the drainage of the DB materials and the continuous denudation of Mesozoic mountain edges [33].

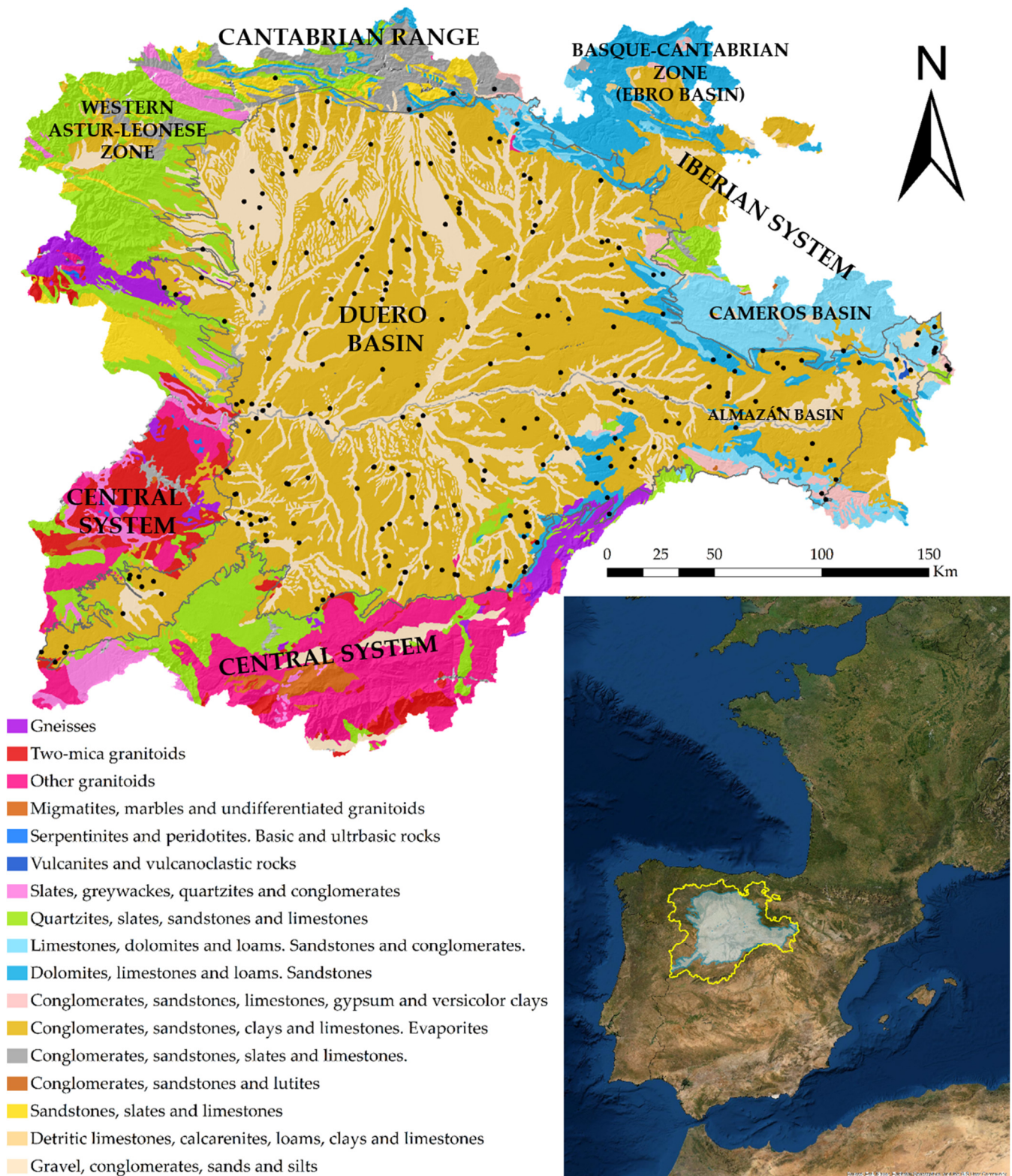


Figure 1. Map of the main lithologies and sampling sites (in black dots) of the studied groundwaters of Castilla y León (Spain), belonging to the centre of DHC.

The spatial distribution of the natural radionuclides, the groundwater occurrence of which is controlled by the processes within the water–rock interactions, is, thus, highly influenced by the main lithologies represented by granitic and metamorphic outcroppings, detritic materials and carbonate rocks and their respective abilities to store, transmit and

discharge groundwater [34,35]. Accordingly, 20 hydrogeological units are defined in the centre of the DHC which are formed by groundwater masses or aquifer systems that present similar hydraulic, hydrogeological and distribution characteristics and also share the same environmental planning goals, as illustrated in Figure 2.

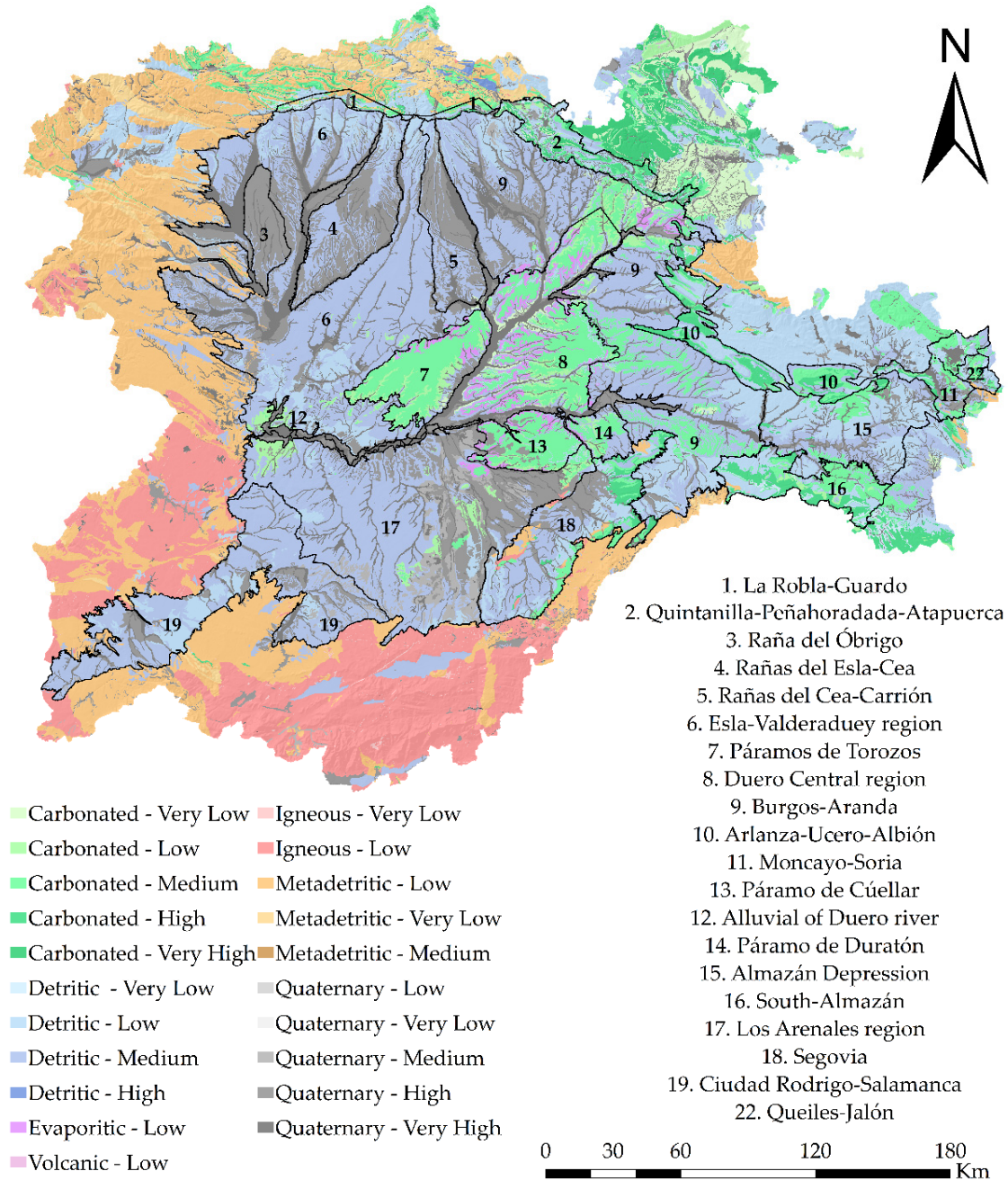


Figure 2. Permeability map of the Castilla y León region according to the main lithologies. Black lines limit the 20 hydrogeological units of the DHC studied.

Regarding permeability, there are broadly two types of productive aquifer systems associated with the rock type and permeability characteristics. On the one hand, the intergranular porous aquifers are formed in detritic materials, such as sands, gravels and conglomerates, and extend throughout the Cenozoic sediments of the DB and tectonic depressions of Ciudad Rodrigo or Amblés. These aquifers are included in the following hydrogeological units: Obrigo, Esla-Cea and Cea-Carrión “Rañas”, Esla-Valderaduey Region, Páramo de Torozos, Duero Central Region, Burgos-Aranda, Alluvials of Duero River,

Almazán Depression, Arenales, Ciudad Rodrigo-Salamanca, Valdecorneja and Amblés Valley. They represent 85% of the territory and 70% of the total groundwater volume of the most important hydric resources. The Cenozoic aquifer systems are formed by a wide sands lens with a semipermeable lime-clayish matrix surrounding them. These aquifers behave as a great anisotropic interconnected aquifer complex, which presents a variable thickness of up to 2000 m depth in the basin centre. Infiltration and sideway flow are the main recharge mechanisms. Generally, the groundwater flows towards the basin centre through the current riverine drainage system. Productivity and transmissivity are highly variable, 10–40 L/s and 5–100 m²/d, respectively. The superficial (5–15 m), low-transmissive and low-productive porous aquifers formed in the Quaternary sediments, such as rañas, alluvials and sandbanks, are, likewise, variable. On the other hand, the fissured carbonated aquifers, formed in the Mesozoic and Cenozoic limestones and dolomites, present a permeability related to fissures due to dissolution and structural processes. Mesozoic formations, which comprise the northern and western peripheral areas of the DB, constitute broadly unconfined karst aquifers recharged by freshwater runoff and interconnected groundwater lateral flow with other units, and their transmissivity and productivity range between 20–1500 m²/d and 5–140 L/s, respectively. In the centre of the DB, limestone formations extend, giving rise to the Páramos (Cúellar, Duratón and Torozos) that constitute unconfined aquifers with a subhorizontal tabular structure, 5–50 m depth, radial flow and recharge-discharge through several springs, as well as infiltration. It can be considered that to a greater or lesser extent, all these aquifers are interconnected. It must be noted that the igneous and metasedimentary outcroppings, which extend throughout the Central System and the North-Cantabrian zone, give rise to limited and fractured regionally insignificant aquifers, hydraulically confined, and characterised by very low permeability. In the Ebro Basin, which occupies the Basque-Cantabrian zone, Cenozoic basin sediments exist with clayey interlaced levels that limit the hydraulic relation but give rise to some confined aquifers or locally significant aquifers.

2.2. Groundwater Samples

Between January 2017 and November 2021, two hundred and forty-four drinking water samples were gathered from groundwater intakes situated within the hydraulically interconnected DHC. The georeferenced location of the sampling points is shown in Figure 1. The selection of the sampling points responded to strategic goals stated by the Dirección General de Salud Pública (DGSP) of Junta de Castilla y León to comply with the guidelines for the radiological characterisation of the groundwater masses intended for human consumption.

The water samples were mainly collected by the Pharmaceutical official service of the DGSP in three 10-L PTE vessels and then transported to Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación of Universidad de Salamanca for measurement and analysis to determine the radionuclide content. Immediately after this measurement, water samples were acidified with 1 mL/L of analytical grade 65% HNO₃ for proper preservation.

2.3. Radioactivity Measurements

The activity concentration of ^{238,235,234}U, ^{228,226,224}Ra, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po were determined using γ -ray and α -particle spectrometry techniques. The a_α and a_β values were determined using the optimised thin source deposit and proportional counting (TSD-PC) method [36].

The γ -sources were prepared by the thermal concentration of a twenty-five-litre aliquot up to 50 mL final volume. The concentrated samples were then transferred to cylindrical 52 mm diameter and 48 mm height PTE beakers. Two low-level background HPGe detectors, manufactured by Canberra, BE5030 and GR2520 models, hereinafter referred to as BEGe and REGe, respectively, were used for the γ -ray spectrometry measurements. Both detectors were continuously ventilated with N₂. The BEGe detector was made of a p-type high-purity Ge crystal of broad-energy range with an active volume of 117 cm³. Its relative energy peak efficiency at 1332 keV was 50% and its nominal resolution at 122 and 1332 keV

were 0.75 and 2.20 keV, respectively. The detector was surrounded by a passive shielding consisting of 10 cm thick iron melted and 5 cm thick old lead, which was internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The REGe detector was made of an n-type high-purity Ge crystal with an active volume of 59 cm³. Its relative peak efficiency at 1332 keV was 22.60% and nominal resolution at 122 and 1332 keV were 0.842 and 1.79 keV, respectively. The detector was surrounded by a passive shielding made of 27.5 cm thick iron melted, internally lined with 2 mm thick high-purity electrolytic Cu. The data acquisition was done with coupled electronics consisting of an integrated module Canberra DSA1000 model, including a 16 K multichannel analyser. The γ -sources were measured for times ranging between 250,000 to 450,000 seconds. For efficiency calibration, both Monte Carlo (MC) simulation and experimental methods were used [37,38].

The acquired γ -spectra were analysed using the Gamma-Live Expert Analyser, GALEA, developed in our laboratory mainly for the analysis of spectra shaped by the natural radionuclide emissions [39]. It included the algorithm COSPAJ for the full continuum spectra fitting [40]. A genetic algorithm was also included that provided the best peak fit, even in multiplets with more than three peaks. The γ -ray emission energies and probabilities were taken from the Nuclide-Lara Library [41].

The ^{238,235,234}U activity concentrations were also determined using α -particle spectrometry. Sources were prepared through the radiochemical separation procedure which involves sequential extraction using UTEVA resin (Triskem) of purified uranium eluate and electrodeposition onto stainless steel discs at 1.8 A for 1 hour [42,43]. The method used for ²¹⁰Po determination was based on co-precipitated with Fe(OH)₃ and auto-deposition onto silver discs for 4 hours [44,45]. The activity concentration of ²¹⁰Po corresponded to the ²¹⁰Po in excess, thus, the activity concentration measured from α -particle spectrometry was corrected with the γ -ray spectrometry ²¹⁰Pb activity. Measurements were performed using a PIPS semiconductor detector of 450 mm² active area, Ortec BR-SNA-450-100 models, housed in an Ensemble Spectrometer with Alpha-Duo Modules (Ortec) for uranium sources and Canberra A450-18 AM model, coupled to low-noise preamplifiers and amplifiers, all of them housed in width NIM spectrometers Canberra 7401VR model, coupled to a multi-channel analyzer Ortec 920E EtherNIM 16-Input Multichannel Buffer model, was used for polonium. Spectra and hardware were managed by the MCA Maestro Emulator and the suite Alpha-Vision both by Ortec.

According to the European framework, the water quality intended for human consumption should ensure safe radioactivity exposure for public health. Thus, the indicative dose (*ID*) was determined in all groundwater samples, following Equation (1):

$$ID = \sum_{i=1}^n \frac{c_i(cal)}{c_i(der)} \leq 0.1 \text{ mSv}, \quad (1)$$

$c_i(cal)$ is the activity concentration determined by a radionuclide (*i*) present in the sample, $c_i(der)$ is the derived concentration of a radionuclide (*i*) listed in RD 314/2016, and *n* is the number of radionuclides with concentration activities higher than the minimum detectable activity (MDA). The contribution of ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³⁸U and ²³⁴U were considered for the *ID* assessment. The value of the derived concentration is based on the radiotoxicological properties of the radionuclides [46].

The a_α and a_β values were ascertained by following the optimised TSD-PC method developed in our laboratory for drinking water [36]. For each sample, efficiencies were directly calculated by spiking with natural uranium standard solution. Measurements were performed in a low-background gas-proportional counter (model LB770, Berthold Technologies). This equipment enables the simultaneous measurement of the α and β emissions. Underground location, the anticoincidence guard detector and the passive shielding based on thick lead blocks ensured low background.

2.4. Statistical Analysis of the Samples

The spatial and geostatistical analysis was performed using ArcGIS software (v 10.9) which included the 3D Analyst Toolkit for applying the interpolation methods and the semivariogram analysis. The inverse distance weighted (IDW) interpolation technique determined the unsampled locations from a linear weighted function based on the inverse distance between the sampled location, in which values were known. This interpolation method takes into account that the nearest measured values have more weight in the prediction than those further away. The predicted surface area was computed using the Equation (2):

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(S_i), \quad (2)$$

where $Z(S_i)$ is the measured value in the sample point i ; λ_i is the unknown weighting for the measured value in the sample point i ; (S_0) is the location of the prediction; and N is the number of measured values [47].

The weight of the set of measured points in the prediction model diminishes with the distance. Despite other non-deterministic interpolation techniques, such as geostatistical techniques like Kriging, often being applied, the current work considered the IDW technique to be most proper interpolation technique to also consider the spatial distribution of the sampled locations and build prediction surface maps with some measure of certainty and predictive accuracy [48]. The absence of a higher density of the grid sampled points in such an extensive territory led to discarding of Kriging interpolation.

The IDW interpolation method was conducted within the boundaries of the hydraulically connected aquifers. It was adjusted to 12 site points with a variable search radius, and with a grid size of 50 m. The power parameter, which determines the significance of the model, was defined with a value of 2. The break values were established to represent in red colour the interpolated areas where the activity concentration of the specific radionuclide exceeded their contribution to the *ID* parametric value stated. Despite ^{210}Po also being considered for *ID* calculation, we did not apply IDW interpolation to it because there were a lot of water samples having ^{210}Po activity concentration below MDA. Moreover, only 9 samples exceeded 10 mBq/L, which is a magnitude order lower than the activity concentration that leads to presenting an *ID* higher than the stated parametric value, Table 1. In the case of the a_α and a_β , classification shown in the map legends was performed regarding whether values exceeded the screening value or not, established at 0.1 Bq/L and 1.0 Bq/L, respectively [17,18].

Table 1. Derived concentrations corresponding to the main natural radionuclides present in the studied samples for *ID* calculation according to Annexe X of RD 314/2016.

Radionuclide	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{234}U	^{238}U
Derived concentration (Bq/L)	0.2	0.5	0.2	2.8	3.0

3. Results

Exploration data analysis was performed to gain a better understanding of the spatial distribution, as well as to identify outliers and trends. For each radionuclide and parameter studied, the histogram provided all the statistics and the frequency distribution shape. The right tail shown in Figure 3a indicated a relative lack of large activity concentration values, evidencing that they were not normally distributed. All of them followed a log-normal decreasing continuous probability distribution as can be seen in Figure 3b, where the QQ plot for a_α is shown, in which normality was then demonstrated, given that most of the data were close to the 45-degree line. In Table 2, where non-log-normal transformed statistic values are summarised, the skewness values, as well as the differences observed between the mean and median, indicated high asymmetry of the data distribution and the interpolation method improved the modelisation of the dataset A three-dimensional view of the data was given by the trend analysis tool which allowed us to identify global spatial

trends in the dataset. According to the distribution pattern observed in Figure 3c, the spatial autocorrelation of high values increased longitudinally from east to west and latitudinally southward, but the latitudinal component had greater weight than the longitudinal one. The variability of the spatial autocorrelation of the sampling points was analysed through the semivariogram cloud (Figure 3d). The theoretical base was the first Tobler’s law, which states that the nearest points are more similar than those that are outermost and are then more predictable and less variable. On the *x*-axis the distance separating each pair of points was plotted, while the *y*-axis refers to the relative semivariogram values, which corresponded to the squared difference between each pair of sampling points. As the distance between the pair of sampling points increased, the semivariogram value also increased. The semivariogram cloud shown in Figure 3d indicated that most of the data were spatially autocorrelated.

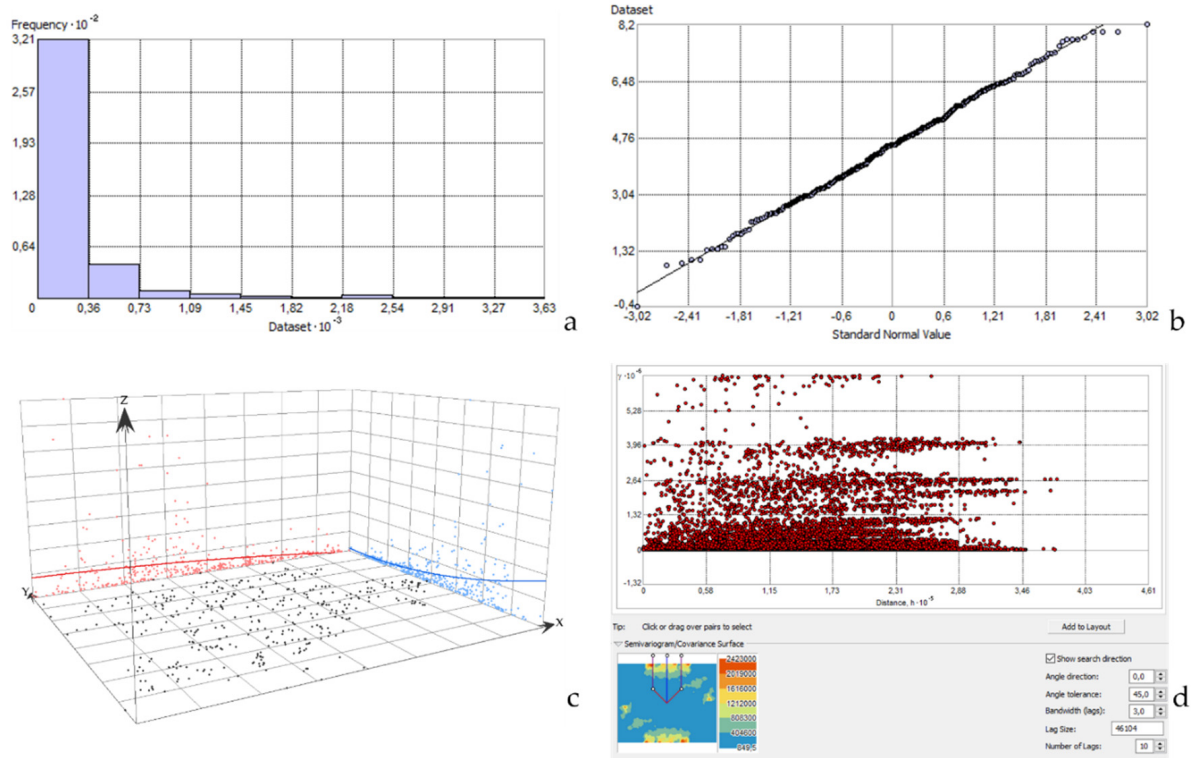


Figure 3. Geostatistical exploration corresponding to the a_{α} analysis: (a) histogram; (b) log-transformed QQ normal plot; (c) trend analysis; (d) semivariogram.

Table 2. Statistical analysis of activity concentration of the main natural radionuclides and radioactivity parameters in the interconnected groundwaters of Castilla y León.

	²³⁴ U	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb	ID	a_{α}	a_{β}
Mean (\bar{x})	131	58.2	24.04	9.62	16.1	20.8	215	228
Median (Me)	51.4	21.8	5.30	4.10	4.84	11.6	108.0	132
Minimum (min)	0.07	0.04	0.13	0.03	0.37	0.33	0.67	1.83
Maximum (max)	1616	705	1162	196	512	318	2407	1547
Standard deviation (S)	208	91.1	86.80	18.9	47.4	28.5	323.3	254
Kurtosis	20.0	16.8	101.08	58.4	64.7	53.1	20.184	9.45
Skewness	3.57	3.25	9.16	6.59	7.14	5.72	3.64	2.35

3.1. Radionuclide Analysis and Their Relationship with the Lithological Context and Permeability

IDW provided the prediction maps for the main natural radionuclides as well as the a_α , a_β and ID , which are represented in Figure 4a–f. The spatial distribution pattern predicted for uranium radionuclides, ^{234}U and ^{238}U , showed a similar defined area, as can be seen in Figure 4a,b, but with a greater occurrence of ^{234}U . Although in the mineral grains both radionuclides were frequently in secular equilibrium, the presence of ^{234}U in groundwater was often much higher than the ^{238}U concentration because of the different physicochemical processes involved in their mobilisation. Given that uranium solubility is enhanced under oxidising conditions at near-neutral pH, typical in shallow aquifers, the weathering of mineral-bearing host rock releases the uranium nuclides to groundwater, which is the only mechanism controlling ^{238}U release from crystal lattice to water phase. However, when ^{238}U decays by alpha emission the recoil process may eject ^{234}Th into the mineral lattices close to the water–rock interaction boundary, producing recoil damage tracks where is located. The rapid decay of ^{234}U from ^{234}Th (half-life 24.1 d), promotes the ^{234}U preferential leaching [49].

As seen in Figure 4a, ^{238}U activity concentrations were higher than 100 mBq/L, which corresponded to the recommended screening level for a_α , and had been predicted in the southern and central aquifers of the DB region. The concentrations of ^{238}U extended mainly throughout the hydrogeological units of Los Arenales and Segovia, from the southern edges towards the centre of the DB, reaching values up to and exceeding 700 mBq/L in some points (Table 3). Furthermore, in the surrounding areas of the Duero river, the presence of ^{238}U was predicted in significantly high concentrations, mainly in the south of the carbonate aquifers of Páramo de Torozos and Duero Central region, as well as in the detritic hydrogeological units of Alluvial of the Duero and Esla-Valderaduey.

Table 3. Minimum, maximum and median radioactivity values of the analysed samples according to their respective hydrogeological unit (HU). Results from HU n° 14 are not included because samples were not gathered from there.

HU		^{238}U mBq/L	^{234}U mBq/L	^{228}Ra mBq/L	^{226}Ra mBq/L	^{210}Pb mBq/L	ID μSv	a_α mBq/L	a_β mBq/L
1	Min–Max	0.91–36.8	1.53–66.8	0.36–11.2	0.18–11.6	0.84–5.9	0.48–12.9	11.1–91.6	17.5–241
	Median	12.4	49.4	6.5	5.5	2.8	5.5	51.6	57.0
2	Min–Max	3.69–7.89	3.94–6.61	0.39–0.43	0.25–0.31	0.84–2.16	1.03–1.92	14.3–19.5	21.7–35.0
	Median	5.79	5.28	0.41	0.28	1.50	1.47	16.9	28.4
3	Min–Max	0.72–37.0	1.48–91.7	2.10–6.26	0.92–5.96	3.88–8.60	4.88–11.12	7.12–115	30.1–150
	Median	12.5	28.3	3.82	2.95	4.39	7.39	43.1	96.7
4	Min–Max	0.3–42.2	0.86–81.3	0.49–9.28	0.66–24.8	1.52–6.56	5.03–13.6	28.9–117	50.4–175
	Median	24.4	33.9	4.57	3.86	4.08	12.3	112	134
5	Min–Max	0.92–37.5	1.99–53.1	0.42–3.90	1.40–3.36	1.12–9.76	2.04–10.6	8.95–107	46.0–136.0
	Median	18.6	20.7	1.2	1.95	5.3	6.57	42.7	74.4
6	Min–Max	0.04–169.8	0.07–247	0.17–196	0.41–251	1.16–166	2.46–172	6.68–817	20.0–1547
	Median	21.6	44.6	5.2	11.8	4.52	12.1	127	134
7	Min–Max	15.5–400	19.9–786	2.10–27.2	2.41–73.0	2.90–15.6	6.32–72.3	71.8–1174	82–1425
	Median	66.2	79.4	9.92	45.2	6.36	28.5	157	492
8	Min–Max	5.60–321	7.94–434	0.46–33.1	1.32–32.0	0.96–10.1	3.01–29.4	17.3–481	20.9–909
	Median	29.1	49.7	3.42	7.20	2.44	6.93	93.7	160
9	Min–Max	0.13–146	0.46–251	0.31–18.8	0.17–25.2	0.88–24.1	2.05–74.5	19.8–436	29.1–792
	Median	16.7	25.3	3.14	3.96	3.98	10.16	70.8	100
10	Min–Max	1.20–31.3	1.05–124	0.40–48.1	0.54–122	0.85–51.8	0.89–76.7	24.7–672	28.0–956
	Median	13.0	27.3	6.76	6.29	6.01	6.54	41.2	80.3

Table 3. Cont.

HU		²³⁸ U mBq/L	²³⁴ U mBq/L	²²⁸ Ra mBq/L	²²⁶ Ra mBq/L	²¹⁰ Pb mBq/L	ID μSv	a _α mBq/L	a _β mBq/L
11	Min–Max	4.97–50.3	22.1–372	1.61–13.1	1.48–39.6	0.78–11.6	5.17–27.1	38.5–452	52.0–1191
	Median	16.9	31.8	2.18	1.86	3.27	7.96	81.95	160
12	Min–Max	17.6–170	108–487	3.10–53.0	4.58–77.2	1.20–15.0	13.1–63.4	174–681	312–819
	Median	152	296	9.75	6.48	8.56	30.8	482	600
13	Min–Max	12.1–18.4	14.9–72.3	1.85–2.92	4.36–7.13	1.44–10.7	5.95–12.2	28.8–65.0	37.0–141
	Median	16.6	15.8	2.09	4.86	1.72	10.4	60.5	77.0
15	Min–Max	9.62–22.6	40.3–66.8	2.42–11.2	3.10–11.6	1.20–4.80	8.17–12.9	51.6–91.7	57.6–241
	Median	13.9	50.7	7.05	8.58	2.58	9.37	74.0	129
16	Min–Max	9.76–48.6	13.2–106	0.88–27.1	0.48–16.9	1.45–24.0	2.39–23.1	26.5–128	37.7–198
	Median	15.9	47.0	1.61	3.29	2.43	4.89	92.6	100
17	Min–Max	5.84–705	7.52–1616	0.03–34.4	1.76–61.2	1.08–122	6.73–94.9	70.8–2407	59.5–1325
	Median	94.3	237	6.28	15.1	6.32	32.4	300	310
18	Min–Max	8.24–485	11.0–1100	0.51–29.7	0.70–62.4	0.72–23.1	1.86–69.0	12.5–1847	49–781
	Median	18.5	45.4	3.84	2.32	3.68	8.86	74.0	112
19	Min–Max	1.76–199	2.07–891	0.37–164	0.16–738	1.76–156	8.74–318	6.07–1223	51.4–1015
	Median	43.6	136	11.7	16.2	7.12	23.2	254	189
20	Min–Max	0.21–48.2	0.48–69.4	0.26–4.45	0.13–17.5	1.92–6.08	0.33–10.6	0.67–158	1.83–179
	Median	5.56	5.97	1.66	0.72	2.32	2.34	4.10	25.8

Similarly to ²³⁸U, the spatial distribution of high ²³⁴U concentrations was found in the southcentral aquifers of the DB, mainly belonging to Los Arenales, Esla Valderaduey, Ciudad Rodrigo-Salamanca and throughout the course of the Duero river, as illustrated in Figure 4b. ²³⁴U concentrations exceeding 100 mBq/L were mainly associated with detritic aquifers, but also some groundwaters hosted in the carbonate rocks developed in the Páramo de Torozos, Páramo de Duratón and Páramo de Cúellar, and the outcroppings in the central-north area of Duero Central region.

The outcropping of U-rich granitoid and other intrusive igneous rocks, as well as metamorphosed Hercynian rocks throughout the CS, gave rise to limited and confined fractured aquifers with ²³⁸U and ²³⁴U concentrations that could even exceed 1300 and 1900 mBq/L, respectively, in some points of these confined aquifers, from previous analysis performed in our laboratory. High naturally-occurring uranium concentrations in soils developed on the Hercynian basement have been reported in the west of Salamanca province [2]. The freshwater infiltration through the fractured basement, runoff in the mountain system of S^a de Ávila and Gredos, and streamflow infiltration from surface bodies recharge the local confined aquifers, where oxic conditions promote the uranium leaching from mineral-bearing to groundwater, leading to an increase in the uranium concentration. The uranium spatial distribution predicted throughout these aquifers could indicate that the Cenozoic detritic deposits comprising the southern part of the DB are influenced by the U-rich mineral composition characteristic of the CS. Porous and moderate to highly productive, predominantly oxic aquifers [50], Cenozoic and Quaternary aquifers of the DB, and the Mesozoic fissured and moderately productive carbonate ones, are recharged through surface infiltration of runoff freshwater, which easily promotes the leaching and dissolution of U-minerals. Furthermore, the general groundwater flux from recharge mountain areas towards the Duero River, as well as the streamflow of fluvial drainage across the Quaternary deposits, may also positively affect uranium mobilisation to groundwater. According to these hydrogeological settings, the IDW method provided a reliable prediction map of the uranium concentrations in the DB aquifers.

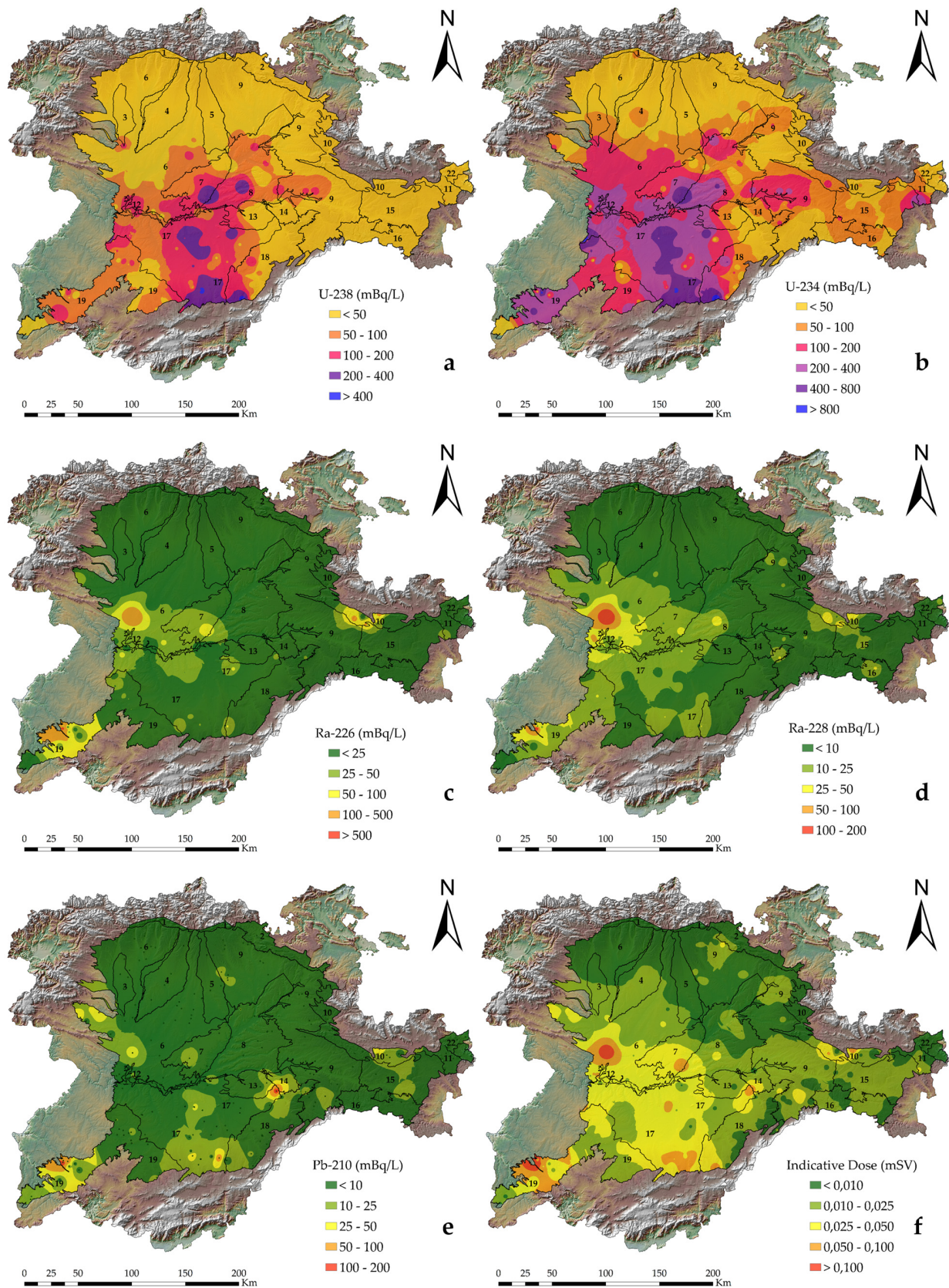


Figure 4. Spatial distribution of the main natural radionuclides in groundwater and the *ID*. IDW interpolation technique was applied: (a) ^{238}U activity concentration; (b) ^{234}U activity concentration; (c) ^{226}Ra activity concentration; (d) ^{228}Ra activity concentration; (e) ^{210}Pb activity concentration; (f) *ID*. The hydrogeological unit names corresponding to the numbers illustrated are referred to in Figure 2.

Despite ^{226}Ra (half-life 1.6×10^3 y) and ^{228}Ra (half-life 5.75 y) having the same chemical behaviour, they come from different disintegration chains, ^{238}U and ^{232}Th decay series, respectively. Thus, the head chain radionuclide concentrations in aquifer rocks and their widely varying half-lives can affect the different occurrences of ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater [51,52]. As seen in Figure 4c, the interpolation map of ^{226}Ra occurrence predicted groundwater concentrations between 100 to 500 mBq/L, values which correspond to a_α screening level and the maximum reference concentration (MRC) in drinking waters, respectively, extending through three main locations:

- In the central to the west of the Zamora province, and in the western area of the Esla-Valderaduey unit, ^{226}Ra content in groundwaters from the marginal area of Tierra de Campos facies was formed by low to medium permeable detritic rocks, and varied from 100 to 250 mBq/L.
- Extending through the southern areas of the Ciudad Rodrigo-Salamanca medium and low permeable detritic aquifers there was up to, or exceeding, 500 mBq/L in Gallegos de Argañan (Salamanca).
- In carbonate aquifers of the Arlanza-Ucero-Albi3n unit, in the Cameros Basin, throughout the Lobos river canyon and the surrounding area of Cabrejas de Pinar, the ^{226}Ra concentration values ranged between 100 and 120 mBq/L.

According to the mechanism that may control the presence of ^{226}Ra in groundwater, the IDW method provided a consistent spatial distribution. The diverse lithological context and the occurrence of high ^{226}Ra concentration may be mainly due to both mineralogical bedrock composition and the chemical properties that govern the water–rock interaction. On the one hand, the elevated uranium content observed in felsic rock and shale groundwater masses enhances the entry of ^{226}Ra into the water by the decay of dissolved parent radionuclides, alpha recoil effect, and desorption from mineral grains. On the other hand, the analogue chemical behaviour of radium with other crustal cations, such as Ca or Ba, may lead to it being included in the carbonate complexes and then mobilised to water through dissolution, adsorption or ion exchange with the reactive surface of other colloids present in groundwater. It can be observed in Figure 4c that in the moderately productive carbonate aquifers, in particular, which extended through the Duero Central region, P3ramo de C3uellar and P3ramo de Durat3n, the ^{226}Ra concentration predicted was <25 mBq/L.

Regarding the ^{228}Ra concentration, given that it decays from ^{232}Th , which in most aquifer conditions tends to precipitate as insoluble hydroxides, high values exceeding MRC (200 mBq/L), were not expected in the study area. As shown in Figure 4d, the prediction map showed a co-occurrence of significant ^{228}Ra concentration in the same areas where ^{226}Ra -rich was found, corresponding to the southwest of the Esla-Valderaduey region aquifers and in the western of the Ciudad Rodrigo-Salamanca unit, with maximum concentrations of 196 and 164 mBq/L, respectively, as reported in Table 3. Nevertheless, in the IDW map, there was no high ^{228}Ra content predicted in the easternmost areas of the Ciudad Rodrigo-Salamanca hydrogeological unit, thus groundwaters of this area must be affected by other local conditions (i.e., groundwater chemical composition and/or ^{232}Th concentration in the rock mineral-bearing) that led to minimizing the presence of ^{228}Ra .

According to the IDW method (Figure 4e), and the concentration values from the analysed groundwater intakes, $^{210}\text{Pb} > 200$ mBq/L (MRC) was not found in the DB. Significant high concentrations, between 100 and 200 mBq/L, were predicted only in the Ciudad Rodrigo-Salamanca and Los Arenales hydrogeological units, with maximum values exceeding 150 mBq/L at some sampling points, where groundwaters are stored in the Cenozoic and Quaternary medium permeability detritic lithologies. The ^{210}Pb presence in near-neutral pH groundwaters is mainly related to the alpha recoil of ^{214}Pb and its solubility enhancement under reducing conditions [25,53]. Moreover, as ^{210}Pb is a progeny of ^{226}Ra , its presence may be associated with a high ^{226}Ra presence in groundwater. The similarities observed between the spatial distribution of ^{226}Ra and ^{210}Pb in the Ciudad Rodrigo-Salamanca unit, as illustrated in Figure 4c,e, suggest that the same hydrogeological

settings are the controlling processes involved in the water–rock interaction and are also the same.

3.2. Radioactivity Parameters Used for Drinking Water Monitoring

As has been discussed in the previous section, the spatial distribution of the uranium isotopes, ^{238}U and ^{234}U , had relatively high concentrations, exceeding 100 mBq/L, in wide areas comprising several hydrogeological units of the DB. Both radioisotopes disintegrate by α emission, so, consequently, their occurrence in groundwater contributes to the a_α value. This relation between uranium concentration and a_α spatial distribution gave rise to a similar prediction map, as illustrated in Figures 4a,b and 5a. Prediction areas with values higher than 100 mBq/L occupied a wide extension of the Castilla y León territory, and, in the southern boundaries of the Los Arenales, Segovia and Ciudad Rodrigo-Salamanca hydrogeological units. even exceeded by one magnitude order, with a maximum of 2407, 1847, 1223 mBq/L, respectively (Table 3). As can be observed in Figure 5a, in the southern areas of the Los Arenales region and the Segovia HU, the high concentration seemed to follow the groundwater flow pattern towards the centre of the DB, which suggests transference of α emitters, mainly uranium radionuclides, through the unconfined DB aquifers of high concentrations, from the highly influenced mineralogical detritic aquifers to the Duero River. The shape of the interpolated a_α matched with the predicted areas of high uranium concentration, as illustrated in Figure 4a,b. In the shallow and well-oxygenated aquifers, formed in alluvial and terraces deposits of the current riverine system occupying the central areas of the DB, a_α values were found. Regarding a_α prediction in the central carbonate aquifers, especially significant was the concentration in Paramo de Torozos HU, which was higher than 1100 mBq/L, due to the dissolution of the limestones leading to an increase in the concentration of uranium isotopes in groundwater. This correlation between uranium occurrence in the Spanish carbonate aquifers has been previously demonstrated [10,15].

Regarding the a_β prediction map, the occurrence of higher values than their respective screening level, 1000 mBq/L, was limited to small regions within the DB, as seen in Figure 5b. The long-lived ^{238}U -daughters, ^{234}Th and $^{234\text{m}}\text{Pa}$, that decay from β -emission, were in secular equilibrium with their parent in the analysed samples. Both β -emitting radionuclides were the main contributors to a_β , especially in the sandy aquifers of the Esla-Valderaduey region and the Páramo de Torozos HU, with maximum values of 1547 and 1425 mBq/L, respectively. It should be noted that a_β hot spots were also influenced by the contribution of the highest ^{228}Ra and ^{210}Pb concentrations, such as those occurring in groundwaters from the southwestern of the Ciudad Rodrigo-Salamanca HU.

According to the ID prediction map shown in Figure 4f, the radioactivity content in groundwaters from the southwestern areas of Ciudad Rodrigo-Salamanca HU, as well as the aquifers placed in the southwestern of the Esla-Valderaduey region, predicted ID that exceeded their corresponding parametric value. The maximum ID values of 0.32 and 0.17 mSv corresponded to both hydrogeological units, respectively, as reported in Table 3. This meant that the consumption of these groundwaters may pose a risk to public health. The suitability of the screening levels as a monitoring strategy is out of the scope of this research, and, due to the low selectivity of screening levels, especially the a_α not really appropriate. The interpolation maps do, however, provide evidence that performing specific radionuclide analysis to properly evaluate the radioactivity quality of the groundwaters for human consumption, is necessary.

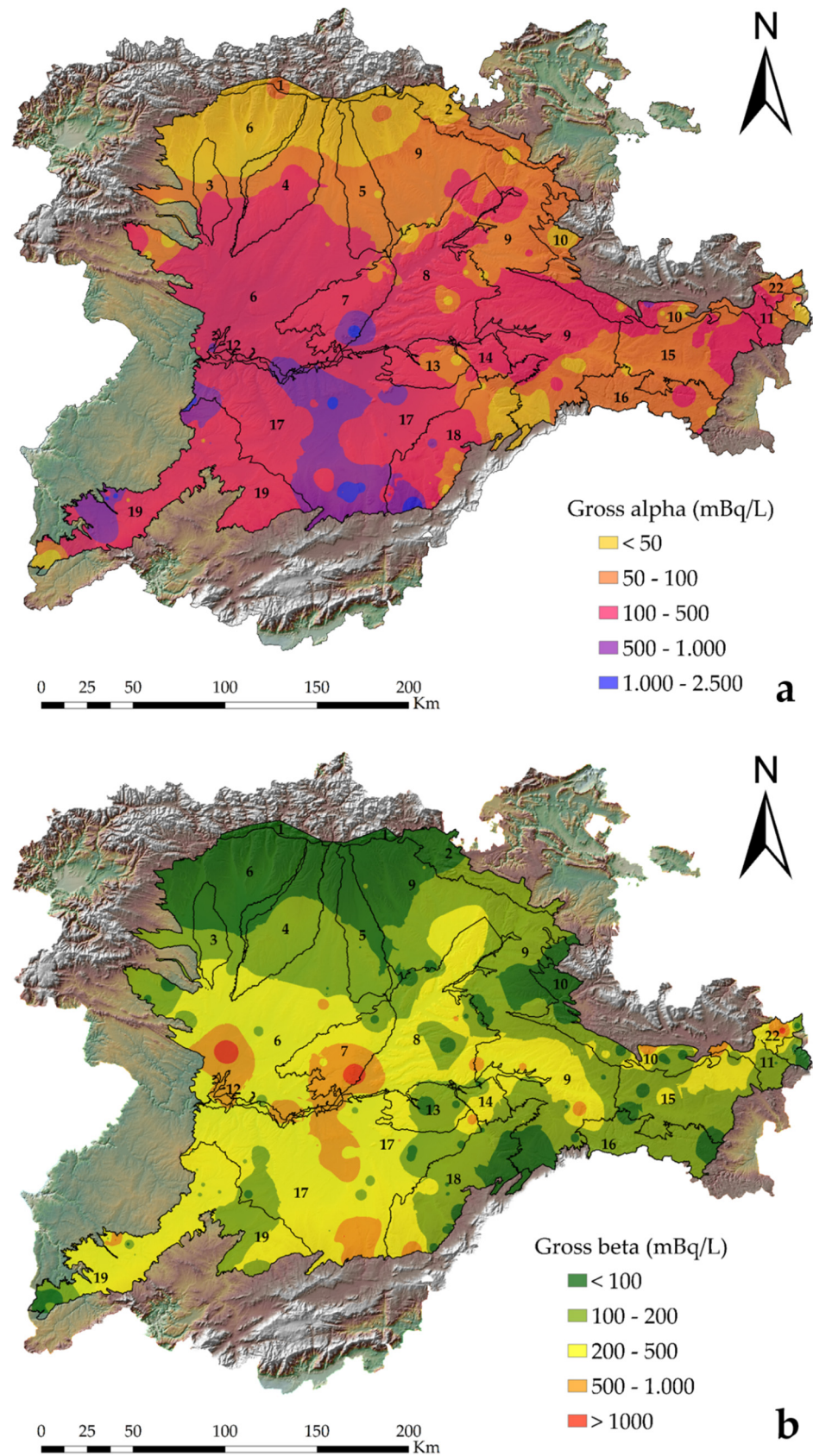


Figure 5. Spatial distribution of the gross alpha activity (a) and gross beta activity (b) screening levels for the hydraulically unconfined aquifer system of the Duero Basin. The hydrogeological unit names corresponding to the numbers illustrated are referred to in Figure 2.

4. Conclusions

As part of more extensive research concerning the groundwater radiological characterisation of CyL, this paper addressed the use of a proper interpolation method, IDW, for elaborating radioactivity prediction maps to provide an overview concerning radioactive spatial distribution in the hydraulically interconnected aquifers of the DHC. The major occurrence of ^{234}U and ^{238}U activity concentrations were found in the southern area of the DB, mainly promoted by the groundwater flux toward the Duero River, leaching the minerals of the detritic materials, which form a moderate to highly productive aquifer system, the composition of which is influenced by the igneous and metamorphosed rocks of the CS. Despite the presence of the radionuclides from the natural U- and Th-decay series in groundwater being controlled by several interconnected hydrogeochemical and physical parameters, such as redox, pH, adsorption/desorption rates, water composition, alpha recoil, etc., and water-rock interaction, the geostatistical analysis performed showed that the radioactivity content in DHC groundwaters is related to the hydrogeological context.

It should be underlined that further hydrogeological evaluation is necessary for a better understanding of the behaviour of radionuclides in groundwaters, which was out of the scope of this study. The prediction maps generated a worthwhile qualitative overview concerning the spatial distribution of radionuclides in the studied area. Maps can contribute towards improving radioactivity quality control planning, and in identifying hazardous-prone areas, in which the consumption of groundwaters may pose a potential risk to human health. According to the current drinking water framework, and given the radionuclide spatial distribution content in the DB, the use of the prediction maps of a_α and a_β may not be suitable as a radioactivity screening strategy for cost-effective management in groundwater quality control.

Author Contributions: Conceptualization, D.B.-A.; methodology D.B.-A., B.Q., A.M.M.-G. and J.C.L.; software, D.B.-A.; validation, D.B.-A., B.Q., A.M.M.-G. and J.C.L.; formal analysis, D.B.-A.; investigation, D.B.-A. and B.Q.; resources, D.B.-A. and B.Q.; data curation, D.B.-A., B.Q. and A.M.M.-G.; writing—original draft preparation, D.B.-A.; writing—review and editing, D.B.-A.; visualization, D.B.-A.; supervision, D.B.-A., A.M.M.-G., B.Q. and J.C.L.; project administration, B.Q.; funding acquisition, B.Q. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors wish to acknowledge the staff of the Dirección General de Salud Pública of Junta de Castilla y León for the planning, sampling and discussion of the results during the course of the project. This work was promoted and funded by the Dirección General de Salud Pública (Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León), in the framework of the research project “Radiological characterisation of groundwater intakes intended for human consumption”.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. De Stefano, L.; Martínez-Santos, P.; Villarroya, F.; Chico, D.; Martínez-Cortina, L. Easier said than done? The establishment of baseline groundwater conditions for the implementation of the water framework directive in Spain. *Water Resour. Manag.* **2013**, *27*, 2691–2707. [[CrossRef](#)]
2. Santos-Francés, F.; Gil-Pacheco, E.; Martínez-Graña, A.; Alonso-Rojo, P.; Ávila-Zarza, C.; García-Sánchez, A. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environ. Pollut.* **2018**, *236*, 1–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Luque-Espinar, J.A.; Pardo-Igúzquiza, E.; Grima-Olmedo, J.; Grima-Olmedo, C. Multiscale analysis of the spatial variability of heavy metals and organic matter in soils and groundwater in Spain. *J. Hydrol.* **2018**, *561*, 348–371. [[CrossRef](#)]
4. Wang, Z.; Su, Q.; Wang, S.; Gao, Z.; Liu, J. Spatial distribution and health risk assessment of dissolved heavy metals in groundwater of eastern China coastal zone. *Environ. Pollut.* **2021**, *290*, 118016. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

5. Santos-Francés, F.; Martínez-Graña, A.; Ávila-Zarza, C.; Criado, M.; Sánchez-Sánchez, Y. Soil quality and evaluation of spatial variability in a semi-arid ecosystem in a region of the southeastern Iberian Peninsula. *Land* **2022**, *11*, 5. [CrossRef]
6. Godoy, J.M.; Godoy, M.L. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. *J. Environ. Radioact.* **2006**, *85*, 71–83. [CrossRef]
7. Labidi, S.; Mahjoubi, H.; Essafi, F.; Ben Salah, R. Natural radioactivity levels in mineral, therapeutic and spring waters in Tunisia. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, *79*, 1196–1202. [CrossRef]
8. Akweetelela, A.; Kgabi, N.; Zivuku, M.; Mashauri, D. Environmental radioactivity of groundwater and sediments in the Kuiseb and Okavango-Omatako basin in Namibia. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* **2020**, *120*, 102911. [CrossRef]
9. Rojas, L.V.; Santos Junior, J.A.; Corcho-Alvarado, J.A.; Amaral, R.S.; Rölin, S.; Milan, M.O.; Herrero, Z.; Francis, K.; Cavalcanti, M.; Santos, J.M.N. Quality and management status of the drinking water supplies in a semiarid region of Northeastern Brazil. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2020**, *55*, 1247–1256. [CrossRef]
10. Pérez-Moreno, S.M.; Guerrero, J.M.; Mosqueda, F.; Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P. Hydrochemical behaviour of long-lived natural radionuclides in Spanish groundwaters. *Catena* **2020**, *191*, 104558. [CrossRef]
11. Shabana, E.I.; Kinsara, A.A. Radioactivity in the groundwater of a high background radiation area. *J. Environ. Radioact.* **2014**, *137*, 181–189. [CrossRef] [PubMed]
12. Sherif, M.I.; Lin, J.; Poghosyan, A.; Abouelmagd, A.; Sultan, M.I.; Sturchio, N.C. Geological and hydrogeochemical controls on radium isotopes in groundwater of the Sinai Peninsula, Egypt. *Sci. Total Environ.* **2018**, *613*, 877–885. [CrossRef]
13. Stackelberg, P.; Szabo, Z.; Jurgens, B.C. Radium mobility and the age of groundwater in public-drinking-water supplies from the Cambrian-Ordovician aquifer system, north-central USA. *Appl. Geochem.* **2018**, *89*, 34–48. [CrossRef]
14. Ulrich, S.; Gillow, J.; Roberts, S.; Byer, G.; Sueker, J.; Farris, K. Hydrogeochemical and mineralogical factors influencing uranium in background area groundwater wells: Grants, New Mexico. *J. Hydrol. Reg. Stud.* **2019**, *26*, 100636. [CrossRef]
15. Ratia, J.M.; Hernando, A.P.; Aguilar, C.; Ballarín, F.B. Role of lithology in the presence of natural radioactivity in drinking water samples from Tarragona province. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 39333–39344. [CrossRef] [PubMed]
16. World Health Organization. *Management of Radioactivity in Drinking Water*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2018.
17. Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 Laying down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption. Available online: <http://data.europa.eu/eli/dir/2013/51/oj> (accessed on 11 February 2022).
18. RD 314/2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1789/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales, naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial Estado* **2016**, *183*, 53106–53126.
19. Paul, R.; Brindha, K.; Gowrisankar, G.; Tan, M.L.; Singh, M.K. Identification of hydrogeochemical processes controlling groundwater quality in Tripura, Northeast India using evaluation indices, GIS, and multivariate statistical methods. *Environ. Earth Sci.* **2019**, *78*, 470. [CrossRef]
20. Panneerselvam, B.; Paramasivam, S.K.; Karuppanan, S.; Ravichandran, N.; Selvaraj, P. A GIS-based evaluation of hydrochemical characterisation of groundwater in hard rock region, South Tamil Nadu, India. *Arab. J. Geosci.* **2020**, *13*, 837. [CrossRef]
21. Keshavarzi, A.; Tuffour, H.O.; Brevik, E.C.; Ertunc, G. Spatial variability of soil mineral fractions and bulk density in Northern Ireland: Assessing the influence of topography using different interpolation methods and fractal analysis. *Catena* **2021**, *207*, 105646. [CrossRef]
22. Asikainen, M.; Kahlos, H. Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, *43*, 1681–1686. [CrossRef]
23. Banks, D.; Royset, O.; Strand, T.; Skarphagen, H. Radioelement (U, Th, Rn) concentrations in Norwegian bedrock groundwaters. *Environ. Geol.* **1995**, *25*, 165–180. [CrossRef]
24. Siegel, M.D.; Bryan, C.R. Radioactivity, Geochemistry, and Health. In *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed.; Henrich, D.H., Turekian, K.T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; Volume 11, pp. 191–256. [CrossRef]
25. Szabo, Z.; Stackelberg, P.E.; Cravotta III, C.A. Occurrence and geochemistry of lead-210 and polonium-210 radionuclides in public-drinking-water supplies from principal aquifers of the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 7236–7249. [CrossRef] [PubMed]
26. Hu, K.; Huang, Y.; Li, H.; Baoguo, L.; Chen, D.; White, R.E. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. *Environ. Int.* **2005**, *31*, 896–903. [CrossRef] [PubMed]
27. Skeppström, K.; Olofsson, B. A prediction method for radon in groundwater using GIS and multivariate statistics. *Sci. Total Environ.* **2006**, *367*, 666–680. [CrossRef] [PubMed]
28. Valencia-Ortiz, J.A.; Martínez-Graña, A.M. A neural network model applied to landslide susceptibility analysis. *Geomat. Nat. Hazards Risk* **2018**, *9*, 1106–1128. [CrossRef]
29. Gong, G.; Mattevada, S.; O'Bryant, S.E. Comparison of the accuracy of Kriging and IDW interpolations in estimating groundwater arsenic concentrations in Texas. *Environ. Res.* **2014**, *130*, 59–69. [CrossRef] [PubMed]
30. Kumar, S.; Sangeetha, B. Assessment of groundwater quality in Madurai city by using geospatial techniques. *Groundw. Sustain. Dev.* **2020**, *10*, 100297. [CrossRef]

31. Zhu, H.C.; Charlet, J.M.; Poffijn, A. Radon risk mapping in southern Belgium: An application of geostatistical and GIS techniques. *Sci. Total Environ.* **2001**, *272*, 203–210. [CrossRef]
32. Kobya, Y.; Taşkin, H.; Yeşilkanat, C.M.; Çevik, U.; Karahan, G.; Çakir, B. Radioactivity survey and risk assessment study for drinking water in the Artvin province, Turkey. *Water Air Soil Pollut.* **2015**, *226*, 49. [CrossRef]
33. Junta de Castilla y León. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000*; SIEMCALSA: Valladolid, Spain, 1997.
34. IGME. *Mapa Geológico de la Península Ibérica, Baleares y Canarias a Escala 1:1.000.000*; IGME: Madrid, Spain, 1995.
35. Del Pozo Gómez, M. *Mapa Litoestratigráfico, de Permeabilidad e Hidrogeológico βde España Continuo Digital a Escala 1:200.000. Convenio de Colaboración Entre el Ministerio de Medio Ambiente y el Instituto Geológico y Minero de España para la Realización de Trabajos Técnicos en Relación con la Aplicación de la Directiva Marco del Agua en Materia de Agua Subterránea*; IGME: Madrid, Spain, 2009.
36. Borrego-Alonso, D.; Quintana, B.; Lozano, J.C. Revisiting methods for the naturally-occurring radioactivity assessment in drinking waters. *Appl. Radiat. Isot.* **2022**. submitted.
37. García-Talavera, M.; Neder, H.; Daza, M.J.; Quintana, B. Towards a proper modelling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Appl. Radiat. Isot.* **2000**, *52*, 777–783. [CrossRef]
38. Daza, M.J.; Quintana, B.; García-Talavera, M.; Fernández, F. Efficiency calibration of an HPGe detector in the 46.54–2000 keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2001**, *470*, 520–532. [CrossRef]
39. Quintana, B.; Pedrosa, M.C.; Vázquez-Canelas, L.; Santamaría, R.; Sanjuán, M.A.; Puertas, F. A method for the complete analysis of NORM building materials by y-ray spectrometry using HPGe detectors. *Appl. Radiat. Isot.* **2018**, *134*, 470–476. [CrossRef] [PubMed]
40. Quintana, B.; Fernández, F. Gamma-ray spectral analysis with the COSPAJ continuum fitting routine. *Appl. Radiat. Isot.* **1998**, *49*, 9–11. [CrossRef]
41. LNHB. Nucléide-Lara, Library for Gamma and Alpha Emissions. 2020. Available online: <http://www.nucleide.org/Laraweb/> (accessed on 11 February 2022).
42. Hallstadius, L. A method for the electrodeposition of actinides. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1984**, *223*, 266–267. [CrossRef]
43. Horwitz, E.P.; Dietz, M.L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A.M.; Graczyk, D. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *266*, 25–37. [CrossRef]
44. Flynn, W.W. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Anal. Chim. Acta* **1968**, *43*, 221–227. [CrossRef]
45. Fernández, P.L.; Gómez, J.; Ródenas, C. Evaluation of uncertainty and detection limits in ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po measurement in water by alpha spectrometry using ²¹⁰Po spontaneous deposition onto silver disk. *Appl. Radiat. Isot.* **2012**, *70*, 758–764. [CrossRef]
46. World Organization of Health. *Guidelines for Drinking Water Quality: 4th ed Incorporating the First Addendum*; World Organization of Health: Geneva, Switzerland, 2017.
47. ESRI. *Creating, Editing and Managing Geodatabases for ArcGis Desktop*; Virtual Campus, ESRI Educational Service, Environmental Systems Research Institute, Inc.: Redlands, CA, USA, 2014.
48. Li, J.; Heap, A.D. A review of comparative studies of spatial interpolation methods in environmental sciences: Performances and impact factors. *Ecol. Inform.* **2011**, *6*, 228–241. [CrossRef]
49. Osmond, J.K.; Cowart, J.B. U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*; Cook, P.G., Herczeg, A.L., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 2000; pp. 145–173. [CrossRef]
50. Giménez-Forcada, E.; Smedley, P.L. Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain. *Environ. Geochem. Health* **2014**, *36*, 1029–1047. [CrossRef]
51. Sturchio, N.C.; Banner, J.L.; Binz, C.M.; Heraty, L.B.; Musgrove, M. Radium geochemistry of groundwaters in Palaeozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 109–122. [CrossRef]
52. Vengosh, A.; Coyte, R.M.; Podgorski, J.; Johnson, T.M. A critical review on the occurrence and distribution of the uranium- and thorium-decay nuclides and their effects on the quality of groundwater. *Sci. Total Environ.* **2022**, *808*, 151914. [CrossRef] [PubMed]
53. Jurgens, B.C.; Parkhurst, D.L.; Belitz, K. Assessing the lead solubility potential of untreated groundwater of the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 3095–3103. [CrossRef] [PubMed]